



INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y  
TECNOLÓGICA A.C.

**Caracterización térmica y microestructural de las  
aleaciones  $\text{Ni}_{2-x}\text{MnSnFe}_x$  y  $\text{Ni}_{2-x}\text{MnSnCo}_x$**

Tesis que presenta

**Gabriela Sarahí García Briones**

Para obtener el grado de

**Maestra en Ciencias**

en la opción de

**Nanociencias y Materiales**

**Director de tesis:**

**Dr. Horacio Flores Zúñiga**

San Luis Potosí, S.L.P., Diciembre del 2013



## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis titulada “**Caracterización térmica y microestructural de las aleaciones  $\text{Ni}_{2-x}\text{MnSnFe}_x$  y  $\text{Ni}_{2-x}\text{MnSnCo}_x$** ” y presentada para obtener el Grado de Maestro(a) en Ciencias Aplicadas en la opción de Nanociencias y Materiales, fue elaborada por Gabriela Sarahí García Briones y aprobada el — de noviembre del 2013 por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

---

Dr. Horacio Flores Zúñiga

(Director/Codirectores de la tesis)

---

Dr. José Luis Sánchez Llamazares

(Miembro del Comité Tutorial)

---

Dr. Jorge García Rocha

(Miembro del Comité Tutorial)

---

Dr. David Ríos Jara

(Miembro del Comité Tutorial)

---

Dr. Daniel Soto Parra

(Miembro del Comité Tutorial)



## **Créditos Institucionales**

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Tratamientos Térmicos de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Horacio Flores Zúñiga.

Durante la realización de este trabajo, la autora recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. de registro: 423797) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



# Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

## Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 007 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 18 días del mes de diciembre del año 2013, se reunió a las 17:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

<b>Dr. José Luis Sánchez Llamazares</b>	<b>Presidente</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Jorge García Rocha</b>	<b>Secretario</b>	<b>UASLP</b>
<b>Dr. Horacio Flores Zuñiga</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**MAESTRA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

sustentó la C.

**Gabriela Sarahí García Briones**

sobre la Tesis intitulada:

*Caracterización térmica y microestructural de las aleaciones Ni<sub>2-x</sub>MnSnF<sub>x</sub> y Ni<sub>2-x</sub>MnSnCo<sub>x</sub>*

que se desarrolló bajo la dirección de

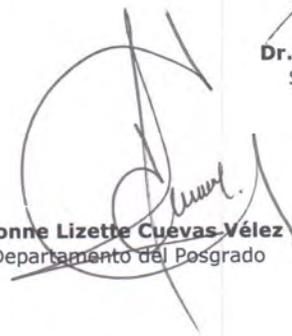
**Dr. Horacio Flores Zuñiga**

El Jurado, después de deliberar, determinó

**APROBARLA**

Dándose por terminado el acto a las 18:00 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 18 días del mes de diciembre de 2013.

  
**Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez**  
Jefa del Departamento del Posgrado

  
**Dr. Mañcial Bonilla Marín**  
Secretario Académico



## Agradecimientos

Al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C. (IPICYT) y Laboratorio Nacional de Investigación en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) por las facilidades prestadas en instalaciones e infraestructura para el desarrollo de esta investigación.

A CONACYT por la beca No. 58596 otorgada para mi formación de maestra.

Al Dr. Horacio Flores Zúñiga por la dirección de la tesis, el apoyo incondicional –a nivel personal y profesional– durante el desarrollo de la misma y sobre todo, por su infinita paciencia frente a mis tropiezos y fallos.

A las técnico de LINAN: M. en C. Ana Iris Peña Maldonado y M. en C. Beatriz Adriana Rivera Escoto. En este mismo tenor, al Dr. Roberto San Juan Farfán por su cálida amistad y por haber fungido de técnico –sin obligación– en varias sesiones de SEM.

A los doctores Braulio Gutiérrez Medina y Vicente Rodríguez González por las facilidades otorgadas, en su momento, para hacer frente a mis compromisos personales y académicos al mismo tiempo.

Al los doctores Jorge García Rocha, Daniel Soto Parra y José Luis Sánchez Llamazares, miembros del comité tutorial, por las correcciones hechas a la tesis y sus valiosos consejos.

A la M.C. Estrella González por su apoyo en el uso del microscopio óptico para caracterizar la serie con Co y a la UASLP por el préstamo de la infraestructura. Al Dr. Jorge García Rocha y al laboratorio de Rayos X del Instituto de Metalurgia por el apoyo prestado para caracterizar aleaciones con Fe.

Al Dr. Francisco Alvarado por permitirme el uso del microscopio óptico de la Universidad Autónoma de Zacatecas para caracterizar la serie con Fe.

A la familia, pero sobre todo a mi mami, por su apoyo incondicional, sus noches de desvelo, su amor y sobre todo, por impulsarme a seguir siempre adelante a pesar de las circunstancias adversas.

A los amigos: Kytian, Pablo, PepeTony, Pau, Saraí, Lety, PedroP, que fueron consuelo para mi en los momentos difíciles y complicidad y alegría en los momentos felices; en especial a Cris, por haberme ofrecido su ayuda desinteresada a lo largo de la maestría y por haberme distinguido con su amistad.

Así mismo, a todas las personas que se preocuparon por mi y que de una u otra forma estuvieron presentes compartiendo momentos gratos conmigo: Lino, Arciniega, Nancy, Alma Rosa, Andrés.

Y por último, pero no menos importante, al hombre que es mi pareja. Por haber sufrido y peleado a mi lado; por haberme cuidado en la enfermedad con una devoción incondicional. Por haberme dado alas cuando pensé que ya no podía volar, por haberle dado un nuevo sentido a mi vida y sobre todo, por haberme querido a pesar de mi defectuosísima personalidad, a lo largo de todo este tiempo.

# Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Agradecimientos	v
Lista de tablas	ix
Lista de figuras	x
Resumen	xiii
Abstract	xiv
<b>Capítulo I: Antecedentes.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Aleaciones con memoria de forma .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 La transformación martensítica .....</b>	<b>1</b>
1.2.1 Perspectiva microscópica .....	1
1.2.2 Temperaturas de transformación .....	5
1.2.3 Termodinámica de la transformación martensítica .....	6
<b>1.3 Propiedades de las aleaciones con memoria de forma .....</b>	<b>6</b>
1.3.1 Efecto Memoria de Forma Simple.....	6
1.3.2 Efecto Memoria de Forma Doble .....	7
1.3.3 Efecto Superelástico.....	9
1.3.4 Efecto Memoria de forma magnético .....	9
1.3.5 Efecto magnetocalórico (EMC).....	11
1.3.6 Efecto Elastocalórico .....	11
<b>1.4 Aleaciones tipo Heusler.....</b>	<b>12</b>
<b>1.5 Antecedentes de Ni-Mn-X .....</b>	<b>13</b>
<b>Capítulo II: Desarrollo experimental .....</b>	<b>16</b>
<b>2.1 Síntesis de las aleaciones .....</b>	<b>16</b>
2.1.1 Fundición en horno de arco eléctrico .....	17
2.1.2 Tratamiento térmico .....	18
2.1.3 Encapsulado para microanálisis .....	18
2.1.4 Microlijado .....	18

<b>2.2 Caracterización de las aleaciones .....</b>	<b>19</b>
2.2.1 Calorimetría diferencial de barrido .....	19
2.2.2 Difracción de Rayos X.....	20
2.2.3 Microscopía óptica .....	22
2.2.4 Microscopía electrónica de barrido .....	22
2.2.5 Análisis químico elemental .....	23
2.2.6 Microdureza .....	24
2.2.7 Magnetometría .....	26
<b>Capítulo III: Resultados .....</b>	<b>28</b>
<b>3.1 Ni-Mn-Sn-Fe.....</b>	<b>28</b>
3.1.1 Calorimetría Diferencial de Barrido .....	28
3.1.2 Difracción de Rayos X.....	32
3.1.3 Microscopía electrónica de barrido .....	36
3.1.4 Microscopía óptica .....	36
3.1.5 Microdureza .....	41
3.1.6 Magnetometría .....	43
<b>3.2 Ni-Mn-Sn-Co .....</b>	<b>46</b>
3.2.1 Calorimetría Diferencial de Barrido .....	46
<b>3.2.2 Difracción de Rayos X.....</b>	<b>49</b>
3.2.3 Microscopía electrónica de barrido .....	52
3.2.4 Microscopía óptica .....	53
3.2.5 Microdureza .....	56
3.2.6 Magnetometría .....	58
<b>Capítulo IV: Conclusiones .....</b>	<b>60</b>
<b>Perspectivas .....</b>	<b>62</b>
<b>Capítulo V: Referencias.....</b>	<b>63</b>

## Lista de tablas

### Capítulo II Desarrollo experimental

2.1	Composición química de las aleaciones Ni-Mn-Sn-Fe	16
2.2	Fragmento de tabla comparativa de durezas [37].	26

### Capítulo III Resultados

3.1	Resultados de DSC para el sistema $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_x$	29
3.2	Resultados de DSC para los cambios de entropía y entalpía	30
3.3	Parámetros de celda obtenidos para $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_x$ (% at.)	35
3.4	Composición química (% at. Fe)	36
3.5	Microdureza Vickers para el sistema Ni-Mn-Sn-Fe	42
3.6	Resultados de DSC para el sistema $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Co}_x$	47
3.7	Parámetros de red obtenidos para $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Co}_x$	52
3.8	Composición química (% at. Co)	52
3.9	Microdureza Vickers para el sistema Ni-Mn-Sn-Co	57

## Lista de figuras

### Capítulo I Antecedentes

1.1	Proceso de la transformación estructural entre la fase austenítica a) y la fase martensítica d) mediante interfases que muestran los pequeños desplazamientos de cada capa de átomos b) y c); (en amarillo el plano de hábito) [8].	2
1.2	Esquema que muestra los mecanismos de acomodación; a) por deslizamiento, b) por maclado [10].	3
1.3	Vista esquemática de la frontera de macla [11]	3
1.4	En la martensita, las fronteras de macla pueden moverse fácilmente ante la aplicación de un esfuerzo cortante [11]	4
1.5	Representación de las temperaturas de transformación en una gráfica de fracción de fase transformada en función de la temperatura.	5
1.6	Energía libre de las fases austenita y martensita en función de la temperatura.	6
1.7	Esquema del efecto de memoria de forma simple.	7
1.8	Efecto memoria de forma doble [10].	8
1.9	(a) Efecto superelástico y (b) Diagrama esfuerzo contra temperatura [11].	9
1.10	Representación de una reorientación de variantes de martensita termoelástica al aplicar un campo magnético (H) [10].	10
1.11	Estructuras $L2_1$ y $C1_b$ adoptadas por las aleaciones half y full-Heusler tipo [28].	12
1.12	Termogramas del sistema Ni-Mn-Sn al reducir la cantidad de Sn [32].	13
1.13	(a) Variación de $M_s$ , $M_f$ , $A_s$ y $A_f$ en función de % at. de Fe. (b) Comportamiento de $\Delta H$ y $\Delta S$ durante la transformación de fase [38].	14
1.14	(a) Temperaturas de transformación vs contenido de cobalto para la aleación $Ni_{50-x}Co_xMn_{39}Sn_{11}$ , y (c) cambio de entropía $\Delta S$ en función del % at. de Co [36].	15

### Capítulo II Desarrollo experimental

2.1	Horno de arco eléctrico.	17
2.2	Encapsulamiento para el microanálisis.	18

2.3	Dispositivo DSC TA 200 utilizado en la caracterización de la aleación.	19
2.4	Calorimetría donde se muestran las entalpías y las temperaturas características.	20
2.5	Difractograma de polvos Bruker AXS D8 Advance.	20
2.6	Difracción de planos cristalinos.	21
2.7	Microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 200.	22
2.8	Esquema del proceso de emisión de Rayos X y producción de un electrón Auger.	23
2.9	Imagen del microdurómetro Shimadzu HMV-2 series.	24
2.10	Impronta piramidal de dureza Vickers.	25
2.11	Sistema de medición de propiedades físicas (PPMS)	26

### Capítulo III Resultados

3.1	Resultados de DSC para el sistema $Ni_{50-x}Mn_{40}Sn_{10}Co_x$ ( $x=0, 2, 4, 6$ y $8$ ).	28
3.2	Temperaturas de transformación en función del % at de Fe	29
3.3	Entropía en función del % at Fe	31
3.4	Entalpía en función del % at Fe	31
3.5	Difractograma para la aleación $Ni_{50}Mn_{40}Sn_{10}$	32
3.6	Difractograma para la aleación $Ni_{48}Mn_{40}Sn_{10}Fe_2$	33
3.7	Difractograma para la aleación $Ni_{46}Mn_{40}Sn_{10}Fe_4$	33
3.8	Difractograma para la aleación $Ni_{44}Mn_{40}Sn_{10}Fe_6$	34
3.9	Difractograma para la aleación $Ni_{42}Mn_{40}Sn_{10}Fe_8$	35
3.10	Imágenes de microscopía óptica para la aleación $Ni_{50}Mn_{40}Sn_{10}$ ; los aumentos son a) 200X, b) y c) 500X.	37
3.11	Microestructuras de la aleación $Ni_{48}Mn_{40}Sn_{10}Fe_2$ . La magnificación de (a) corresponde a 200X y la de (b) a 500X.	38
3.12	Micrografías de la aleación $Ni_{46}Mn_{40}Sn_{10}Fe_4$ . La magnificación para ambas fue de 200X.	39
3.13	Microestructura de la aleación $Ni_{44}Mn_{40}Sn_{10}Fe_6$ . Las micrografías se tomaron con las siguientes magnificaciones: a) 200X, b) y c) 500X.	40
3.14	Imágenes de microscopía óptica para la aleación $Ni_{42}Mn_{40}Sn_{10}Fe_8$ . Los aumentos corresponden a 200X para (a) y 500X para (b).	41
3.15	Dureza Vickers en función de la concentración de Fe	42
3.16	Curvas de DSC para el sistema $Ni_{50-x}Mn_{40}Sn_{10}Co_x$ ( $x=0, 2, 4, 6$ y $8$ ).	46
3.17	Temperaturas de transformación en función del % at de Co	47

3.18	Entropía en función del % at Co	48
3.19	Entalpía en función del % at Co	49
3.20	Difractograma para la aleación $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Co}_2$	50
3.21	Difractograma para la aleación $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Co}_4$	50
3.22	Difractograma para la aleación $\text{Ni}_{44}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Co}_6$	50
3.23	Difractograma para la aleación $\text{Ni}_{42}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Co}_8$	51
3.24	Imágenes de microscopía óptica para la aleación $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Co}_2$ .	53
3.25	Microestructuras de la aleación $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Co}_4$	54
3.26	Micrografías de la aleación $\text{Ni}_{44}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Co}_6$	55
3.27	Micrografía de la aleación $\text{Ni}_{42}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Co}_8$	56
3.28	Dureza Vickers en función de la concentración de Co	57

## Resumen

### **Caracterización térmica y microestructural de las aleaciones $\text{Ni}_{2-x}\text{MnSnFe}_x$ y $\text{Ni}_{2-x}\text{MnSnCo}_x$**

Palabras clave: Transformación martensítica, Ni-Mn-Sn-Fe, Ni-Mn-Sn-Co, Aleaciones con memoria de forma, Microscopía óptica.

Se estudió el efecto de la adición de Fe y Co en la aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$  tipo bulk; la sustitución se llevó a cabo removiendo níquel y añadiendo Fe o Co en porcentajes atómicos de 2, 4, 6 y 8%, además de estudiar el comportamiento de la aleación ternaria. Para la caracterización térmica y estructural se utilizaron las técnicas de Calorimetría diferencial de barrido, Difracción de rayos X, Microscopía electrónica de barrido y microscopía óptica, espectroscopía por dispersión de energía (EDS), pruebas de dureza y magnetometría vibracional.

La adición del cuarto elemento induce una disminución en las temperaturas de transformación; en el caso de Fe, también decrecen los valores de la entalpía y la entropía, mientras que para Co no existe una tendencia. La estructura cristalina estable que se encontró a temperatura ambiente para los porcentajes de 2, 4 y 6% at de Fe, corresponde a una martensita modulada tipo 14M, al igual que para la aleación ternaria; para 8% la estructura es cúbica tipo  $L2_1$ . Para todos los porcentajes de Co se determinó una estructura martensítica tipo 10M. La dureza mostrada por las aleaciones adicionadas con Fe fue menor a la exhibida por aquellas que tenían Co; los valores de dureza se registraron en un intervalo de 350 a 375 HV, en el primer caso y entre 530-550 HV, en el segundo. La aleación con 8% at de Fe muestra una magnetización mayor a la encontrada para 8% at de Co; las gráficas de magnetización a 5mT en función de la temperatura y las gráficas de DSC para ambas aleaciones, exhiben una concordancia razonablemente buena entre sí, corroborando las temperaturas de transformación obtenidas en ambos casos.

## Abstract

### Microstructural and thermal characterization in Fe and Co doping Ni-Mn-Sn alloy

Key words: Martensitic transformation, Ni-Mn-Sn-Fe, Ni-Mn-Sn-Co, Shape memory alloys, Optical microscopy.

The effect of Fe and Co addition in the bulk alloy  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$  was studied; the substitution was carried out by removing nickel and adding Fe or Co in atomic percentages of 2, 4, 6 and 8%; also studying the behavior of the ternary alloy. For thermal and structural characterization, techniques of differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction, scanning electron microscopy and optical microscopy, energy dispersive spectroscopy (EDS), hardness testing and vibrational magnetometry were used.

Fourth element addition induces a reduction at transformation temperatures; in the case of Fe, also decrease the values of enthalpy and entropy, whereas for Co there's no a tendency. The stable crystal structure obtained, at room temperature for rates of 2, 4 and 6 at% of Fe, was a 14M modulated martensite, like for the ternary alloy. For 8%,  $L2_1$  cubic structure was found. For all Co percentages, a martensitic structure 10M type was determined. The hardness exhibited by the alloys added with Fe was lower than those that were exhibited by Co; the hardness values were recorded in the range of 350-375 HV, in the first case, and between 530-550 HV, in the second.

Alloy with 8 at% Fe shows greater magnetisation than that found for 8 at% Co. Magnetisation graphs at 5 mT and DSC charts for both alloys, exhibit a reasonably good agreement with each other, corroborating the transformation temperatures obtained in both cases.

# Capítulo I: Antecedentes

## 1.1 Aleaciones con memoria de forma

Las aleaciones con memoria de forma pertenecen al grupo de los denominados “materiales inteligentes”, término que define a los materiales capaces de responder a cambios externos mediante variaciones reversibles y controladas de algunas de sus propiedades físicas. En el caso de estas aleaciones, también denominadas SMA (Shape Memory Alloys), la aplicación de una tensión mecánica dará como resultado una deformación aparentemente plástica que, no obstante, desaparecerá al calentar el material haciendo que este recobre su forma original.

El origen del efecto memoria de forma estriba en una transformación de fase estructural denominada transformación martensítica termoelástica, la cual es reversible y se produce entre dos fases sólidas; entre otros efectos que genera esta transformación pueden mencionarse la superelasticidad, la magnetostricción, el efecto elastocalórico y, en las aleaciones ferromagnéticas, el efecto magnetocalórico [1].

## 1.2 La transformación martensítica

### 1.2.1 Perspectiva microscópica

Las transformaciones de fase en los sólidos pueden ser de dos tipos: difusivas y de desplazamiento o displaciva (adifusivas) [2].

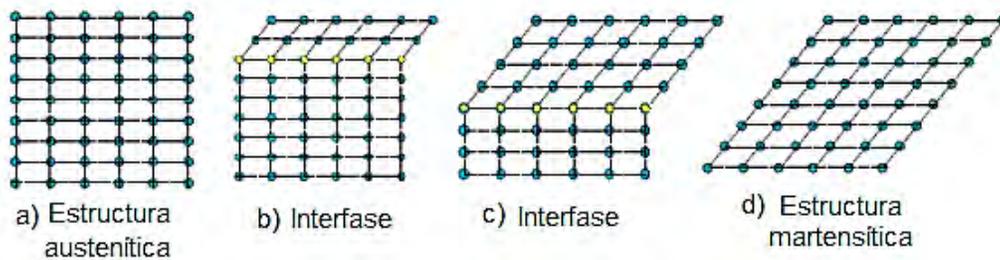
- ❖ Las transformaciones difusivas son aquellas en las que los átomos se mueven de manera aleatoria distancias relativamente grandes; esta transición depende del tiempo y su composición química final es diferente a la composición de la matriz. En general ésta tiende a formar las fases de equilibrio descritas en los diagramas de fases.
- ❖ En las transformaciones displacivas, la nueva fase se forma a partir de pequeños desplazamientos atómicos coordinados (inferiores a las distancias interatómicas) [3] y, ya que no existe difusión, el proceso puede darse a baja temperatura e independientemente del tiempo [4]. Otra consecuencia del carácter displacivo es

que el orden atómico y la composición química de la fase transformada es igual al de la fase matriz [5].

La transformación martensítica corresponde a este segundo tipo y es de primer orden ya que en el proceso se absorbe o libera calor debido a un cambio en la entalpía, existe una histéresis asociada a la transformación y además, un intervalo de temperaturas en el que coexisten ambas fases, la de baja (martensita) y la de alta (austenita) temperatura [6].

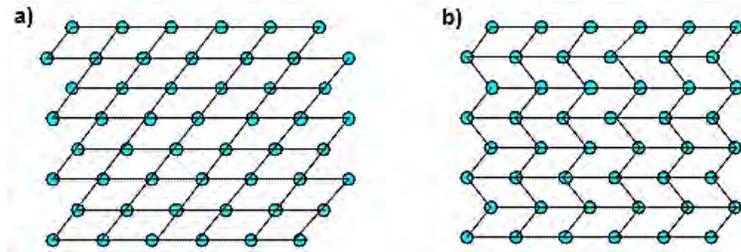
Debido a que en esta transformación los desplazamientos atómicos son tan pequeños, las intercaras entre austenita y martensita son coherentes y están formadas por “planos de hábito”, es decir, planos invariantes que macroscópicamente no experimentan distorsión o rotación durante la transformación [7].

Cristalográficamente, la transformación ocurre en dos etapas. La primera de éstas se observa en la figura 1.1 (esquema en dos dimensiones) y consiste en una deformación homogénea de la red cristalina debida a un movimiento atómico de corte; esta deformación permite obtener una estructura totalmente martensítica a partir de una estructura puramente austenítica.



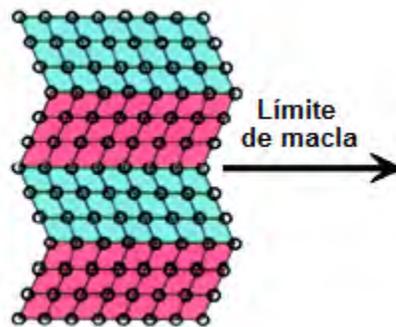
**Figura 1.1** Proceso de la transformación estructural entre la fase austenítica a) y la fase martensítica d) mediante interfases que muestran los pequeños desplazamientos de cada capa de átomos b) y c); (en amarillo el plano de hábito) [8].

La segunda etapa consiste en un proceso de acomodación, sin deformación, que se puede llevar a cabo de dos maneras diferentes, por deslizamiento o por maclado [9], siendo esta última la más común. Esta alteración es necesaria debido a que la estructura martensítica, obtenida de la deformación de la red, es de diferente forma y/o volumen que la austenita y además, deben reducirse las energías elásticas y superficiales que también se produjeron durante la transformación. En la figura 1.2 pueden observarse ambos procesos de acomodación para dos dimensiones; en cualquiera de los dos casos, cada celda individual tiene la nueva estructura martensítica pero la forma en conjunto es la de la austenita original.



**Figura 1.2** Esquema que muestra los mecanismos de acomodación; a) por deslizamiento, b) por maclado [10].

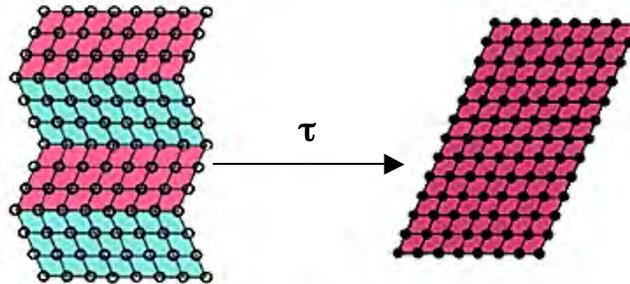
El deslizamiento es un proceso irreversible ya que existe un rompimiento en los enlaces atómicos, mientras que en el maclado permanecen intactos y aunque éste no puede acomodar cambios de volumen, sí puede acomodar cambios de forma de manera reversible. Tratándose del efecto memoria de forma, el proceso de maclado juega un papel preponderante [9]. Como se aprecia en la figura 1.3, el límite de macla es un plano especular, lo que significa que si nos situamos en él y observamos las diferentes direcciones, los átomos situados en ese límite ven el mismo número y tipo de enlaces en ambos sentidos; una característica de estas fronteras es que contienen una energía muy baja y son bastante móviles, por lo que la estabilidad de la fase martensítica no se ve afectada por el número o localización de éstas.



**Figura 1.3** Vista esquemática del límite de macla [11].

Otro aspecto importante del maclado es que al no sufrir una ruptura de los enlaces atómicos es posible volver a inducir un cambio de forma mediante un esfuerzo externo. Retomando la figura 1.2 (b), si se aplica un esfuerzo externo a la estructura, las fronteras de macla se desplazarán fácilmente acomodándose mejor al esfuerzo aplicado; un ejemplo se muestra en la figura 1.4. El resultado de desplazar un límite de macla es

convertir una orientación o variante en otra que esté favorablemente orientada al esfuerzo aplicado. El proceso de condensar muchas variantes de maclado en una única variante favorable se denomina demaclado.



*Figura 1.4 En la martensita, las fronteras de macla pueden moverse fácilmente ante la aplicación de un esfuerzo cortante [11].*

El origen de la estructura cristalográfica obtenida en la transformación martensítica de las SMA, ha sido muy estudiada desde la perspectiva del comportamiento dinámico de la red cristalina [12]. Si la variación entre las redes cristalinas de las fases austenítica y martensítica es mínima y la acomodación de la nueva fase no produce deformaciones irreversibles, se puede considerar completamente reversible. Como ya se ha señalado, la acomodación por maclado es la idónea ya que puede facilitar el acomodo de las deformaciones propias de la transformación si los módulos elásticos de las fases son pequeños y su límite elástico es elevado.

Bajo estas condiciones, la estructura de la fase austenítica puede ser recuperada tras pasar a la fase martensítica mediante la transformación inversa. A esta forma de transformación se le denomina transformación martensítica termoelástica, y es la que se da en las aleaciones con memoria de forma [13].

El hecho de que sea “termoelástica” implica que la deformación que produce la transformación es absorbida elásticamente por la matriz que rodea a la martensita de forma que existe un “equilibrio termoelástico” entre una energía de origen químico y una de origen elástico que controla el avance de la transformación.

Si este equilibrio fuera total, la transformación martensítica sería ideal, y por tanto, la histéresis tendería a cero; sin embargo, y como ocurre en todos los procesos reales, esto no es así ya que existen elementos disipadores que provocan irreversibilidad. Por ello, se

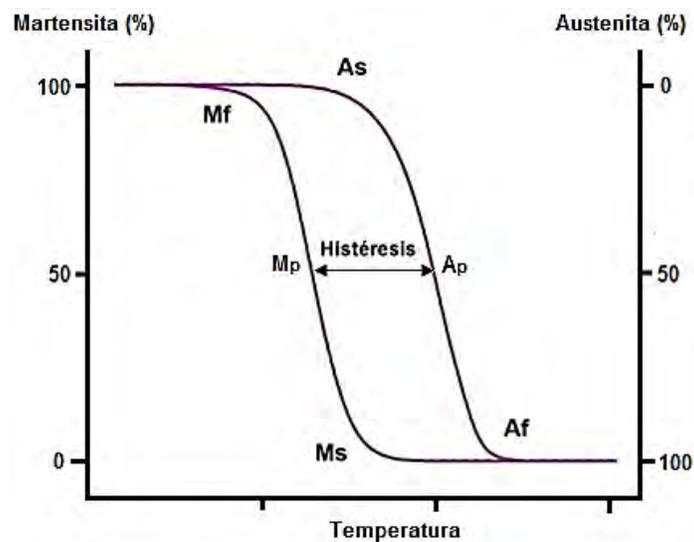
considera que una transformación es termoelástica mientras más pequeño sea el valor de la histéresis.

## 1.2.2 Temperaturas de transformación

Para comprender estos cambios, es necesario definir las temperaturas características o de transformación [14], las cuales son fundamentales para caracterizar una SMA (figura 1.5) y que se definen de la siguiente manera:

- $M_s$  (martensite start): temperatura de inicio de la transición directa (durante el enfriamiento); la cantidad de austenita es del 90%.
- $M_f$  (martensite finish): temperatura de fin de la transición directa (durante el enfriamiento); la austenita es equivalente a 10%.
- $A_s$  (austenite start): temperatura de inicio de la transición inversa (durante el calentamiento); el contenido de martensita es del 90%.
- $A_f$  (austenite finish): temperatura de fin de la transición inversa (durante el calentamiento); la martensita contenida es 10%.

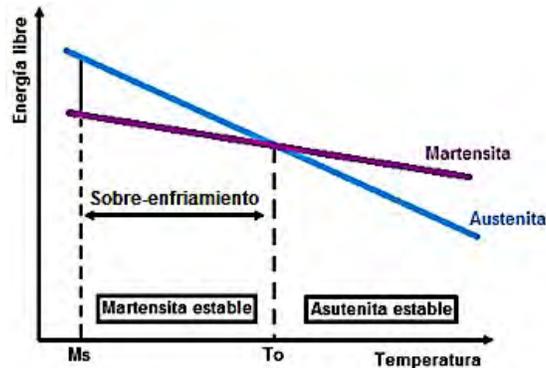
Para simplificar se suele tomar la temperatura del pico de transformación ( $M_p$ ,  $A_p$ ), que se define para ambas transiciones, como la temperatura donde el 50% del material ya ha transformado. El valor de la histéresis depende de la aleación, pero son típicos los valores entre 10° y 30°C (para aleaciones termoelásticas) y de 100°C o más para las tipo Burst.



*Figura 1.5 Representación de las temperaturas de transformación en una gráfica de fracción de fase transformada en función de la temperatura.*

### 1.2.3 Termodinámica de la transformación martensítica

Idealmente, la transformación tendría lugar a la temperatura  $T_0$  que es donde las  $\Delta G$  de ambas fases son iguales; no obstante, en la realidad la transformación no comienza en  $T_0$  sino hasta  $M_s < T_0$  y se extiende un cierto intervalo de temperaturas, tal y como se observa en la figura 1.6.



*Figura 1.6 Energía libre de las fases austenita y martensita en función de la temperatura.*

La causa de esta diferencia es que el sistema necesita de un sobre-enfriamiento para compensar las energías de origen no químico; en otras palabras, existe una barrera que se opone a la nucleación de la martensita, por lo que es necesario almacenar la energía suficiente para iniciarla ya que se requiere energía para producir las interfases. La energía de deformación elástica entre la fase matriz y la martensita que se almacena durante la transformación, es una contribución esencial al término no-químico, aunque también debe considerarse un término disipativo, es decir, irreversible y puesto de manifiesto experimentalmente por la existencia de la histéresis. El término elástico proviene de la acomodación de los cambios de forma y volumen asociados a la transformación. El término disipativo incluye, por ejemplo, las energías de fricción en el movimiento de las interfaces e interacción de las mismas con otras variantes o defectos.

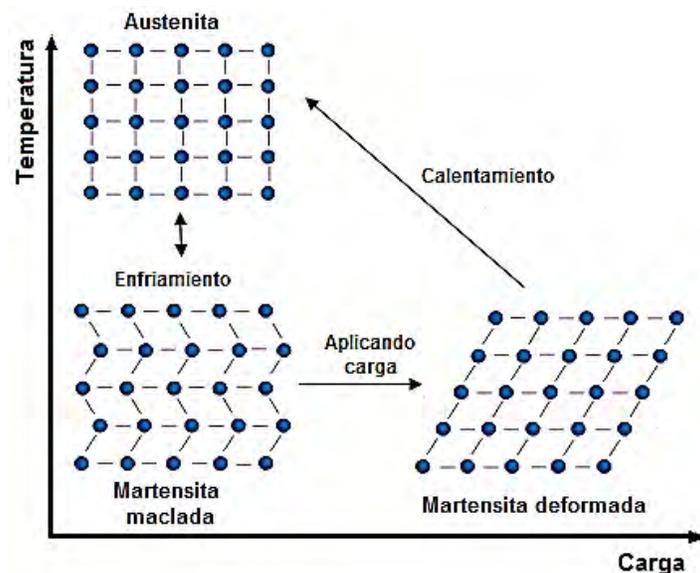
## 1.3 Propiedades de las aleaciones con memoria de forma

### 1.3.1 Efecto Memoria de Forma Simple

En este efecto, un material en estado martensítico es deformado y cuando deja de aplicarse la fuerza que lo mantiene en este estado, el material exhibe una deformación remanente que desaparece cuando se aplica un calentamiento. Para que exista este

efecto es necesario que la transformación martensítica sea termoelástica; para obtenerlo en una aleación con memoria de forma, se siguen los pasos que se muestran en la figura 1.7 y que se detallan a continuación:

1. El material se enfría hasta una temperatura inferior a  $M_f$ , sin aplicar carga; de esta forma se obtiene la transformación martensítica total sin deformación macroscópica.
2. Una vez obtenida la martensita, se aplica una carga para reorientar las variantes de la martensita y provocar una deformación macroscópica.
3. Finalmente, el material se calienta hasta una temperatura superior a  $A_f$  ya sin aplicar tensión; este paso provoca la transformación de martensita a austenita y por ende, deshace la deformación creada por la aplicación de la carga regresando el material a su forma inicial.



*Figura 1.7 Esquema del efecto de memoria de forma simple.*

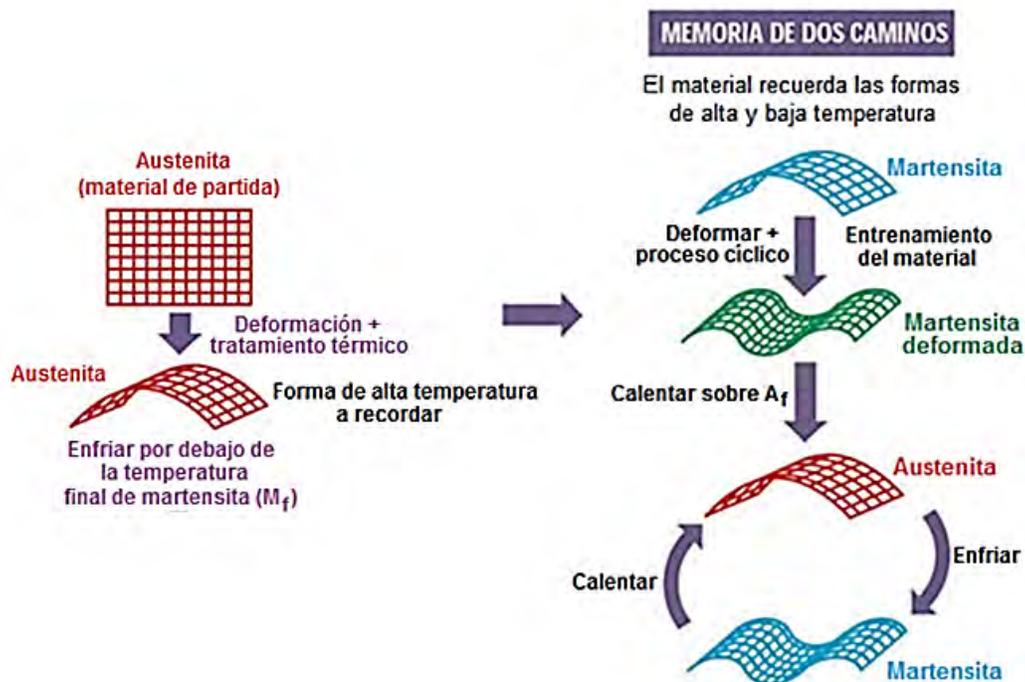
### 1.3.2 Efecto Memoria de Forma Doble

En este efecto el material tiene la capacidad de recordar dos formas, la de alta temperatura ( $T > A_f$ ) en el estado austenítico, y la de baja temperatura ( $T < M_f$ ) en el estado martensítico; a diferencia del efecto memoria simple, en este caso no es necesario aplicar ninguna tensión para pasar de una forma a otra, sino sólo calentar o enfriar. Este

efecto sólo es adquirido después de un tratamiento termomecánico al cual se le llama “educación” o “entrenamiento”, proceso que puede lograrse de varias maneras:

- Realizando múltiples ciclos de enfriamiento, deformación y calentamiento como el que se muestra en la figura 1.8.
- Realizar ciclos de calentamiento y enfriamiento (por debajo de  $M_f$  y por encima de  $A_f$ ) con una carga aplicada constante. Este es el más utilizado para obtener el efecto memoria de forma doble.
- Creando precipitados en la muestra mediante tratamientos térmicos.
- Deformando por encima de los límites de deformación reversible en cualquiera de las fases.

En cualquier caso se obtiene finalmente el efecto memoria de forma doble debido a que estos tratamientos de educación implican la producción de defectos cristalinos que no permiten que las variantes (maclas) de martensita se formen al azar, sino sólo aquellas que están en la dirección del esfuerzo aplicado o la deformación impuesta. Dependiendo del método utilizado estos defectos pueden ser dislocaciones, o bien precipitados.

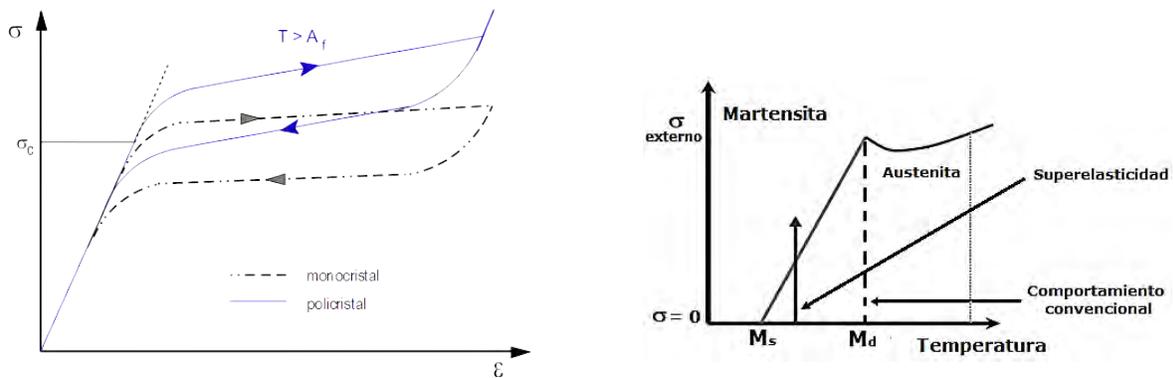


*Figura 1.8 Efecto memoria de forma doble [10].*

### 1.3.3 Efecto Superelástico.

A temperaturas mayores a  $A_f$  es posible inducir la transformación martensítica mediante la aplicación de un esfuerzo externo [15], siempre y cuando éste exceda un valor denominado esfuerzo crítico ( $\sigma_c$ ); esto se debe a que el trabajo realizado por dicho esfuerzo es una contribución de energía mecánica adicional a la energía responsable de la transformación, haciendo posible que ésta tenga lugar fuera del intervalo habitual de temperaturas. La figura 1.9-a) muestra este comportamiento en un diagrama esfuerzo contra deformación.

El crecimiento de las plaquetas de martensita se verá orientado por el esfuerzo y existirá una deformación macroscópica asociada a la transformación; sin embargo, el aumento en la temperatura de transformación está restringido a esfuerzos inferiores al límite elástico, ya que por encima de este límite se produce deformación plástica del material, pero por debajo de él se puede obtener una transformación termoelástica reversible a temperaturas mayores que  $M_s$ , como se muestra en la figura 1.9-b).



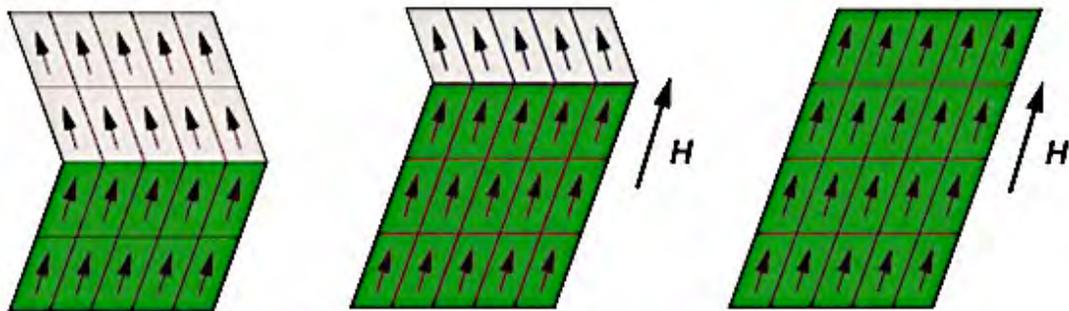
**Figura 1.9** (a) Efecto superelástico y (b) Diagrama esfuerzo contra temperatura [11].

### 1.3.4 Efecto Memoria de forma magnético

Como se mencionó al inicio de esta sección, las SMA son un tipo de materiales que tienen la capacidad de recuperar una forma o tamaño predeterminado cuando se someten a una temperatura particular; en el caso de las que además son ferromagnéticas, el control de los cambios también puede ocurrir aplicando un campo magnético externo. Este

fenómeno se denomina efecto memoria de forma magnético o MSME (por sus siglas en inglés, Magnetic Shape Memory Effect).

Ya que la fase martensita minimiza la energía elástica y la deformación del sistema movilizándolo sus fronteras en una orientación favorable al esfuerzo aplicado, para poder controlar la reorientación de las diferentes variantes mediante un campo magnético es necesario que la energía asociada a este campo sea suficiente para desplazar las interfases o maclas entre las variantes [16]. En otras palabras, la aplicación de un campo magnético permite controlar la reorientación de las variantes de manera análoga a como son controladas por el esfuerzo en el efecto memoria de forma simple, sin necesidad de variar la temperatura. Cuando una aleación con efecto memoria de forma magnético es sujeta a un campo magnético externo, las variantes con una orientación relativamente favorable a la dirección del campo aplicado crecerán a expensas de las otras, pudiendo obtener incluso, una martensita resultante constituida por una sola variante. El mecanismo de reorientación de variantes se observa en la figura 1.10.



*Figura 1.10 Representación de una reorientación de variantes de martensita termoelástica al aplicar un campo magnético ( $H$ ) en dirección de la flecha [10].*

Se puede establecer entonces que los requerimientos para que se presente el efecto memoria de forma magnético son ([16-18]):

- El material debe presentar transformación martensítica.
- Debe ser ferromagnético.
- Tiene que poseer una fuerte anisotropía magnética para reorientar las variantes.
- Requiere una alta movilidad de variantes.

### 1.3.5 Efecto magnetocalórico (EMC)

Este efecto fue descubierto por Warburg en 1881 [19] y su origen fue explicado de manera independiente por Debye [20] y Giauque [21]. En la actualidad, existe un gran interés de utilizar este efecto como una alternativa para la refrigeración debido a su eficiencia energética y a que es ecológicamente amigable utilizar un sólido a usar un gas que pueda destruir la capa de ozono [22, 23]. De manera formal, el efecto magnetocalórico se define como el cambio de temperatura en condiciones adiabáticas, o bien, el cambio de entropía en condiciones isotérmicas de un material al aplicarle o retirarle un campo magnético. En términos matemáticos, la ecuación que describe este fenómeno se expresa como:

$$dS = \frac{C_H}{T} dT + \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (1)$$

donde  $dS$  es el cambio de entropía,  $C_H$  es el calor específico,  $M$  es la magnetización,  $T$  la temperatura y  $H$  el campo magnético aplicado.

### 1.3.6 Efecto Elastocalórico

De manera análoga al efecto magnetocalórico, existe el efecto elastocalórico [24] que se define como el cambio isotérmico de entropía o cambio adiabático de temperatura debido a la aplicación o retiro de un campo mecánico (esfuerzo).

Para describir el efecto elastocalórico recordemos que un efecto calórico puede cuantificarse a través del cambio de entropía inducido empleando una relación de Maxwell; este cálculo es necesario ya que los valores de la entropía no pueden medirse directamente. La siguiente ecuación permite cuantificar este efecto mediante la variación de la entropía:

$$\Delta S(0 \rightarrow \sigma) = \int_0^\sigma \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\sigma d\sigma \quad (2)$$

donde  $\Delta S$  es la variación en la entropía,  $\sigma$  es el esfuerzo,  $\varepsilon$  la elongación y  $T$  la temperatura.

## 1.4 Aleaciones tipo Heusler

Las aleaciones tipo Heusler son compuestos intermetálicos que exhiben una composición estequiométrica que puede ser  $X_2YZ$  (full-Heusler) o  $XYZ$  (half-Heusler) y que, además, presentan una estructura cristalina ordenada tipo  $L2_1$  o  $C1_b$ , respectivamente. Sin embargo, estas aleaciones durante la solidificación no cristalizan directamente en una estructura ordenada; al principio se forma una estructura tipo A2 (bcc desordenada), después ocurren dos transiciones orden-desorden sucesivas, en este punto aparece otra estructura, la tipo B2 (tipo CsCl) y finalmente, se alcanza la estructura ordenada  $L2_1$ .

En la estructura A2, las tres especies ocupan indistintamente los sitios de la red bcc; en la estructura B2 hay sitios únicos para X, pero Y y Z están desordenados y ocupan la otra posición en forma indistinta. Finalmente, en la  $L2_1$  existen sitios únicos para cada especie.

En la figura 1.11 se muestra la representación esquemática de las estructuras  $L2_1$  y  $C1_b$ ; la celda unitaria de estas aleaciones consiste en cuatro subredes fcc interpenetradas con las posiciones (000) y  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  para X,  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  para Y y  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$  para los átomos Z; en los compuestos semi-Heusler, la posición  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  está vacante.

En general, los elementos X, Y y Z pueden ser cualquiera de los elementos metálicos; sin embargo, no todos los compuestos intermetálicos  $X_2YZ$  forman una fase  $L2_1$  estable y se desconoce una manera fehaciente de predecir bajo qué condiciones ocurrirá este fenómeno. También es importante mencionar que no todos los compuestos intermetálicos  $X_2YZ$  con estructura  $L2_1$  son magnéticos. No obstante, una causa fundamental por la que se estudian las aleaciones tipo Heusler son precisamente sus propiedades magnéticas.

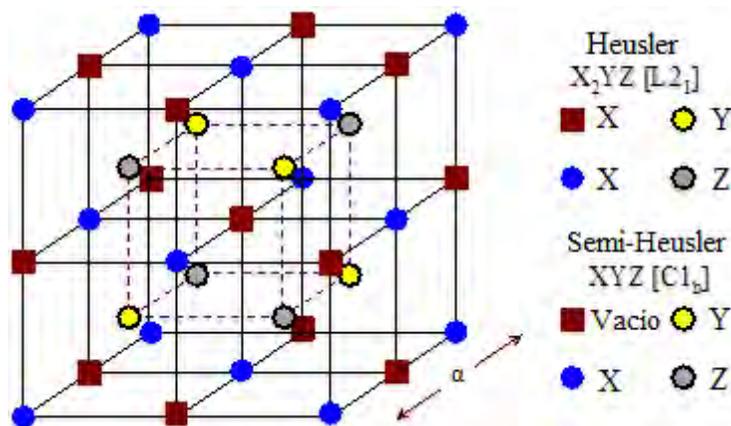
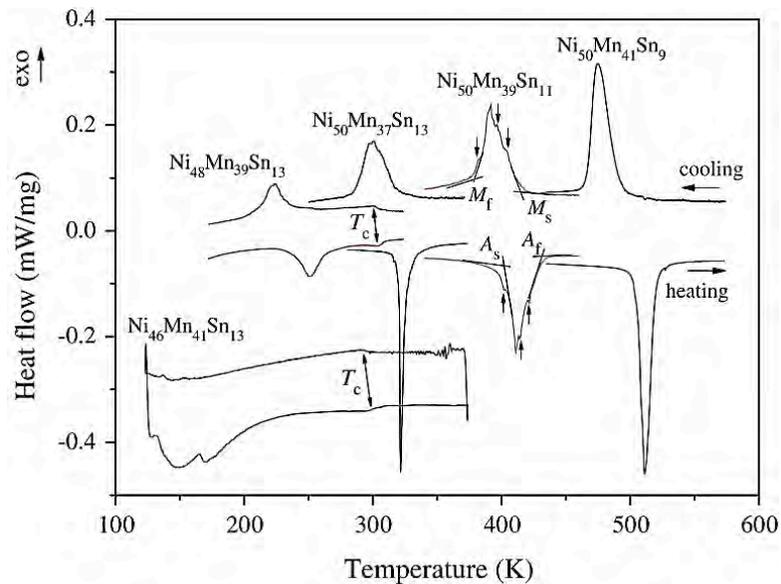


Figura 1.11 Estructuras  $L2_1$  y  $C1_b$  adoptadas por las aleaciones tipo Heusler y Semi-Heusler. [25].

## 1.5 Antecedentes de Ni-Mn-X

La familia de las aleaciones Heusler ternarias de los sistemas Ni-Mn-X, exhiben propiedades diferentes e interesantes dependiendo del elemento X; uno de los sistemas más estudiados es el Ni-Mn-Ga, pero existen otras posibilidades como sustituir X por In [26] o Sn [27].

En particular, las aleaciones con Sn exhiben un gran potencial para aplicaciones ingenieriles a gran escala, ya que su costo sería menor al asociado con elementos costosos como el In o el Ga. Para el sistema Ni-Mn-Sn, T. Krenke y colaboradores [28], reportaron en 2005 que la temperatura de la transformación martensítica depende fuertemente de la composición de Sn; esto coincide con lo reportado por Zheng et al. [29] quienes encontraron que, al sustituir Sn con Mn en una aleación de composición nominal  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ , se incrementan las temperaturas de transformación, mientras que al sustituir Ni con Mn y mantener al Sn constante, las temperaturas decrecen dramáticamente; esto puede apreciarse en la figura 1.12.

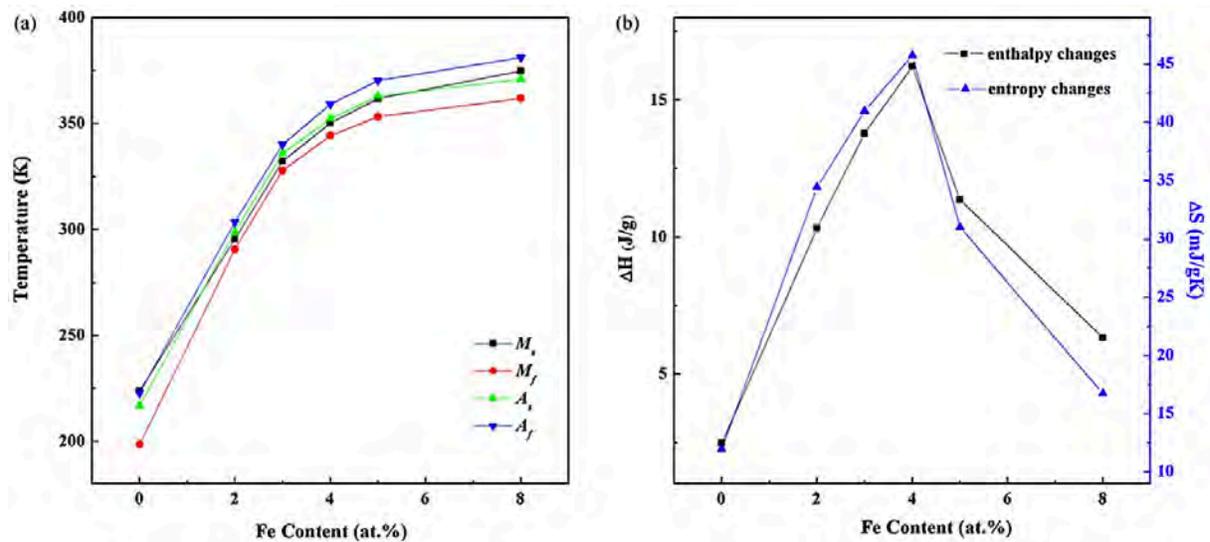


**Figura 1.12** Termogramas del sistema Ni-Mn-Sn al reducir la cantidad de Sn [29].

Al igual que para los sistemas Ni-Mn-Ga y Ni-Mn-In, las estructuras cristalinas obtenidas por el sistema Ni-Mn-X (X=Sn) son complejas. Sutou et al. [30] observaron que la aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37.5}\text{Sn}_{12.5}$  exhibe una estructura martensítica ortorrómbica de cuatro capas (4O); mientras que Krenke y colaboradores reportan que para la aleación  $\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50-x}\text{Sn}_x$  en

bulto, la estructura cristalina puede ser 10M (ortorrómbica), 14M (monoclínica) y L1<sub>0</sub> (tetragonal) dependiendo del contenido de Sn.

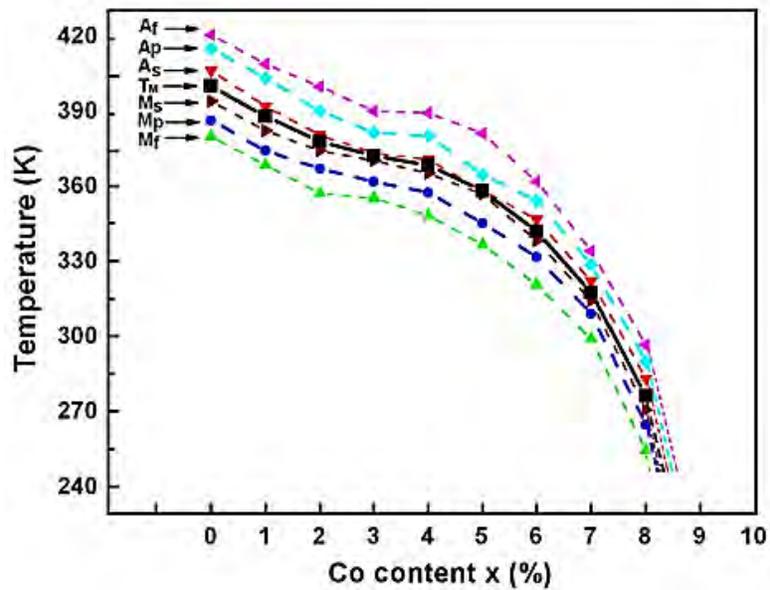
Además, se ha encontrado que la estructura de estas martensitas depende en gran medida del método utilizado para sintetizar las aleaciones; por ejemplo, Santos et al. [31] reportaron una estructura martensítica de siete capas (ortorrómbica) para una composición nominal Ni<sub>50</sub>Mn<sub>37</sub>Sn<sub>13</sub> en un bulto fabricado por la técnica de solidificación rápida, mientras que Muthu et al. [32] observaron una martensita ortorrómbica de cuatro capas (4O) en una aleación sintetizada (en bulto) en horno de arco eléctrico para la misma composición. También se ha estudiado que la temperatura de la transformación martensítica, así como otras variables relacionadas con ella, varían con la adición de un cuarto elemento como puede ser el Co o el Fe [33, 34]. Feng et al [35] encontraron que para una aleación Ni<sub>50</sub>Mn<sub>34</sub>In<sub>16-y</sub>Fe<sub>y</sub> (y=0, 2, 3, 4, 5, 8), las temperaturas características se incrementaban conforme aumentaba el % at. de Fe [figura 1.13(a)] y que los cambios en la tendencia de la entropía y la entalpía se debían a la dispersión de partículas de una segunda fase, lo que reducía su volumen y por ende, también disminuía los valores tanto de  $\Delta H$  como de  $\Delta S$  [figura 1.13(b)].



**Figura 1.13** (a) Variación de  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  y  $A_f$  en función de % at. de Fe. (b) Comportamiento de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  durante la transformación de fase [35].

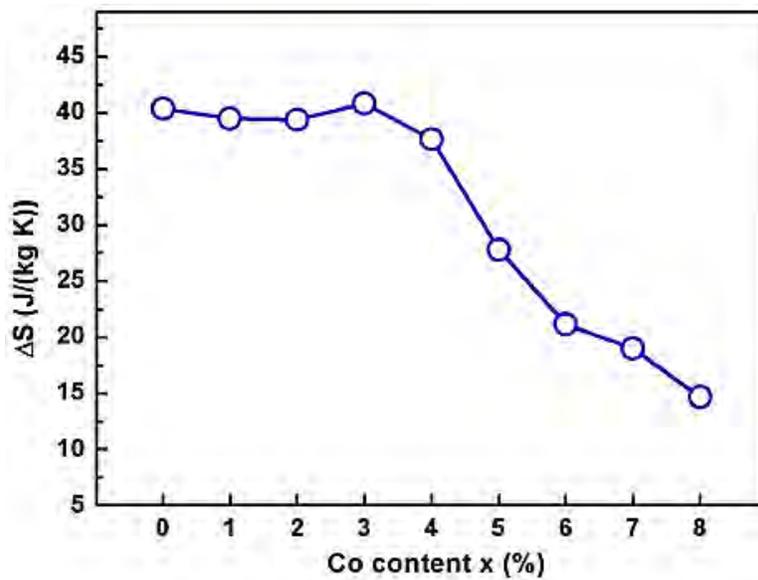
D.Y. Cong et al [36] reportaron, en un estudio sistemático de aleaciones Ni<sub>50-x</sub>Co<sub>x</sub>Mn<sub>39</sub>Sn<sub>11</sub> (0 ≤ x ≤ 10), que al incrementar el valor de x, la temperatura de transformación martensítica

disminuye lentamente cuando  $0 \leq x \leq 4$  y abruptamente cuando  $5 \leq x \leq 8$ ; para porcentajes at. de Co equivalentes a 9 y 10%, no se observó transformación martensítica (figura 1.14).



**Figura 1.14** Temperaturas de transformación en función del contenido de cobalto para la aleación  $Ni_{50-x}Co_xMn_{39}Sn_{11}$  [36].

La dependencia de  $\Delta S$  respecto a la composición se muestra en la figura 1.15; en la gráfica se aprecia claramente que  $\Delta S$  no está fuertemente ligada al contenido de Co cuando  $x \leq 4$  ya que el valor permanece casi constante alrededor de  $\sim 40 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . No obstante, cuando  $x \geq 5$ ,  $\Delta S$  decrece rápidamente conforme  $x$  se incrementa.



**Figura 1.15** Cambio de entropía  $\Delta S$  en función del % at. de Co [36].

## Capítulo II: Desarrollo experimental

A lo largo de este capítulo se presentan las condiciones bajo las cuales se prepararon las muestras y las técnicas que se utilizaron para caracterizarlas; entre éstas se encuentran la calorimetría diferencial de barrido, la difracción de rayos X, el análisis químico mediante EDS, las microscopías óptica y de barrido y microdureza.

### 2.1 Síntesis de las aleaciones

Considerando la composición atómica necesaria para cada aleación se realizaron los cálculos para obtener el peso requerido de cada elemento. En la tabla 1 se muestra la nomenclatura de las aleaciones, su composición en porcentajes atómico y en peso, así como la relación de electrones de valencia por átomo e/a.

<b>Tabla 2.1 Composición química de las aleaciones Ni-Mn-Sn-Fe</b>				
<b>Elemento</b>	<b>% peso</b>	<b>% atómico</b>	<b>Gramos totales</b>	<b>e/a</b>
<b>Ni<sub>50</sub>Mn<sub>40</sub>Sn<sub>10</sub></b>				
Níquel	46.448	50	2.787	8.2
Manganeso	34.772	40	2.086	
Estaño	18.780	10	1.127	
<b>Ni<sub>48</sub>Mn<sub>40</sub>Sn<sub>10</sub>Fe<sub>2</sub></b>				
Níquel	44.630	48	2.678	8.16
Manganeso	34.804	40	2.088	
Estaño	18.797	10	1.128	
Hierro	1.769	2	0.106	
<b>Ni<sub>46</sub>Mn<sub>40</sub>Sn<sub>10</sub>Fe<sub>4</sub></b>				
Níquel	42.810	46	2.569	8.12
Manganeso	34.835	40	2.090	
Estaño	18.814	10	1.129	
Hierro	3.541	4	0.212	
<b>Ni<sub>44</sub>Mn<sub>40</sub>Sn<sub>10</sub>Fe<sub>6</sub></b>				
Níquel	40.985	44	2.459	8.08
Manganeso	34.867	40	2.092	
Estaño	18.831	10	1.130	
Hierro	5.316	6	0.319	
<b>Ni<sub>42</sub>Mn<sub>40</sub>Sn<sub>10</sub>Fe<sub>8</sub></b>				
Níquel	39.158	42	1.175	8.04
Manganeso	34.899	40	1.047	
Estaño	18.848	10	0.565	
Hierro	7.095	8	0.213	

Previamente a la fundición, los elementos puros (99.9%) se pesaron utilizando una balanza analítica; la variación permitida entre la masa calculada y la pesada fue de 0.5 mg. Particularmente, el manganeso se limpió con una solución de ácido nítrico al 10%

en volumen con agua para eliminar el óxido superficial. A excepción del hierro, los elementos fueron fundidos varias veces antes del pesado para eliminar impurezas.

### 2.1.1 Fundición en horno de arco eléctrico

Para la elaboración de las aleaciones se utilizó un horno de arco eléctrico marca MRF (figura 2.1).



*Figura 2.1 Horno de arco eléctrico.*

El proceso de fusión inicia con la colocación de las cantidades previstas de los elementos puros en el crisol de cobre. Antes de inducir el arco eléctrico, es necesario extraer el aire contenido en la cámara de fusión generando vacío a una presión de 70 kPa y posteriormente, inyectando argón cromatográfico hasta una presión de 20 kPa. Estas purgas se repiten cuatro veces para garantizar la existencia de una atmósfera inerte al interior de la cámara y, por ende, reducir la oxidación de las muestras al mínimo.

Al terminar la última purga, la cámara debe llenarse con argón cromatográfico a una presión de vacío de 50 kPa; el electrodo con el que se genera el plasma es de tungsteno aleado con torio y la corriente utilizada es de 150 A. El crisol tiene un electrodo fijo de tungsteno que se utiliza para inducir el arco eléctrico y una pequeña cavidad en la que se coloca un pequeño trozo de titanio, el cual se funde primero para provocar su oxidación y consumir el oxígeno remanente en la cámara antes de comenzar a fundir las aleaciones. Las aleaciones son refusionadas tres veces para mejorar su homogeneidad;

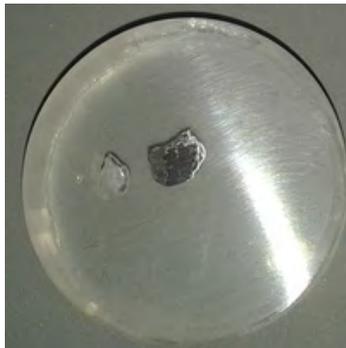
para prevenir la contaminación, el crisol debe ser tallado con lija y limpiado con acetona entre cada fusión y refusión. Al término del proceso, las aleaciones fueron pesadas para cuantificar la pérdida de material; para todas las muestras, ésta resultó ser menor a 0.5%.

### 2.1.2 Tratamiento térmico

A las muestras se les aplicó un tratamiento térmico de alta temperatura para mejorar la homogeneidad. Después de la fusión, las aleaciones fueron encapsuladas en un tubo de cuarzo, previamente purgado de aire e inyectado con argón; el tratamiento térmico seleccionado fue de 930°C durante 24 horas, considerando lo reportado en la literatura. Para el templado se utilizó una mezcla de agua con hielo.

### 2.1.3 Encapsulado para microanálisis

Para poder realizar el análisis en el microscopio óptico y debido a su minúsculo tamaño, fue necesario encapsular las muestras (figura 2.2). Una vez elegidos los fragmentos a estudiar, se montan en una prensa y se añade una cantidad específica de resina, que puede ser termoplástica como la lucita, o termoendurecible como la baquelita. En el caso de la lucita, que fue el material utilizado, la temperatura requerida por la prensa es de 150°C a una presión de 150 kg/cm<sup>2</sup>. Una vez enfriada está lista para ser pulida.



*Figura 2.2 Encapsulamiento para el microanálisis.*

### 2.1.4 Microlijado

Para que la microestructura de las aleaciones pueda revelarse con nitidez en el microscopio, es necesario preparar metalográficamente las muestras. La primera parte del proceso se lleva a cabo utilizando lijas de agua; la secuencia utilizada fue de 320, 800, 1200 y 4000. La segunda parte consistió en un pulido suave con paños y alúmina de 3µm

durante aproximadamente 7 minutos; aunque es posible pulir más si fuera necesario. Una vez finalizado dicho proceso, la muestra deberá presentar el aspecto de un espejo.

## 2.2 Caracterización de las aleaciones

Para poder establecer las características térmicas y estructurales de las aleaciones sintetizadas, así como su composición final, es importante recurrir a diversas técnicas de caracterización. En este apartado se explicarán los principios físicos y su funcionamiento.

### 2.2.1 Calorimetría diferencial de barrido

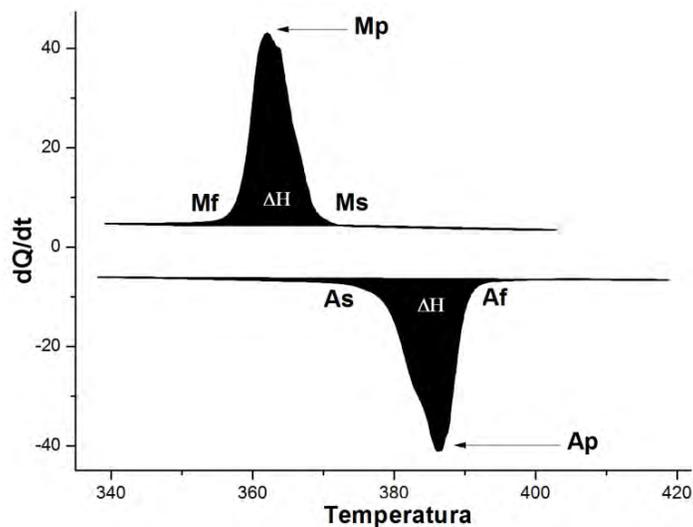
El DSC (Diferential Scanning Calorimetry) es una de las herramientas más utilizadas para la caracterización de las aleaciones con memoria de forma; en la figura 2.3 se muestra el modelo TA 200 el cual posee un sistema de refrigeración que permite trabajar entre  $-90^{\circ}\text{C}$  y  $400^{\circ}\text{C}$  y que fue el utilizado para este trabajo.



*Figura 2.3* Dispositivo DSC TA 200 utilizado en la caracterización de la aleación.

El calorímetro diferencial de barrido posee dos termopares en los cuales se colocan sendos portamuestras de idéntica masa y material; el de referencia se encuentra vacío, pero en el otro se coloca la muestra de interés, cuyo peso debe situarse entre 10 y 20 mg.

El calorímetro suministra calor y realiza una comparativa entre ambos portamuestras para medir la diferencia de potencia calorífica entre ambos. Ya que la temperatura no varía y se administra a un ritmo fijo (usualmente  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) mediante rampas de calentamiento y enfriamiento, si no existe transformación la diferencia será constante y en la gráfica aparecerá una línea recta; en caso contrario, la cantidad de calor suministrado deberá ser mayor y, por lo tanto, aparecerá un pico (figura 2.4).



**Figura 2.4** Calorimetría donde se muestran las entalpías y las temperaturas características.

Como se aprecia en los termogramas de la figura anterior, los picos corresponden a una transformación de fase de primer orden, y de éstos los parámetros que pueden determinarse son las temperaturas de transformación, la entropía, la cantidad de calor liberado o absorbido durante la transformación de fase (entalpía), el valor de la histéresis y la temperatura de la transición magnética o temperatura de Curie.

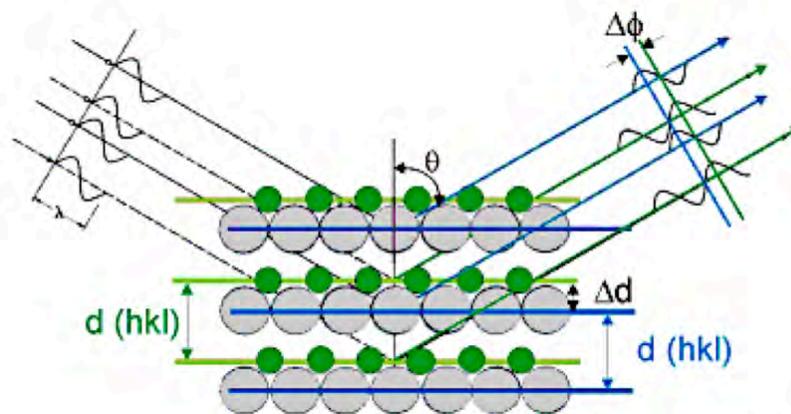
### 2.2.2 Difracción de Rayos X

En la figura 2.5 se muestra el difractómetro de polvos utilizado para obtener los patrones de difracción de las aleaciones.



**Figura 2.5** Difractograma de polvos Bruker AXS D8 Advance.

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética de elevada energía y longitudes de onda del orden de los espacios interatómicos en los sólidos. Cuando el haz de rayos X (radiación electromagnética) incide en un material sólido genera que los electrones emitan radiación X con la misma longitud de onda. Los rayos X generados interfieren de manera constructiva o destructiva, y esto dependerá del espaciamiento interplanar y del ángulo con que incide el haz. La difracción tiene lugar cuando esta interferencia de los rayos X generados dentro del material es constructiva. La ley de Bragg relaciona justamente la longitud de onda de la radiación con el ángulo de incidencia y con la distancia interplanar durante los eventos de difracción. Esta ley se esquematiza en el dibujo de la figura 2.6



*Figura 2.6 Difracción de planos cristalinos*

Los difractómetros usan este principio enviando un haz de rayos X, desde el ánodo de Cu (por ejemplo), hasta la muestra que idealmente debe estar pulverizada. Se busca que la muestra sea polvo para que al incidir el haz sobre ella, exista una mayor representatividad en los planos que difractarán. Con los difractogramas obtenidos pueden identificarse fases cristalinas, calcularse el tamaño de grano, los parámetros de red, etcétera.

Para obtener los difractogramas de nuestras muestras fue necesario reducir a polvo una parte de las aleaciones elaboradas utilizando un mortero de ágata; debido a la deformación generada por el proceso de molienda, los polvos obtenidos se sometieron nuevamente a tratamiento térmico, en tubo de cuarzo con atmósfera inerte, a una temperatura de 930°C durante 1 h. Para las aleaciones de 0, 2 y 4% de Fe, el intervalo de medición fue de 20° a 100° en 2θ con un paso de 0.02° y una duración de 2 s por paso. Para las aleaciones de cobalto, las condiciones de la medición fueron las mismas, excepto el intervalo, que en este caso fue de 20° a 90° en 2θ. Los patrones de difracción

de los contenidos de 6 y 8% de Fe, se obtuvieron en un equipo Siemens D-500 con tubo emisor de cobre y las mismas condiciones de medición que para los porcentajes de 0, 2 y 4%.

### 2.2.3 Microscopía óptica

La finalidad de esta técnica es estudiar la microestructura de las aleaciones por medio de su visualización utilizando lentes con diferentes aumentos; en el caso que nos compete, el revólver poseía lentes de 100, 200, 500 y 1000 aumentos. Para poder apreciar correctamente la topografía de las aleaciones, los límites de grano y la presencia o no, de segundas fases, fue necesario atacar químicamente las muestras seleccionadas; para esto, se utilizó ácido nítrico al 2% y metanol durante lapsos que variaron entre los 30 segundos y los dos minutos y medio. Las micrografías se tomaron a 200X y 500X para las aleaciones de Fe y a 5X, 20X y 50X para las de Co.

### 2.2.4 Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido, que se muestra en la figura 2.7, emplea un haz de electrones, en lugar de un haz de luz, para formar una imagen. Los electrones se aceleran a través del cañón y se utilizan para barrer la muestra; esta interacción entre muestra y haz, ocasiona que diferentes tipos de electrones sean despedidos hacia el detector. Los electrones secundarios provienen de las capas más superficiales del material y permiten obtener una imagen con gran profundidad de campo; los retrodispersados emergen de capas interiores y permiten detectar diferencias en composición mediante un contraste que depende del número atómico del elemento.



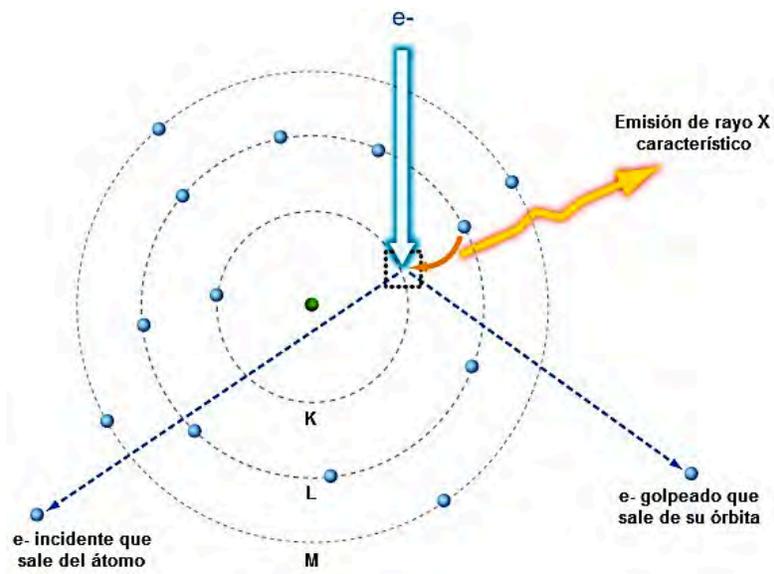
*Figura 2.7 Microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 200*

Dada la naturaleza de las muestras, no fue necesario recubrirlas con ningún tipo de material conductor; básicamente, este microscopio se utilizó para comprobación y cuantificación de composición por lo cual no se incluyen micrografías.

### 2.2.5 Análisis químico elemental

Para determinar la composición real de cada una de las aleaciones elaboradas, es necesario hacer un análisis químico elemental; para ello, se utiliza un sistema de microanálisis denominado espectroscopía de dispersión de energía (EDS) el cual está instalado en un microscopio electrónico de barrido y que permite determinar y cuantificar la cantidad de cada elemento presente en la muestra en función de los rayos X característicos que emite.

La producción de los rayos X característicos es un proceso que ocurre en dos etapas; primero, un electrón es removido de una capa interna del átomo por un electrón de alta energía, con lo cual el átomo es ionizado y se vuelve inestable. Posteriormente, el átomo recupera su estabilidad cuando un electrón de una capa externa llena la vacante en la capa interna, liberando una cantidad de energía igual a la diferencia energética entre ambas capas; esta energía es emitida como un fotón de rayos X y ésta es característica de cada elemento químico. Si esto no sucede, entonces es reabsorbido por otro electrón del mismo átomo y emite un electrón Auger; este proceso se observa en la figura 2.8.



*Figura 2.8 Esquema del proceso de emisión de Rayos X y producción de un electrón Auger.*

Aunque es un análisis semicuantitativo, su uso se vuelve imprescindible debido a que durante la preparación del material se producen fenómenos de oxidación y sublimación que modifican el porcentaje atómico de los elementos presentes; esta variación de los componentes debe conocerse con relativa certeza para comprender los cambios que se den en las propiedades o en el comportamiento exhibido por las aleaciones.

Para llevar a cabo estas mediciones, se pulieron fragmentos de cada una de las aleaciones y se montaron en un portamuestras con cinta de carbono; para tener representatividad se tomaron lecturas en seis zonas diferentes a una magnificación de 1000X.

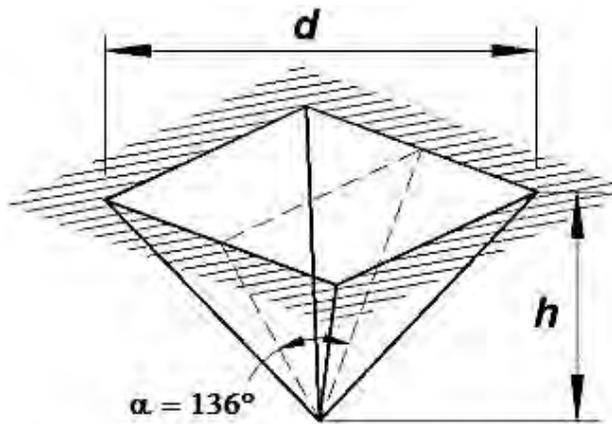
### 2.2.6 Microdureza

A fin de complementar la caracterización microestructural del material, se realizaron ensayos de microdureza utilizando un equipo como el mostrado en la figura 2.9.



*Figura 2.9 Imagen del Microdurómetro Shimadzu HMV-2 series*

El análisis de microdureza es una prueba realizada por penetración; se utiliza un indentador piramidal de diamante, con base cuadrada y un ángulo de  $136^\circ$  en el vértice de la pirámide (figura 2.10), para aplicar una carga compresiva predeterminada sobre la superficie del material. Este penetrador deja una huella piramidal de dos diagonales  $d_1$  y  $d_2$ .



**Figura 2.10** Impronta piramidal de dureza Vickers

La fórmula para calcular el número de dureza se expresa como:

$$HV = \frac{P}{A} = \frac{P}{\left(\frac{d^2}{2\text{sen}\frac{\alpha}{2}}\right)} = \frac{2P\text{sen}\frac{\alpha}{2}}{d^2} \quad (3)$$

donde  $d$  es la media aritmética de las diagonales  $d_1$  y  $d_2$  y  $P$  es la fuerza aplicada. Ya que el valor de  $\alpha$  es constante, en la práctica se utiliza la siguiente ecuación:

$$HV = 1,85436 \frac{P}{d^2} \quad (4)$$

La norma NMX-B118-1974-SCFI, que rige la determinación de la dureza Vickers en materiales metálicos, indica que estas pruebas pueden efectuarse con una fuerza aplicada desde 0.01 N hasta 1176.8 N. Realizada la penetración en la muestra, y una vez retirado el indentador, se utiliza una lente para observar la huella realizada. Para obtener el valor numérico de la microdureza, las longitudes de las diagonales deben medirse de forma manual sobre la huella después de que la carga ha sido retirada.

El durómetro facilita mucho esta tarea ya que tiene un microscopio integrado y dependiendo de las dimensiones de las diagonales  $d_1$  y  $d_2$ , el dispositivo calcula automáticamente la microdureza del material en la zona analizada arrojando números HV y HRC, o dureza Rockwell C. De cualquier forma, existen tablas (Tabla 2.2) en las que puede obtenerse un valor a partir del otro e inclusive en otra escala, como la Brinell.

Vickers Hard- ness Num- ber	Brinell Hard- ness Num- ber	Rockwell Hardness Number			
		A Scale	B Scale	C Scale	D Scale
513	(479)	75.5	...	50.0	63.0
481	450	74.5	...	48.0	61.5
452	425	73.5	...	46.0	60.0
427	403	72.5	...	44.0	58.5
404	382	71.5	...	42.0	57.0

*Tabla 2.2 Fragmento de tabla comparativa de durezas [37].*

En este estudio en particular, se realizaron cinco ensayos por muestra en zonas escogidas aleatoriamente; la fuerza que se utilizó fue de 2.94 N. Adicionalmente al valor de microdureza obtenido en forma directa, se hizo un cálculo a mano para corroborar la exactitud del mismo.

### 2.2.7 Magnetometría

Esta técnica se basa en la medición de un voltaje inducido en un sistema de bobinas debido a un cambio de flujo ocasionado por la variación del campo magnético aplicado, la posición de la bobina o la posición de la muestra, cuando esta oscila sinusoidalmente; un esquema del magnetómetro puede verse en la figura 2.11.



*Figura 2.11 Sistema de medición de propiedades físicas (PPMS)*

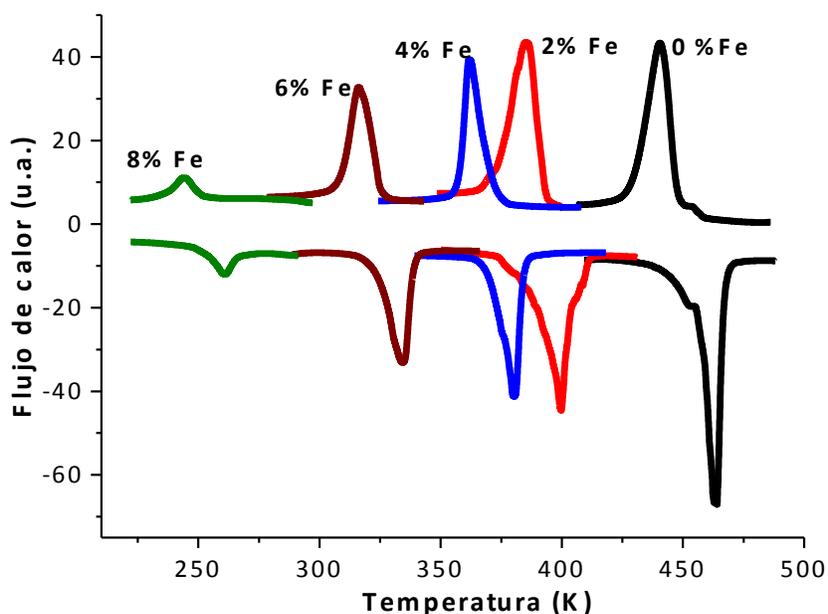
En nuestro caso, solamente se midieron las aleaciones cuyo porcentaje de Fe y Co era de 8%; para la muestra de hierro se midieron las curvas de magnetización en función de la temperatura,  $\sigma$  (T), para campos aplicados de 5 mT y 5 T. La medición a bajo campo permite obtener una comparación fidedigna entre las temperaturas de transformación obtenidas mediante las curvas de DSC y la magnetometría, mientras que a alto campo se aprecia la magnetización inducida por la transformación. También se midieron los ciclos de histéresis a 100 K y 290 K, que corresponden a temperaturas dentro de la región martensítica y austenítica, respectivamente. Para cobalto sólo se midieron las curvas termomagnéticas. Estas mediciones se realizaron en una plataforma PPMS (Physical Property Measurement System) de la firma Quantum Design.

## Capítulo III: Resultados

### 3.1 Ni-Mn-Sn-Fe

#### 3.1.1 Calorimetría Diferencial de Barrido

En la figura 3.1 se muestran los termogramas obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido para cada composición. Como puede observarse en las gráficas, la aleación con contenido de 6% at. Fe transforma a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente (323 K); además, la tendencia general es que las temperaturas de transformación disminuyan al incrementar el contenido de hierro. La temperatura  $M_s$  va desde los 450 K (0% at. Fe) hasta los 251 K (8% at. Fe).



**Figura 3.1** Resultados de DSC para el sistema  $Ni_{50-x}Mn_{40}Sn_{10}Co_x$  ( $x=0, 2, 4, 6$  y  $8$ ).

A partir de los termogramas obtenidos en DSC, se integran los picos de transformación para determinar el cambio en la energía disipada o absorbida en función de la temperatura. Considerando que la fracción transformada para cada temperatura es proporcional a la cantidad de energía transferida, las temperaturas del inicio y final de la transformación,  $M_s$  y  $M_f$ , corresponden a un porcentaje de transformación equivalente a 5% y 95%, respectivamente. En el caso de  $A_s$  y  $A_f$  el cálculo fue similar, sólo que utilizando el pico obtenido durante el calentamiento.

En la tabla 3.1 se muestran los resultados del cálculo de las temperaturas de transformación  $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$  y  $M_f$  para cada composición; el valor de la histéresis y el valor de la temperatura de transformación martensítica que en este caso se calculó como:  $T_M=(M_s+A_f)/2$ ; otros autores utilizan la expresión  $T_M=(M_s+A_f+M_f+A_s)/4$  [33], que también es un promedio pero considerando las cuatro temperaturas características.

Tabla 3.1 Resultados de DSC para el sistema $Ni_{50-x}Mn_{40}Sn_{10}Fe_x$						
Aleaciones Composición (at %)	Temperaturas de transformación (K)				$T_M$ (K)	Histéresis (K)
	$M_s$	$M_f$	$A_s$	$A_f$		
$Ni_{50}Mn_{40}Sn_{10}$	450.2	430.5	443.2	466.1	458.1	20
$Ni_{48}Mn_{40}Sn_{10}Fe_2$	391.4	371.9	381	407.2	399.3	14
$Ni_{46}Mn_{40}Sn_{10}Fe_4$	372.1	357.6	370	383.8	377.9	16
$Ni_{44}Mn_{40}Sn_{10}Fe_6$	323.2	308.4	321.9	338	330.6	16
$Ni_{42}Mn_{40}Sn_{10}Fe_8$	251.1	232.4	243.3	266.9	259	17

Las temperaturas antes mencionadas se muestran graficadas en función del contenido de hierro en la figura 3.2. En la gráfica también puede observarse que la fase estable, a temperatura ambiente, para los porcentajes de 0, 2, 4 y 6% es la martensita, mientras que para 8% se encuentra por debajo de la temperatura ambiente, lo cual indica que a esta temperatura la fase será austenítica.

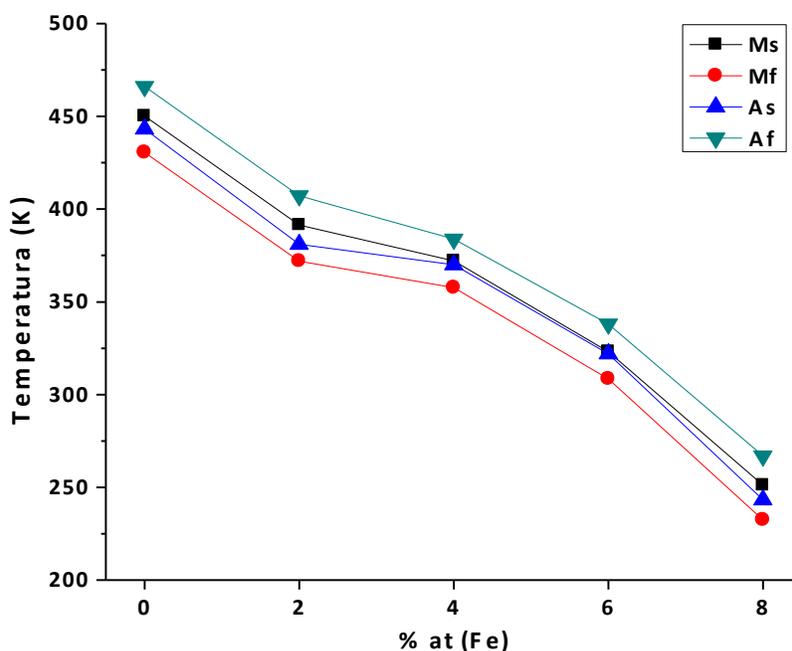


Figura 3.2 Temperaturas de transformación en función del contenido de hierro.

Para calcular los cambios de entropía y entalpía ( $\Delta S$  y  $\Delta H$ , respectivamente), se integra el área bajo los picos obtenidos en las calorimetrías para los ciclos de enfriamiento y calentamiento utilizando las ecuaciones [28]

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} \left( \frac{dQ}{dt} \right) \left( \frac{dT}{dt} \right)^{-1} dT \quad (5)$$

y

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{1}{T} \left( \frac{dQ}{dt} \right) \left( \frac{dT}{dt} \right)^{-1} dT \quad (6)$$

donde  $T_i$  y  $T_f$  son las temperaturas inicial y final de los límites de integración que se obtienen previa corrección de la línea base en los termogramas analizados. Los valores se muestran en la tabla 3.2.

<b>Tabla 3.2 Resultados de DSC para los cambios de entropía y entalpía</b>				
<b>Aleaciones</b> Composición (at %)	<b>Enfriamiento</b>		<b>Calentamiento</b>	
	<b>DS<sub>M</sub></b> (J/kg-K)	<b>DH<sub>M</sub></b> (J/kg)	<b>DS<sub>A</sub></b> (J/kg-K)	<b>DH<sub>A</sub></b> (J/kg)
Ni <sub>50</sub> Mn <sub>40</sub> Sn <sub>10</sub>	51.16	17652	52.08	18516
Ni <sub>48</sub> Mn <sub>40</sub> Sn <sub>10</sub> Fe <sub>2</sub>	55.8	19946	54.45	20055
Ni <sub>46</sub> Mn <sub>40</sub> Sn <sub>10</sub> Fe <sub>4</sub>	46.62	15470	44.43	14776
Ni <sub>44</sub> Mn <sub>40</sub> Sn <sub>10</sub> Fe <sub>6</sub>	40.66	12540	38.71	12182
Ni <sub>42</sub> Mn <sub>40</sub> Sn <sub>10</sub> Fe <sub>8</sub>	18.67	4810	16.38	3978

Las gráficas de  $\Delta S$  y  $\Delta H$  en función de la concentración de Fe se muestran en las figuras 3.3 y 3.4, respectivamente. Analizando ambas figuras se observa que tanto la entropía como la entalpía tienen el mismo comportamiento; sin embargo, es importante notar que primero se observa un incremento en los valores de 0 a 2% y posteriormente, la disminución de éstos conforme aumenta la cantidad de hierro. La razón de este incremento no queda clara, ya que en la literatura se han reportado comportamientos similares en presencia de segundas fases pero en estas aleaciones no se encontró evidencia de su existencia [35]. Sin embargo por una parte, revisando se encontró que la dispersión en los análisis quimocs realizados por EDS, la aleación ternaria presenta menor homogeneidad, lo cual supone que la muestra tomada no podía ser representativa. Por otra parte la energía y por ende, la entropía y la entalpía de transformación

disminuyen debido a que éstas son proporcionales al área de los picos de las curvas que se muestran en los termogramas de la figura 3.1. La tendencia es consistente también con la observada en las temperaturas de transformación.

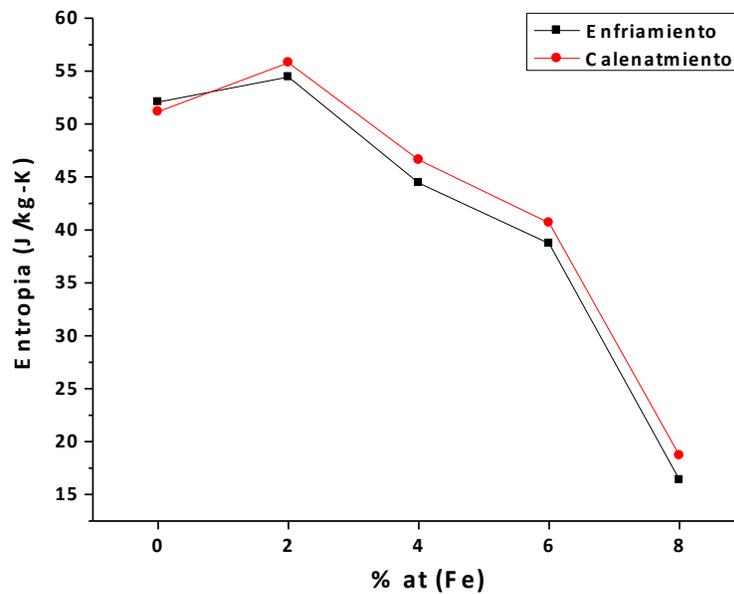


Figura 3.3 Entropía en función del % at Fe

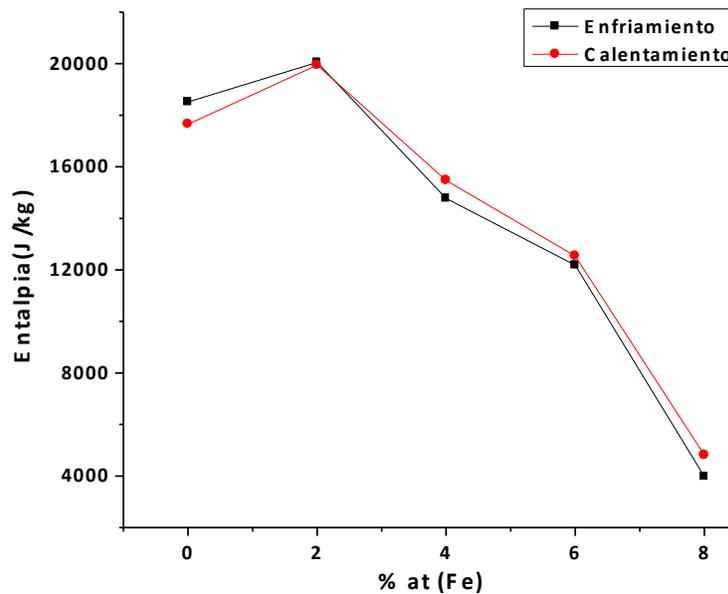
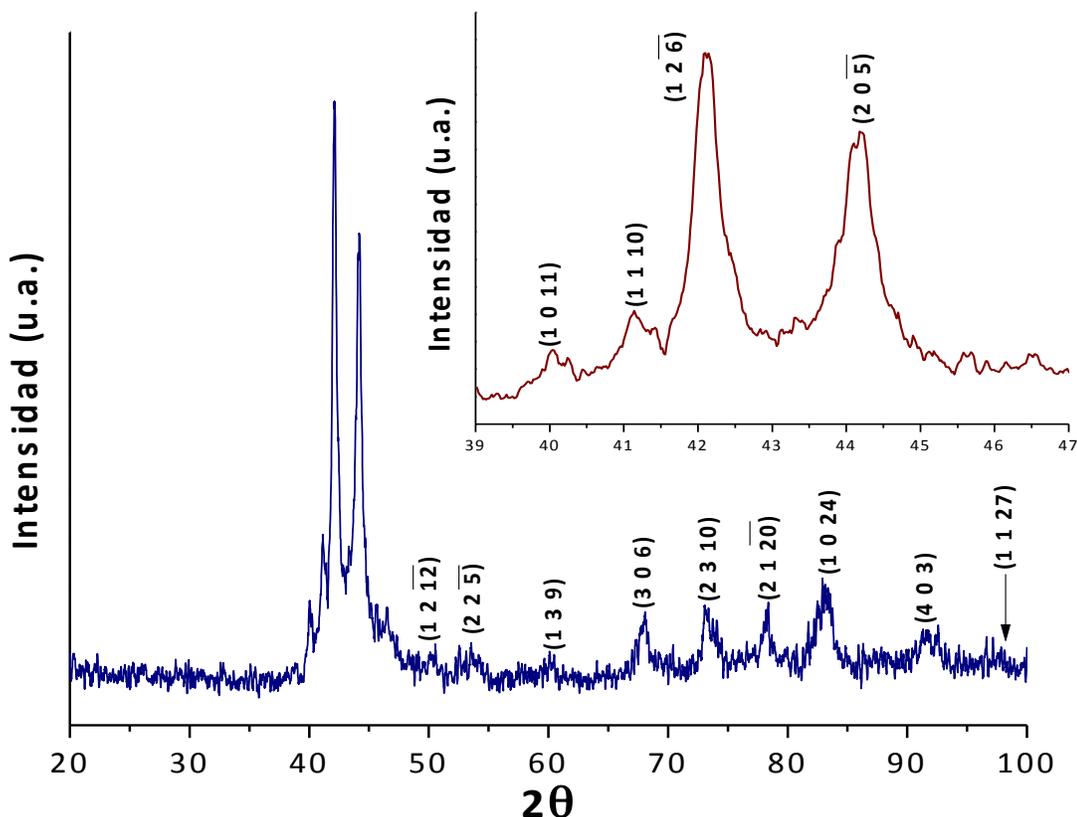


Figura 3.4 Entalpía en función del % at Fe

### 3.1.2 Difracción de Rayos X

En la figura 3.5 se muestra el patrón de difracción para la aleación con un contenido de Fe igual a 0%; de acuerdo a Krenke, et al, esta estructura cristalina corresponde a una martensita modulada tipo 14M monoclinica, cuyos parámetros de red son  $a = 0.433 \text{ nm}$ ,  $b = 0.557 \text{ nm}$ ,  $c = 2.997 \text{ nm}$  y  $\beta = 93.84^\circ$ . En el inserto se muestra a detalle el intervalo  $39^\circ \leq 2\theta \leq 47^\circ$ .



*Figura 3.5. Patrón de difracción para la aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$*

El difractograma para la aleación  $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_2$  se muestra en la figura 3.6. Esta estructura también corresponde a una martensita monoclinica modulada tipo 14M. En el inserto se muestra la magnificación para I vs  $2\theta$  en el intervalo  $39^\circ \leq 2\theta \leq 47^\circ$ . Los parámetros de red, que se calcularon utilizando el programa FullProf, son los siguientes:  $a=0.437 \text{ nm}$ ,  $b=0.556 \text{ nm}$ ,  $c=2.990 \text{ nm}$  y  $\beta=92.84^\circ$ .

FullProf (versión 5.30 - Mar2012) es una suite gratuita integrada por varios programas cristalográficos desarrollados primordialmente para el análisis de Rietveld (refinamiento estructural) de los datos obtenidos a través de la difracción de Rayos X o de neutrones.

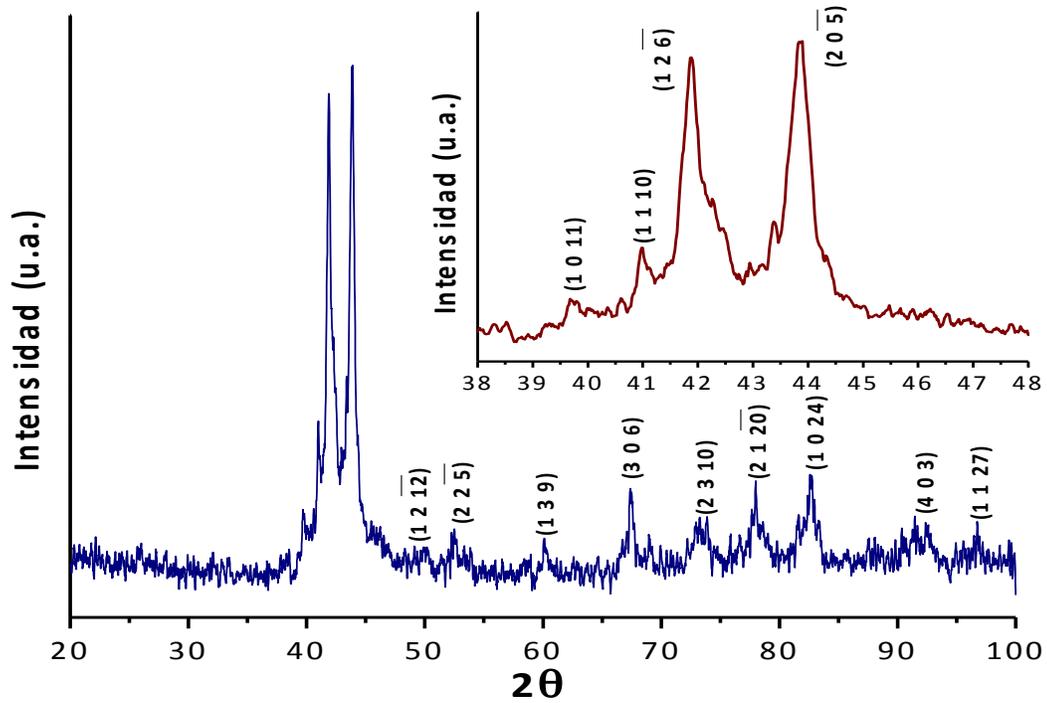


Figura 3.6 Patrón de difracción para la aleación  $Ni_{48}Mn_{40}Sn_{10}Fe_2$

En la figura 3.7 se muestra el patrón de difracción para la aleación  $Ni_{46}Mn_{40}Sn_{10}Fe_4$ ; sus parámetros de celda son:  $a=0.433$  nm,  $b=0.557$  nm,  $c=2.994$  nm y  $\beta=93.54^\circ$ . El inserto, como en los casos anteriores, corresponde a la magnificación del intervalo  $38^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$ .

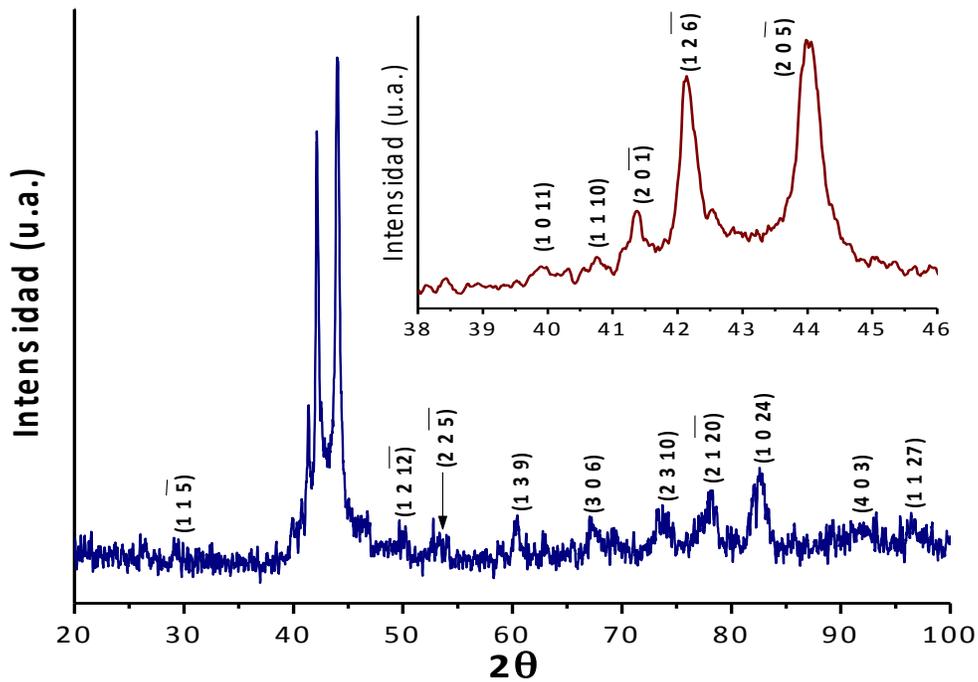
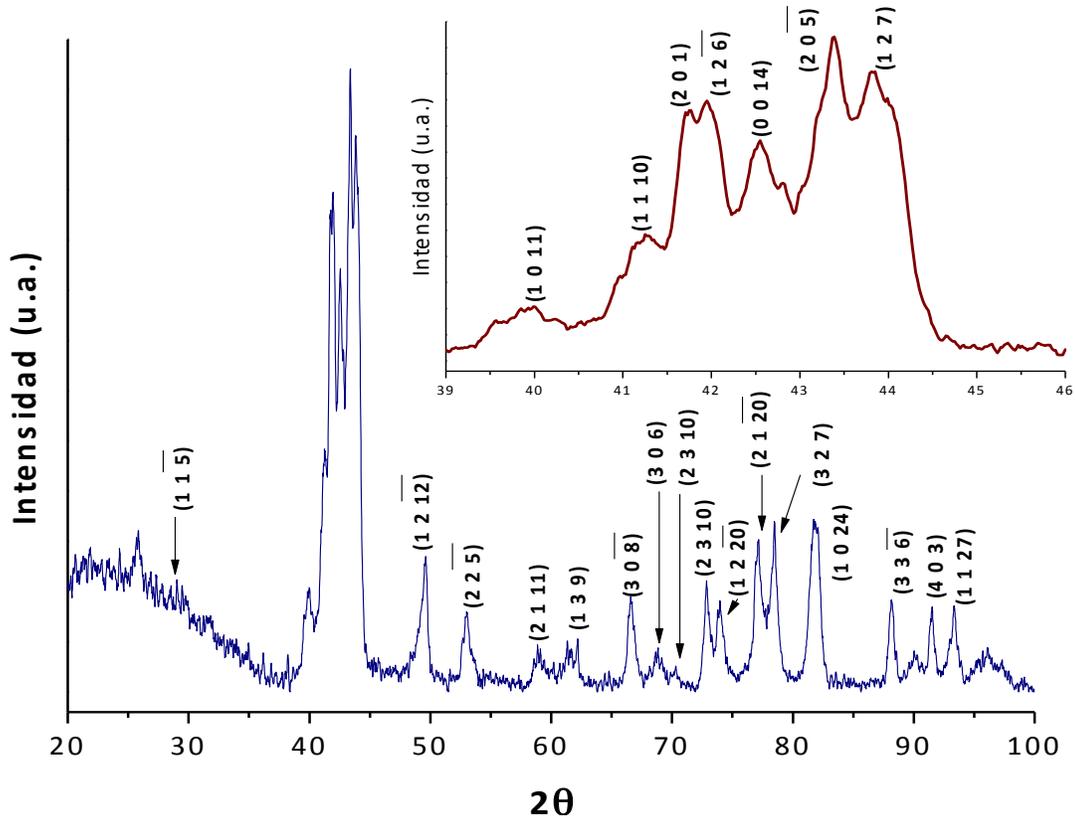


Figura 3.7 Patrón de difracción para la aleación  $Ni_{46}Mn_{40}Sn_{10}Fe_4$

En la figura 3.8 se muestra el difractograma de la aleación  $Ni_{44}Mn_{40}Sn_{10}Fe_6$ . Al igual que las aleaciones con 0, 2 y 4% de Fe, su estructura es martensita modulada tipo 14M, la cual tiene como parámetros de red:  $a=0.432$  nm,  $b=0.550$  nm,  $c=2.986$  nm y  $\beta=93.74^\circ$ .



**Figura 3.8** Patrón de difracción para la aleación  $Ni_{44}Mn_{40}Sn_{10}Fe_6$

Para las aleaciones que poseen 2, 4 y 6% de Fe, los patrones de difracción son muy similares al obtenido con 0% ya que el hierro está añadido en una cantidad muy pequeña y a que, como se observó en la figura 3.2, las temperaturas de transformación para todos estos porcentajes se encuentran por encima de la temperatura ambiente confiriéndoles una estructura martensítica estable.

En el caso de la aleación con 8% at. de Fe, mostrada en la figura 3.10, la estructura cristalina es del tipo  $L2_1$  con parámetro de red  $a=0.594$  nm. Los picos que no corresponden a la indexación para este tipo de estructuras se produjeron por oxidación del manganeso de la aleación y se muestran etiquetados como MnO. Esto es consistente con los resultados de calorimetría donde para 8% de Fe la aleación a temperatura ambiente es austenítica.

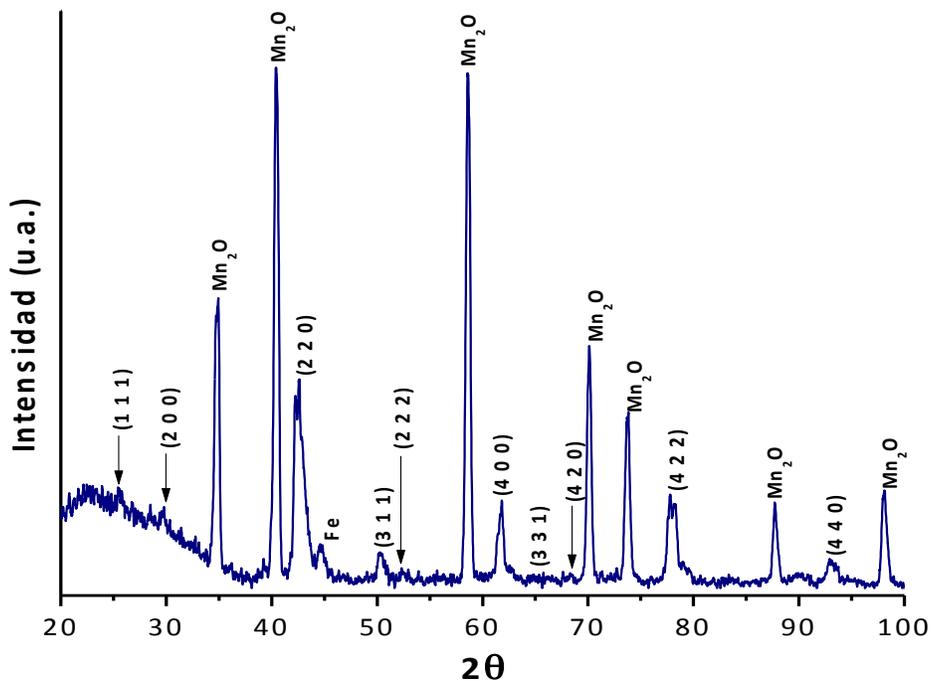


Figura 3.9 Patrón de difracción para la aleación  $Ni_{42}Mn_{40}Sn_{10}Fe_8$ .

El cálculo de los parámetros de red, resumidos en la tabla 3.3, para cada una de las aleaciones no arrojó ninguna tendencia al añadir el cuarto elemento; es decir, ninguno de los parámetros se incrementó o disminuyó en función de la concentración de Fe. Los valores se mantienen muy cercanos a los reportados [31].

Tabla 3.3 Parámetros de celda obtenidos para $Ni_{50-x}Mn_{40}Sn_{10}Fe_x$ (% at.)				
% Fe	a (nm)	b (nm)	c (nm)	$\beta$
0	0.433	0.557	2.997	93.84°
2	0.437	0.556	2.99	92.84°
4	0.433	0.557	2.994	93.54°
6	0.432	0.55	2.986	93.74°
8	0.594	0.594	0.594	90°

### 3.1.3 Microscopía electrónica de barrido

En la tabla 3.4 se muestran las composiciones y la desviación estándar ( $\sigma$ ) obtenidas vía espectroscopía EDS.

		<b>Ni</b>	<b>Mn</b>	<b>Sn</b>	<b>Fe</b>
<b>Ni<sub>50</sub>Mn<sub>40</sub>Sn<sub>10</sub></b>	<b>At%</b>	49.56	37.68	12.73	0
	$\sigma$	0.87	0.28	1.09	0
<b>Ni<sub>48</sub>Mn<sub>40</sub>Sn<sub>10</sub>Fe<sub>2</sub></b>	<b>At%</b>	46.75	38.12	12.99	2.13
	$\sigma$	0.4	0.34	0.24	0.34
<b>Ni<sub>46</sub>Mn<sub>40</sub>Sn<sub>10</sub>Fe<sub>4</sub></b>	<b>At%</b>	45.24	38.43	12.32	3.91
	$\sigma$	0.45	0.51	0.2	0.19
<b>Ni<sub>44</sub>Mn<sub>40</sub>Sn<sub>10</sub>Fe<sub>6</sub></b>	<b>At%</b>	43.16	39.98	11.02	5.85
	$\sigma$	1.22	1.65	0.76	0.31
<b>Ni<sub>42</sub>Mn<sub>40</sub>Sn<sub>10</sub>Fe<sub>8</sub></b>	<b>At%</b>	41.38	40.16	10.86	7.6
	$\sigma$	1.11	0.78	0.3	0.62

En la tabla se observa que el contenido de Ni es inferior al nominal para todas las aleaciones y que el contenido de Sn está entre 11 y 13%. Los contenidos de Mn y de Fe cambian poco respecto al nominal.

La diferencia entre los valores nominales y los reales podría generar un corrimiento en las temperaturas de transformación; no obstante, la caracterización térmica y estructural confirma que los valores de éstas se encuentran muy cercanos a los reportados para las concentraciones nominales reportadas en la literatura [31].

### 3.1.4 Microscopía óptica

La microestructura de la aleación Ni<sub>50</sub>Mn<sub>40</sub>Sn<sub>10</sub> se muestra en la figura 3.10 (a)-(c). No se observan segundas fases, lo cual es consistente con los patrones de difracción de rayos X, en donde todos los picos corresponden a la fase martensita. En la figura 3.10(a) se aprecia la aparición de granos definidos dentro de los cuales hay plaquetas de martensita. La transformación en las aleaciones mostradas en las figs. 3.10 (b)-(c) es completa es decir que sólo aparece fase martensita y no se observa austenita remanente. La orientación de las variantes de martensita en el interior de los granos se presenta al azar. Los puntos negros que se aprecian en las imágenes son poros que se generaron al momento de atacar químicamente la muestra.

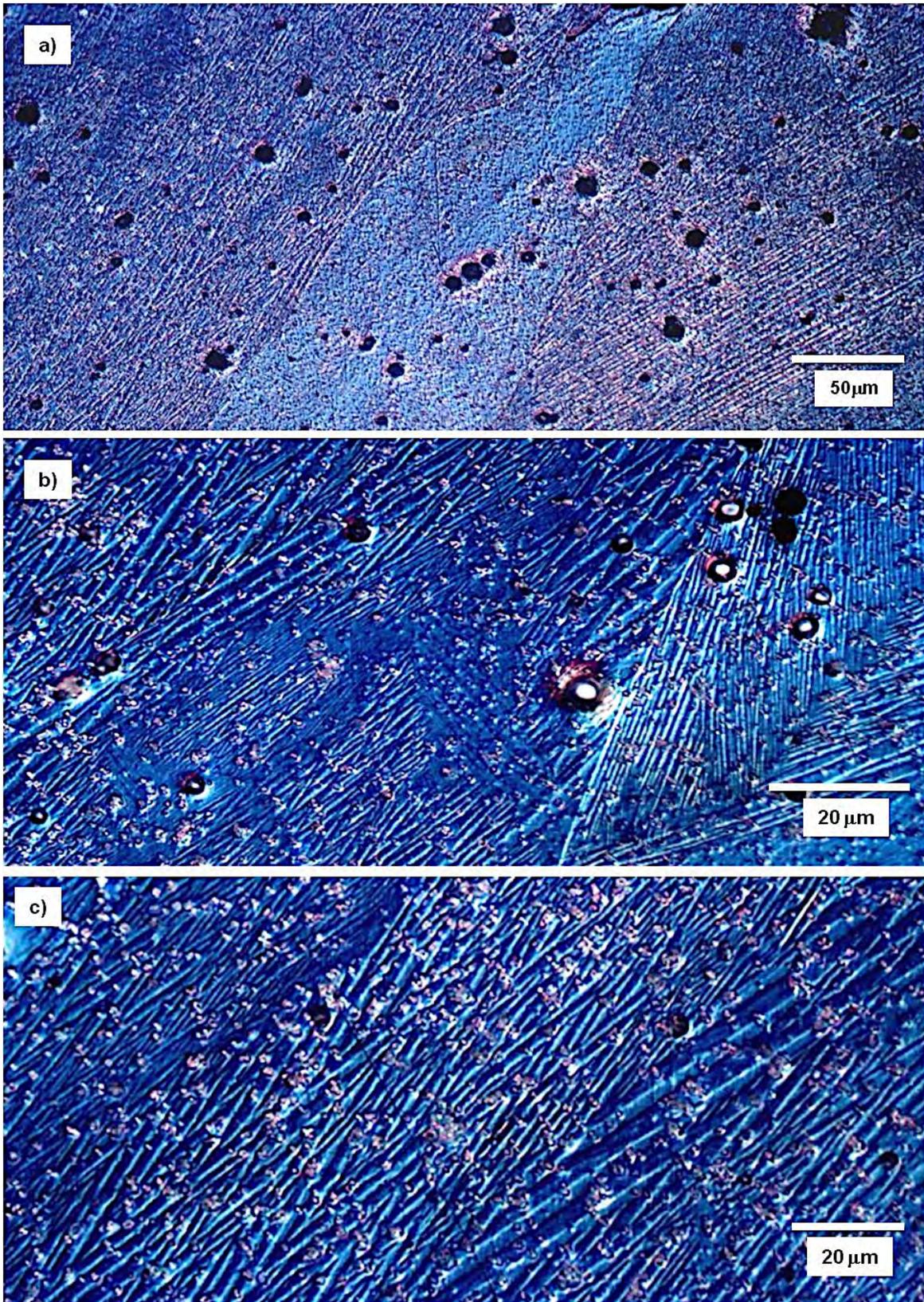
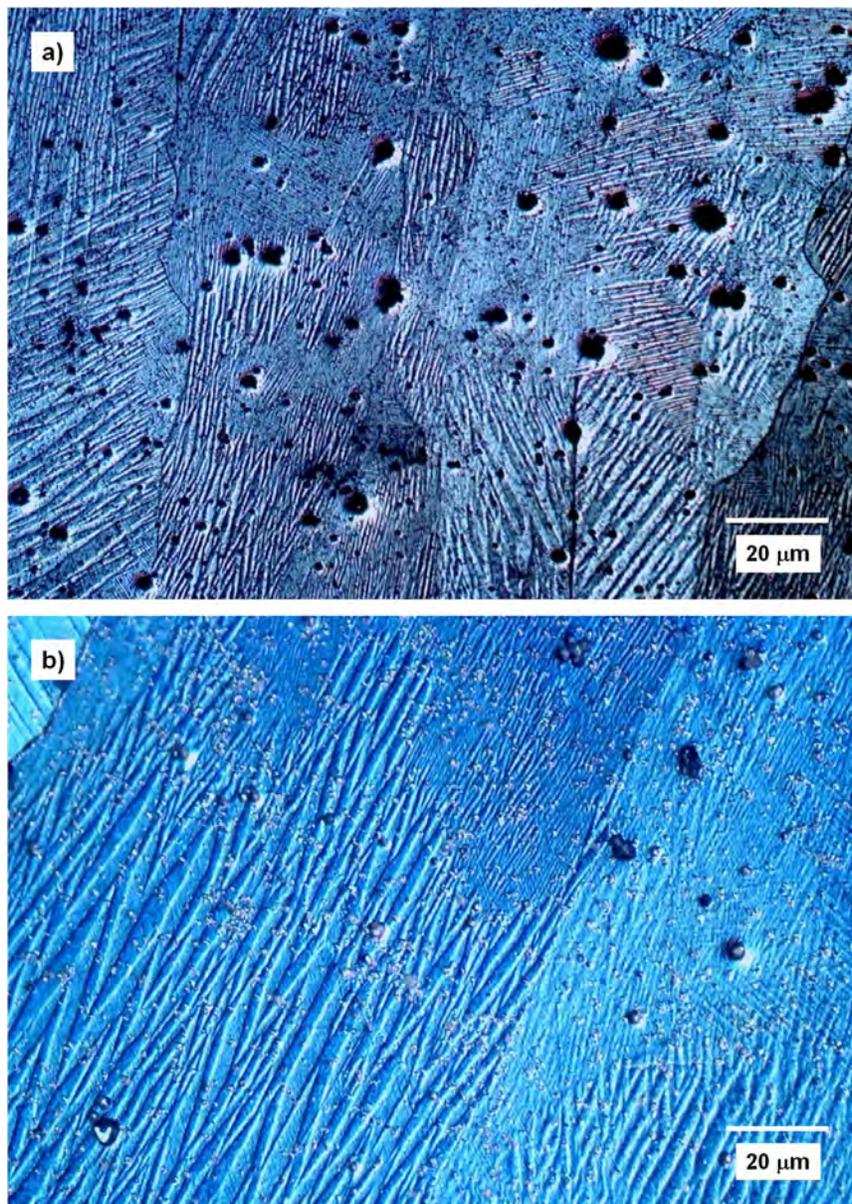


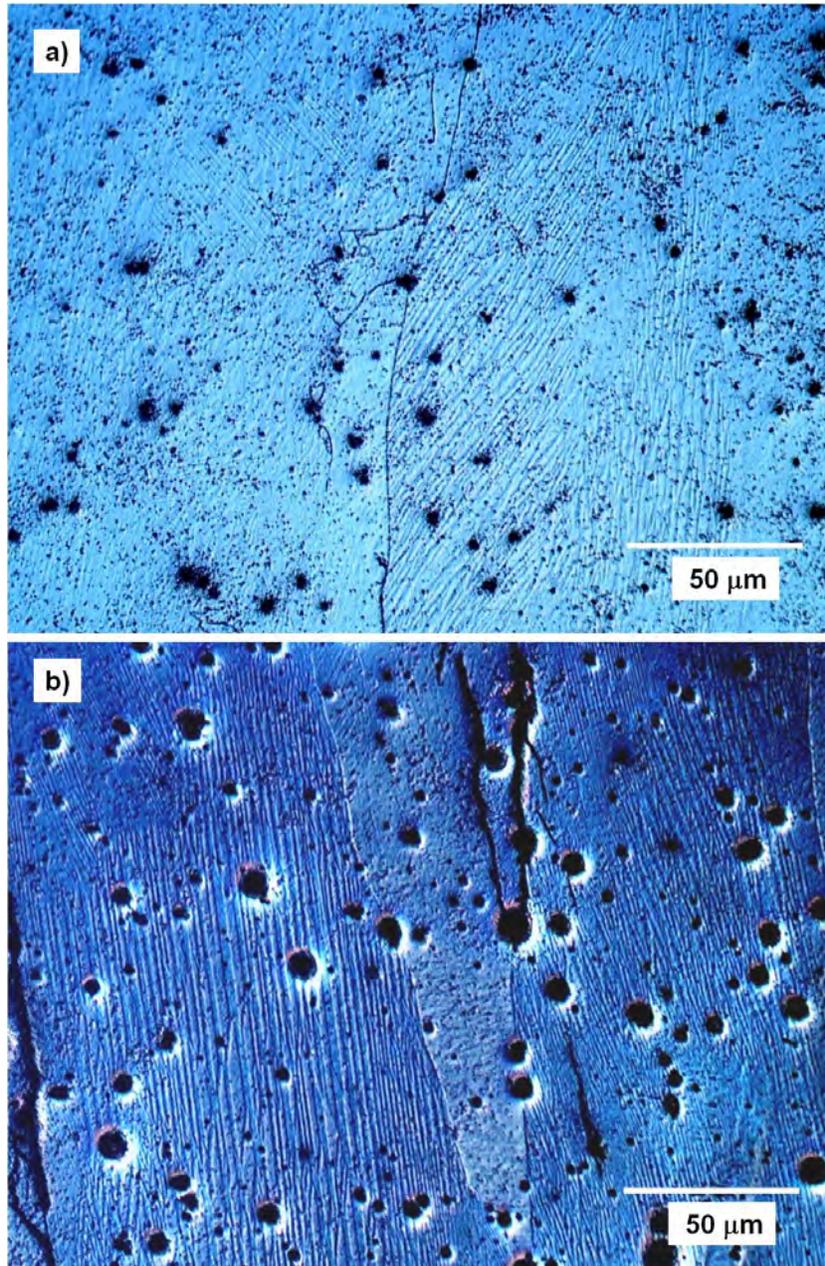
Figura 3.10 Imágenes de microscopía óptica para la aleación  $Ni_{50}Mn_{40}Sn_{10}$ , a) 200X, b) y c) 500X.

En la figura 3.11(a)-(b) se aprecia la microestructura para la aleación  $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_2$ , la cual es muy similar a la mostrada anteriormente. Los límites de grano son claramente visibles y la martensita no muestra un orden preferencial dentro de éstos. Además, se observan grietas a lo largo de las incipientes fronteras de grano, lo que indica una baja resistencia en los límites y la fragilidad de la aleación. Por sus características, esta microestructura es más parecida a la reportada para aleaciones con un contenido de Sn igual a 0.05% [31].



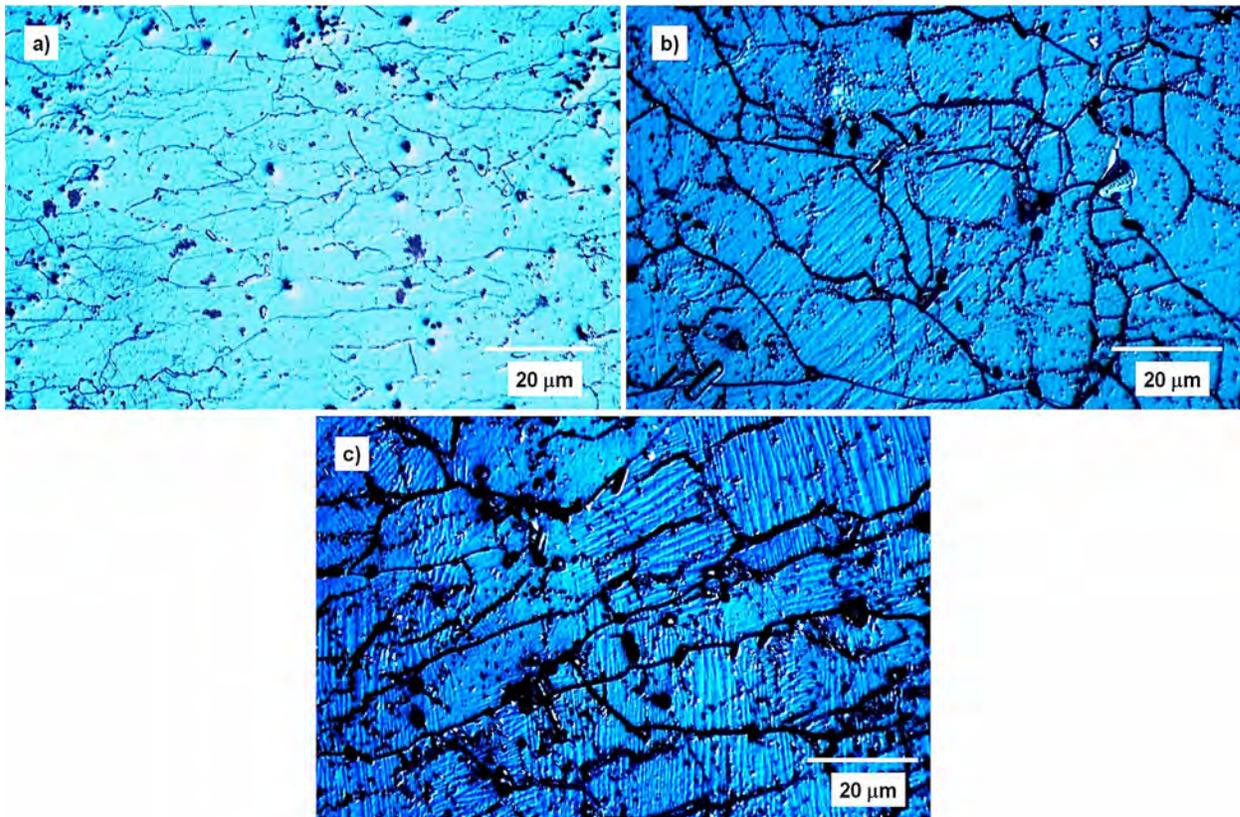
**Figura 3.11** Microestructuras de la aleación  $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_2$ , (a) 200 X, (b) 500 X.

La microestructura mostrada en la figura 3.12 (a)-(b) corresponde a la aleación  $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_4$ . Al igual que para un contenido de 2% at. de Fe, los límites de grano se muestran claramente definidos. Como se muestra en 3.12 (b), las placas de martensita en el interior de los granos no tienen una dirección uniforme, pero son más paralelas entre sí que en las aleaciones anteriores. En esta micrografía también puede apreciarse que los poros, ya presentes en la muestra, incrementaron su tamaño.



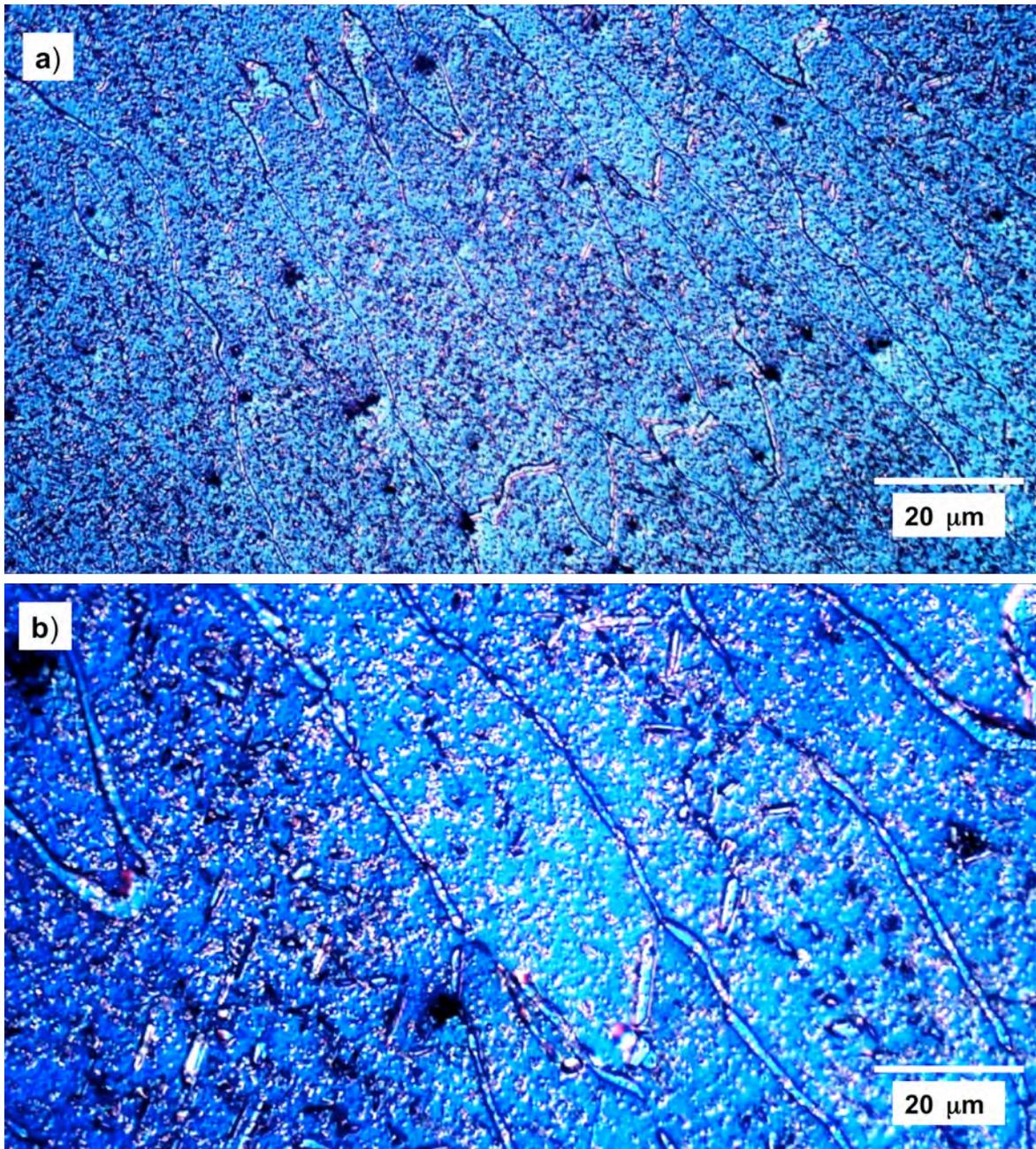
**Figura 3.12** Micrografías de la aleación  $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_4$ ; en ambos casos a 200X.

En la figura 3.13 (a)-(c) puede observarse la microestructura para la aleación  $Ni_{44}Mn_{40}Sn_{10}Fe_6$ . Después de 10 segundos de ataque químico comienza a apreciarse la estructura martensítica dentro de granos claramente definidos y cuyo tamaño varía entre 30-150  $\mu m$ , como se aprecia en la figura 3.13(a). Para revelar con mayor intensidad tanto las fronteras de grano como la estructura, se incrementó el tiempo de ataque a 20 segundos, razón por la cual los límites aparecen sobre-atacados en las figs. 3.14 (b)-(c). No obstante, al interior de los granos puede apreciarse que las placas de martensita son paralelas entre sí, pero diferentes en orientación a la martensita encontrada en los granos adyacentes; esta observación es consistente con la reportada por Krenke y colaboradores para esta misma composición [28].



**Figura 3.13** Microestructura de la aleación  $Ni_{44}Mn_{40}Sn_{10}Fe_6$ , a) 200X, b) y c) 500X.

La aleación  $Ni_{42}Mn_{40}Sn_{10}Fe_8$  exhibe una microestructura de austenita y se muestra en la figura 3.15 (a)-(b). Los granos son de tipo columnar y tanto en sus fronteras como en su interior se observan precipitados agregados de una segunda fase; que probablemente sean de fase  $\gamma$ , como la presente en sistemas similares. Sin embargo, esta fase no se detectó a través del análisis de rayos X.



*Figura 3.14* Micrografías de la aleación  $Ni_{42}Mn_{40}Sn_{10}Fe_8$ , (a) 200 X, (b) 500 X.

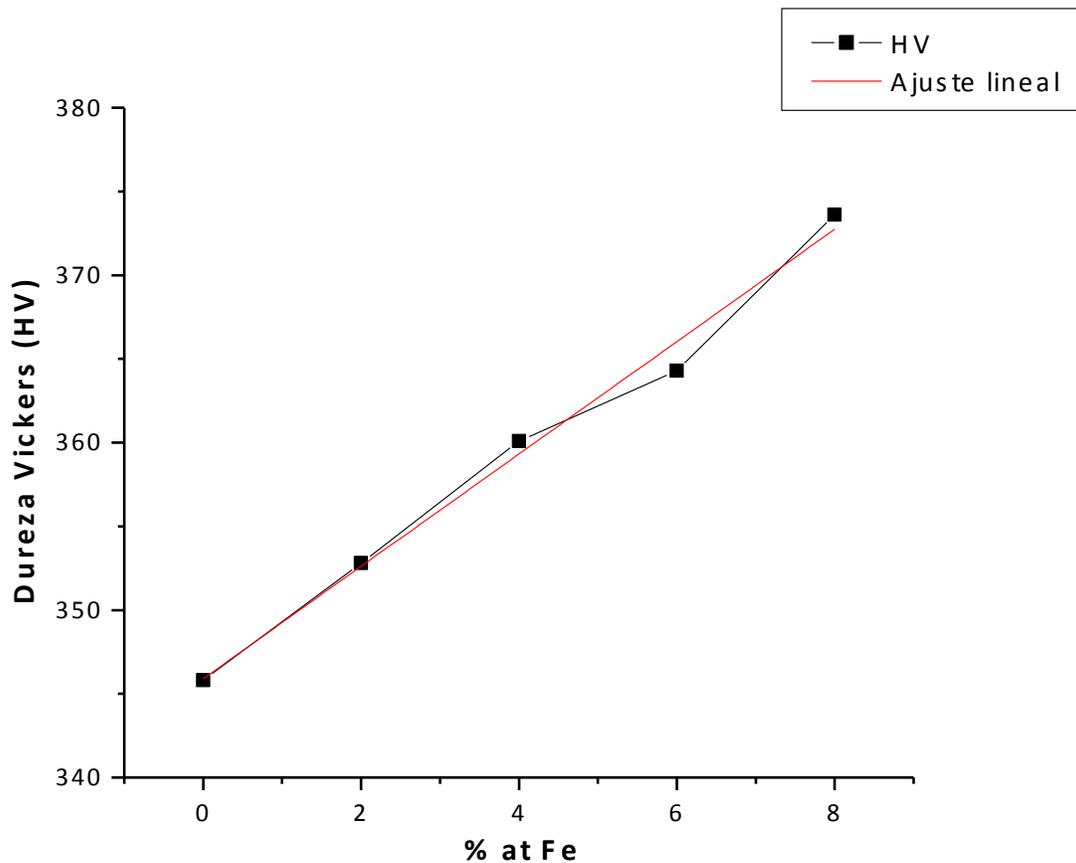
### 3.1.5 Microdureza

En la tabla 3.5 se muestran los valores de microdureza obtenidos en las aleaciones. La tendencia observada en la gráfica de HV en función de la concentración, indica que existe un incremento en la dureza conforme se incrementa el % at. de Fe. El ligero descenso en el valor de la dureza para 6% Fe pudiera deberse a la coexistencia de las fases austenita

y martensita, como se ha reportado para la aleación  $\text{Ni}_{39+x}\text{Mn}_{50}\text{Sn}_{11-x}$  ( $x=2$ ) [39]. La dureza en función del contenido de Fe y su ajuste lineal se muestran en la figura 3.15. La ecuación que modela la regresión corresponde a:

$$y = 3.355 (\% \text{Fe}) + 345.9$$

<b>Tabla 3.5 Microdureza Vickers para el sistema Ni-Mn-Sn-Fe</b>				
<b>% Fe</b>	<b>HV</b>	<b>HRC</b>	<b>HV (GPa)</b>	<b><math>\sigma</math></b>
0	345.8	35.02	3.391	23.3
2	352.8	35.92	3.460	13.5
4	360.1	36.90	3.532	14.7
6	364.3	37.10	3.573	19.8
8	373.6	38.28	3.664	19.2



*Figura 3.15 Dureza Vickers en función de la concentración de Fe*

### 3.1.6 Magnetometría

Las figuras 3.34 (a) y (b) muestran las gráficas de magnetización en función de la temperatura para la aleación  $\text{Ni}_{42}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_8$  a 5 mT y 5T, respectivamente.

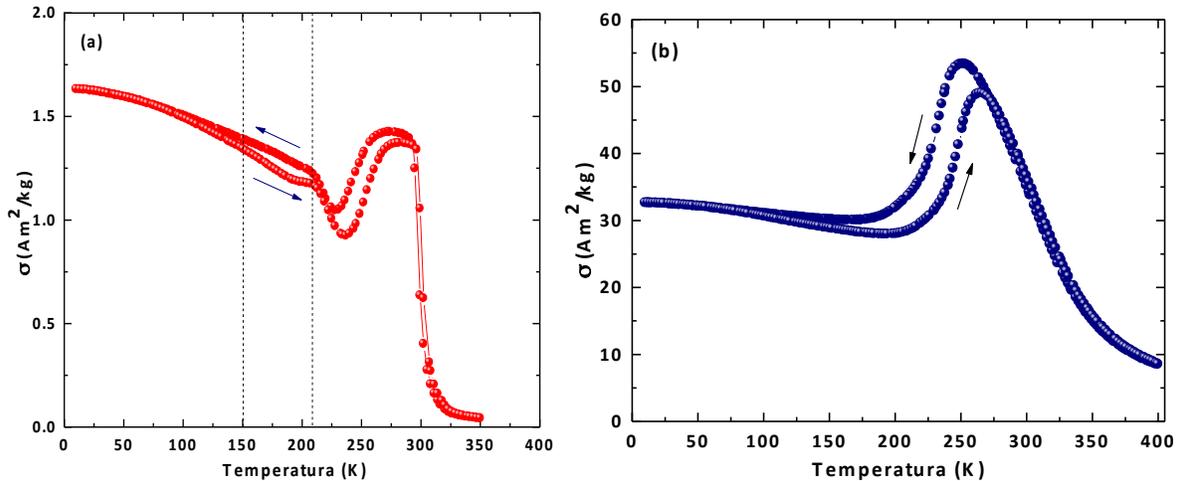
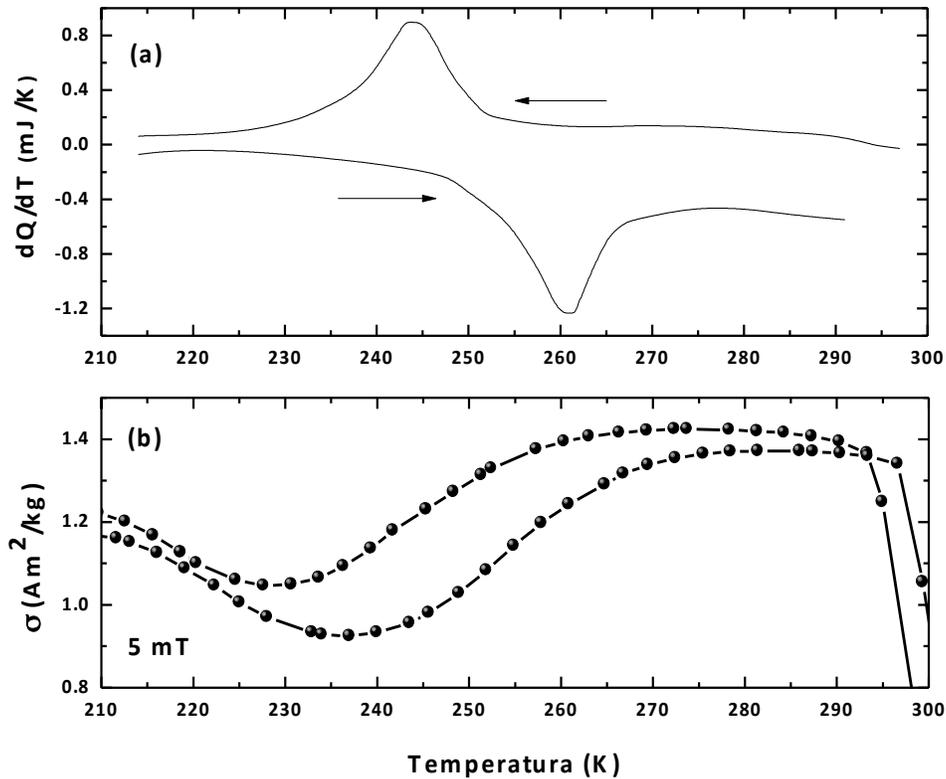


Figura 3.34 Curvas de magnetización en función de la temperatura para la aleación con 8% at Fe: (a) 5 mT y (b) 5 T.

Partiendo de los datos de la gráfica a bajo campo [figura 3.34 (a)] se realizó el cálculo de la temperatura de Curie para la fase austenita a partir del mínimo de la curva  $dM/dT$  (T); el valor obtenido fue de 300 K. Sin embargo, la temperatura de transición magnética de la martensita no pudo ser determinada debido a que es mayor que la temperatura de la transformación estructural.

En la misma gráfica se aprecia que el desdoblamiento (separación) que se observa entre las curvas  $\sigma(T)$  a 5mT entre 150 K y 208 K, se debe a que cuando la muestra se enfría en presencia del campo magnético, este último produce cierta orientación preferencial de los momentos y los dominios magnéticos de la martensita según la dirección del campo. Como muestra la figura 3.34 (b) la transformación martensita-austenita conlleva un salto en la magnetización de saturación  $\Delta\sigma \sim 40 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ .

En la gráfica 3.35 se muestran las gráficas de calorimetría diferencial de barrido y de  $\sigma(T)$  a 5mT para la aleación con 8% at Fe. Esta última gráfica permite identificar también las temperaturas de transición estructural.

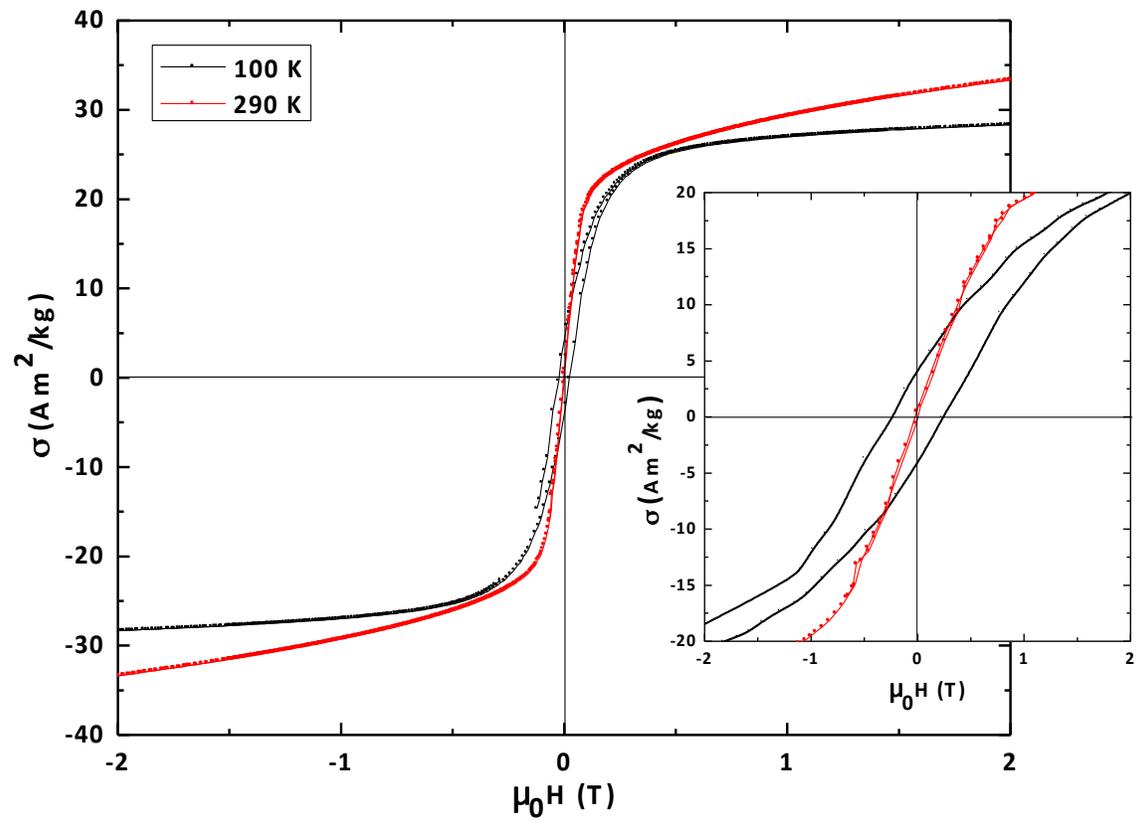


**Figura 3.35** Curvas de DSC (a) y de magnetización en función de la temperatura (b) para la aleación  $Ni_{42}Mn_{40}Sn_{10}Fe_8$  en la región de la transición estructural.

La figura 3.36 muestra los ciclos de histéresis, medidos a 100 K y 290 K para la aleación  $Ni_{42}Mn_{40}Sn_{10}Fe_8$ , mientras que el gráfico insertado muestra la región de bajo campo de ambos ciclos.

Nótese que mientras que para la fase martensita existe una coercitividad apreciable de 494 T, para la fase austenita esta es prácticamente cero. Esto último se debe a que el rango de existencia del ferromagnetismo para la fase austenita es muy estrecho ( $T_C - A_f = 33$  K).

Obsérvese también que en lugar de saturar, el ciclo de histéresis a 290 K muestra un aumento progresivo de la magnetización conforme se incrementa el campo, lo que refleja la presencia de una componente fuertemente paramagnética en esta aleación

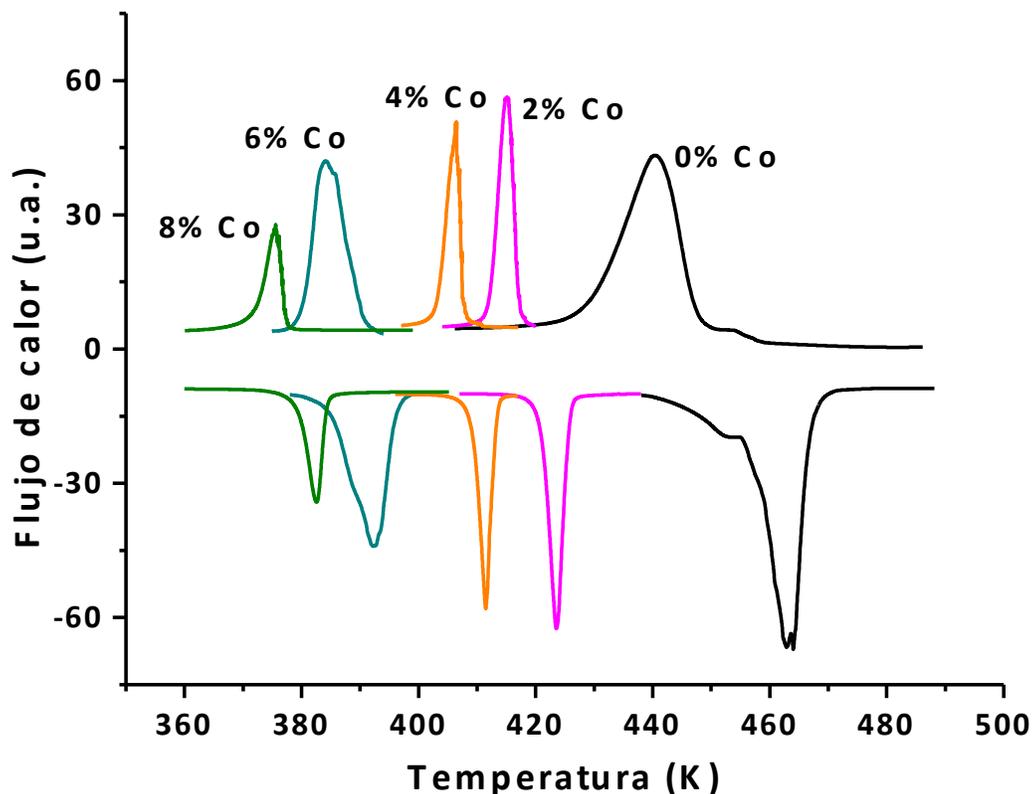


*Figura 3.36 Ciclos de histéresis para la aleación con 8% at Fe a 100 K y 290 K.*

## 3.2 Ni-Mn-Sn-Co

### 3.2.1 Calorimetría Diferencial de Barrido

Los termogramas obtenidos mediante DSC para cada composición se presentan en la figura 3.16. La tendencia mostrada por estas gráficas es que al incrementar el contenido de Co, se disminuyen las temperaturas de transformación. Comparando con la literatura, se aprecia que las temperaturas se encuentran aproximadamente 100 K por encima de las reportadas por Jing y colaboradores [38], para % at. idénticos de Ni y Co; sin embargo, con variaciones de sólo 5 K, las temperaturas corresponden a las encontradas por Krenke et al. para la aleación  $Ni_{50}Mn_{40}Sn_{10}$  [28].



*Figura 3.16* Curvas de DSC para el sistema  $Ni_{50-x}Mn_{40}Sn_{10}Co_x$  ( $x=0, 2, 4, 6$  y  $8$ ).

En la tabla 3.6 se muestra un resumen de las temperaturas de transformación obtenidas para cada composición, el valor de la temperatura de transformación martensítica calculado como  $T_M=(M_s+A_f)/2$ , los cambios de entropía y entalpía, así como el ancho de la histéresis. En el caso de la histéresis no se observa ningún comportamiento regular respecto al contenido de Co.

Tabla 3.6 Resultados de DSC para el sistema $Ni_{50-x}Mn_{40}Sn_{10}Co_x$										
Aleaciones	Enfriamiento				Calentamiento				$T_M$	Histéresis (K)
	$M_S$	$M_F$	$DS_M$	$DH_M$	$A_S$	$A_F$	$DS_A$	$DH_A$		
	(K)	(K)	(J/kg-K)	(J/kg)	(K)	(K)	(J/kg-K)	(J/kg)		
$Ni_{50}Mn_{40}Sn_{10}$	450.2	430.5	51.16	17652	443.2	466.1	52.08	18516	448.3	20
$Ni_{48}Mn_{40}Sn_{10}Co_2$	417	412.9	49.38	27804	417.5	421.9	62.46	26225	417.4	6
$Ni_{46}Mn_{40}Sn_{10}Co_4$	407.6	403.4	71.3	28954	408.3	412.6	66.98	27510	408	6
$Ni_{44}Mn_{40}Sn_{10}Co_6$	390	378.5	58.22	23950	384	396.3	62.24	22630	387.4	9
$Ni_{42}Mn_{40}Sn_{10}Co_8$	377	369.6	49.92	18699	377.8	383.9	49.38	18.84	376.75	7

Las temperaturas de transformación mencionadas en la tabla anterior se muestran graficadas en función del contenido de cobalto en la figura 3.17. Dado el intervalo en el que se presentan las temperaturas para esta aleación y que comprende de 369.6 K a 466.1 K, la fase cristalina estable para todos los porcentajes at. de Co, es la martensita ya que la temperatura ambiente está por debajo de las temperaturas de transformación.

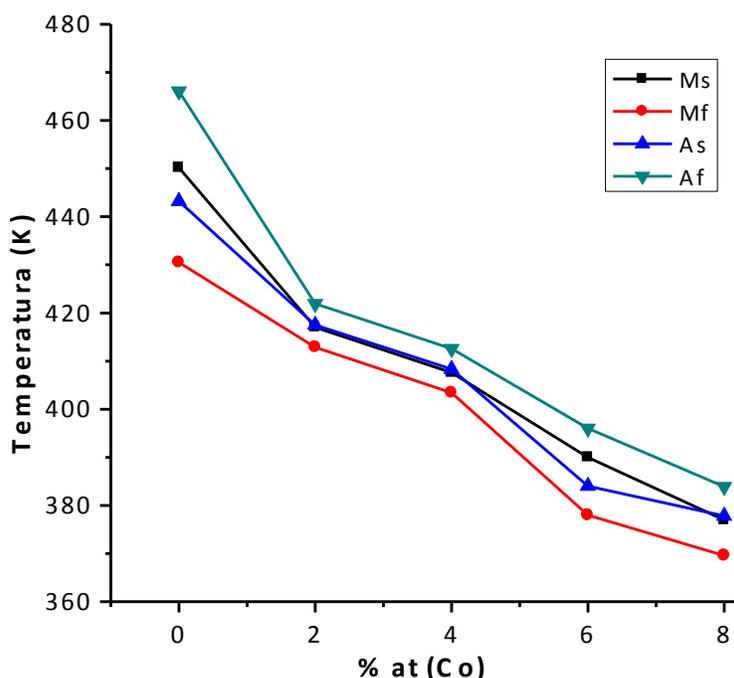
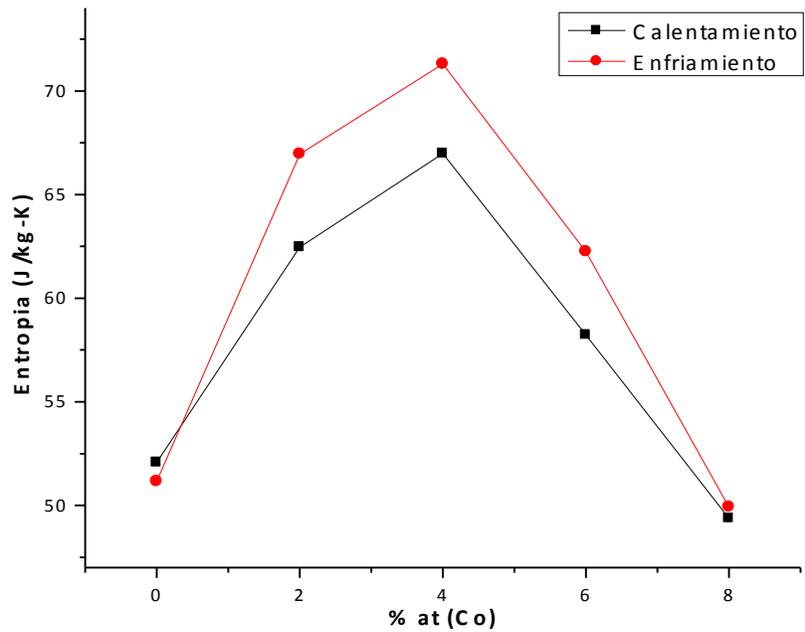


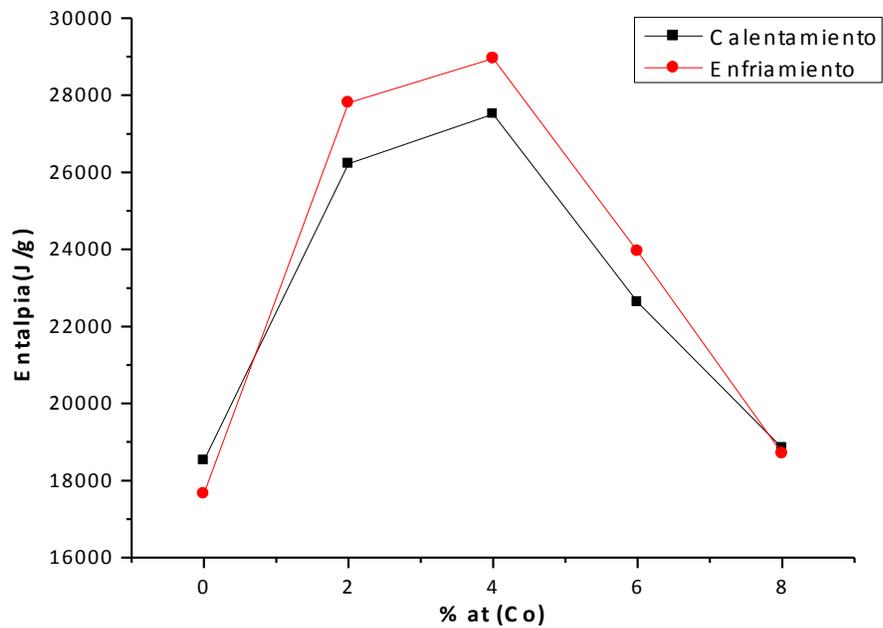
Figura 3.17 Temperaturas de transformación en función del % at de Co

En las figuras 3.18 y 3.19 se muestran, respectivamente, las gráficas de  $\Delta S$  y  $\Delta H$  en función de la concentración de Co. El comportamiento de ambas es consistente entre sí, con un incremento tanto de la entropía como de la entalpía para las concentraciones de 2 y 4% de cobalto y una disminución de ambos valores para 6 y 8%. En la literatura se reportan comportamientos similares debido a la presencia de segundas fases; sin embargo, la caracterización por microscopía óptica no arrojó evidencia de su existencia

en ninguna de las aleaciones. Este comportamiento podría deberse al cambio de fase entre la aleación ternaria (0%) y las aleaciones con cobalto, es decir, el cambio de estructura 14M a 10M; no obstante, sería necesario analizar porcentajes intermedios para establecer una tendencia más clara.



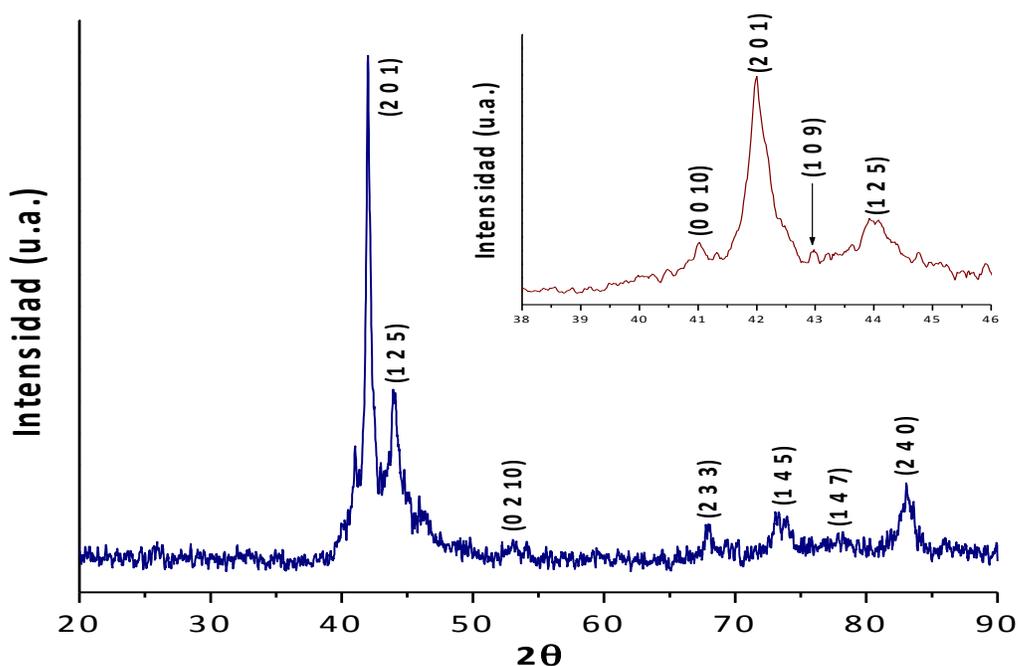
**Figura 3.18** Entropía en función del % at Co



**Figura 3.19** Entalpía en función del % at Co.

### 3.2.2 Difracción de Rayos X

En la figura 3.20 se muestra el patrón de difracción para un contenido de Co igual a 2%. Según Jing y colaboradores, la estructura cristalina corresponde a una martensita tipo 10M ortorrómbica [39]. Los parámetros de celda obtenidos mediante FullProf,  $a = 0.431$  nm,  $b = 0.561$  nm,  $c = 2.160$  nm y  $\beta = 90^\circ$ , son muy cercanos a los reportados en la literatura para aleaciones con composición nominal  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  [29]. En el inserto se muestra a detalle el intervalo  $38^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$ .



*Figura 3.20* Difractograma para la aleación  $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Co}_2$

El patrón de difracción para un contenido de Co igual a 4% se muestra en la figura 3.21; en este caso también se trata de martensita modulada 10M con parámetros de red  $a = 0.431$  nm,  $b = 0.562$  nm,  $c = 2.181$  nm y  $\beta = 90^\circ$ .

En comparación con la literatura, donde para porcentajes idénticos de cobalto se encontró una mezcla de martensita y austenita [38], en este patrón se observa una sola fase. Esto se debe a que en las aleaciones reportadas tanto el níquel como el manganeso varían respecto a la composición estudiada, alterando sensiblemente los valores de las temperaturas de transformación; para Jing et al.,  $M_s$  se sitúa alrededor de los 305 K para  $\text{Ni}_{46}\text{Co}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ , mientras que en nuestra aleación, este valor es cercano a 407.6 K.

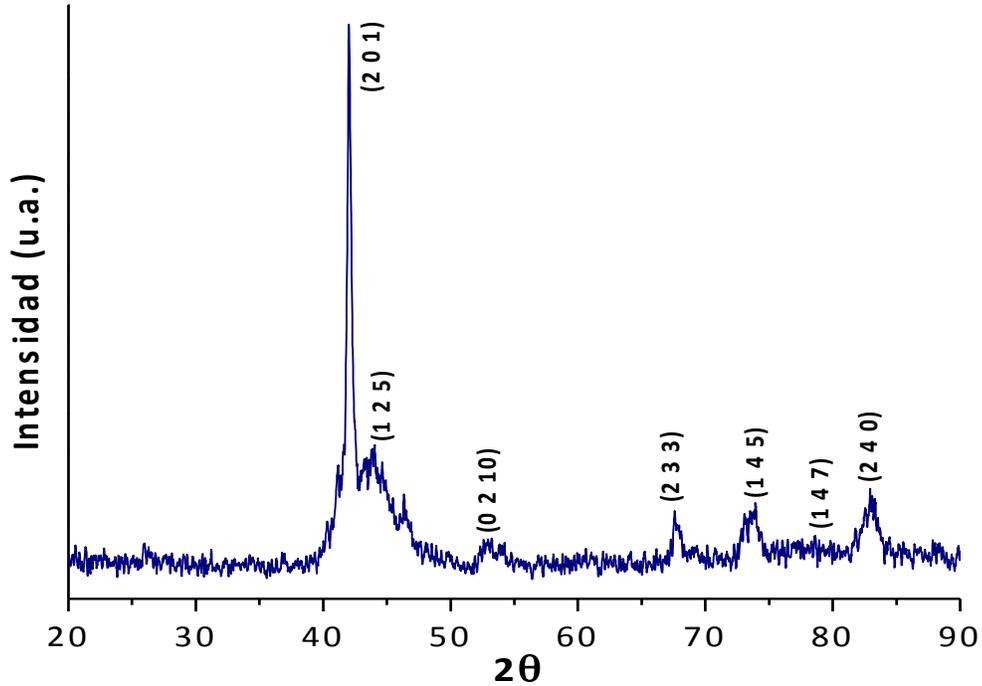


Figura 3.21 Patrón de difracción para la aleación  $Ni_{46}Mn_{40}Sn_{10}Co_4$

La figura 3.22 muestra el patrón de difracción para la aleación cuyo contenido de Co es de 6%. Al igual que las aleaciones con 2 y 4% de Co, su estructura es martensita ortorrómbica tipo 10M, la cual tiene como parámetros de red:  $a = 0.430$  nm,  $b = 0.562$  nm,  $c = 2.202$  nm y  $\beta = 90^\circ$ . El intervalo  $40^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$  se muestra a detalle en el inserto.

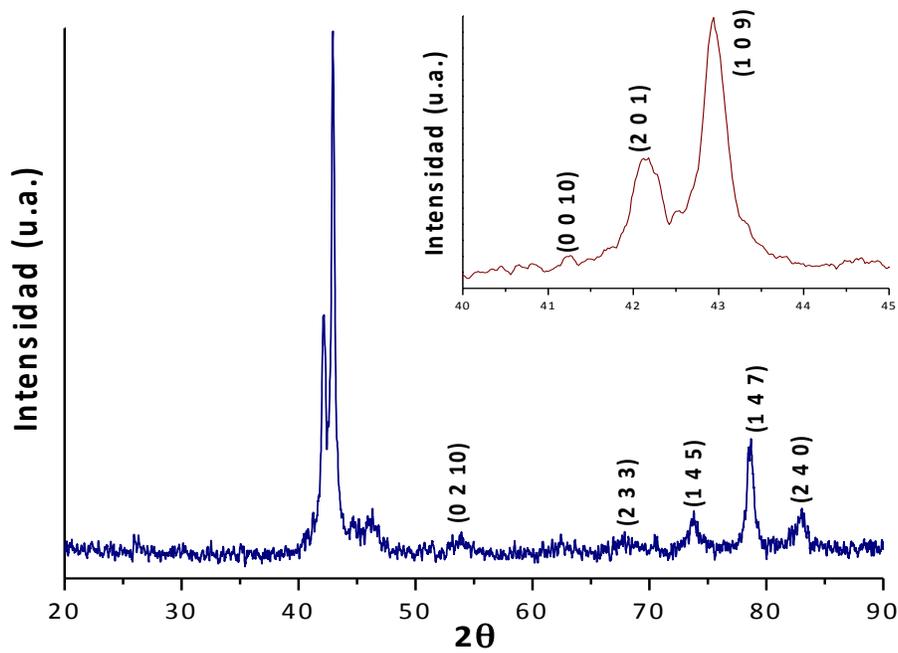
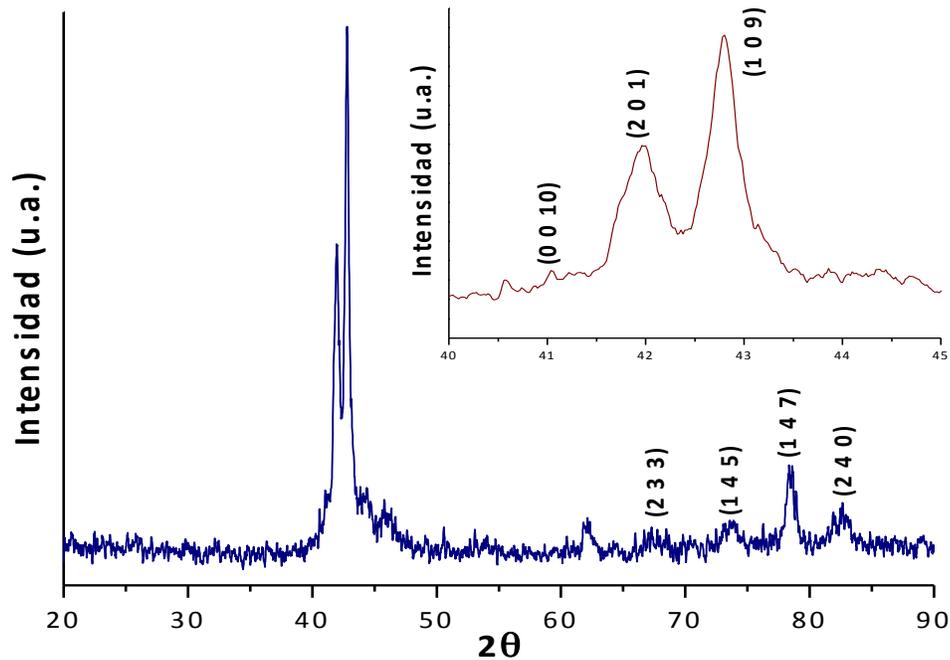


Figura 3.22 Patrón de difracción para la aleación  $Ni_{44}Mn_{40}Sn_{10}Co_6$

El patrón de difracción para la aleación  $\text{Ni}_{42}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Co}_8$  se aprecia en la figura 3.23. Como en el caso anterior, su estructura es martensita modulada tipo 10M, cuyos parámetros de celda son:  $a = 0.428 \text{ nm}$ ,  $b = 0.559 \text{ nm}$ ,  $c = 2.101 \text{ nm}$  y  $\beta = 90^\circ$ . Obsérvese en el inserto la magnificación del intervalo  $40^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ .



**Figura 3.23** Patrón de difracción para la aleación  $\text{Ni}_{42}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Co}_8$ .

Para un contenido de 6% de cobalto, se reportan estructuras cristalinas diferentes dependiendo de la composición; en el caso de Jing et al., se trata de una austenita tipo  $L2_1$  a temperatura ambiente para la aleación  $\text{Ni}_{44}\text{Co}_6\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$  [38]; sin embargo, para D.Y. Cong y colaboradores las estructuras encontradas, vía microscopía óptica, corresponden a martensita para la aleación  $\text{Ni}_{44}\text{Co}_6\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  y a austenita para  $\text{Ni}_{42}\text{Co}_8\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  [33].

Como se mencionaba anteriormente, la variación en los contenidos de Mn y Sn genera un cambio importante en las temperaturas de transformación; para nuestras aleaciones, estos valores son más cercanos a la composición  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  la cual también ha sido reportada con una estructura ortorrómbica tipo 10M [29], misma que hemos obtenido para todos los porcentajes de cobalto.

El cálculo de los parámetros de celda, que se muestra resumido en la tabla 3.8 para cada una de las aleaciones, estos no muestran una tendencia como resultado de la adición del cuarto elemento. Los valores se mantienen muy cercanos a los reportados en la literatura para  $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$  con  $x=11$  [29].

% Co	a (nm)	b (nm)	c (nm)	$\beta$
0	0.433	0.557	2.997	90°
2	0.431	0.561	2.160	90°
4	0.431	0.562	2.181	90°
6	0.430	0.562	2.202	90°
8	0.428	0.559	2.101	90°

### 3.2.3 Microscopía electrónica de barrido

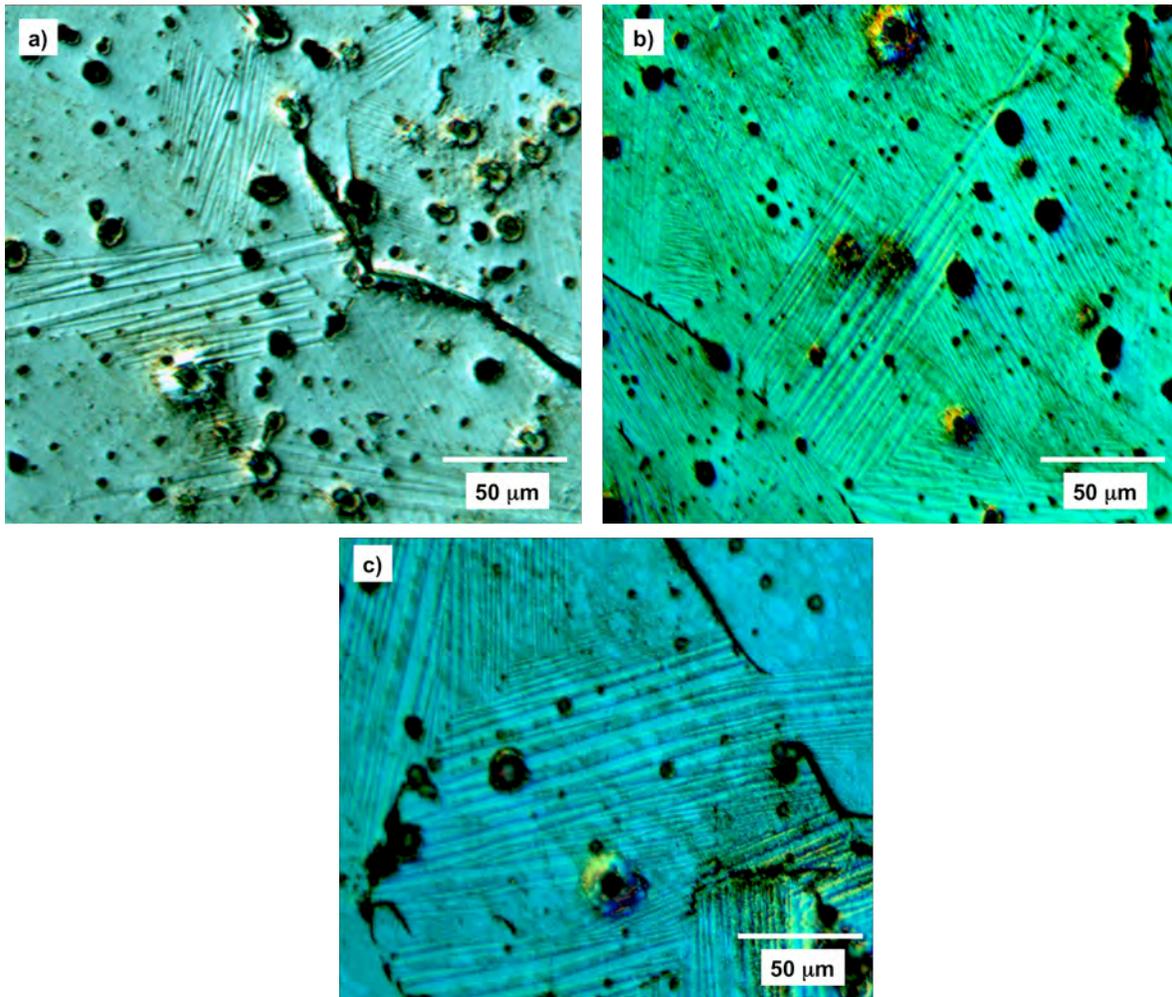
En la tabla 3.9 se muestran las composiciones y la desviación estándar obtenidas en la espectroscopía EDS.

		Ni	Mn	Sn	Co
$Ni_{50}Mn_{40}Sn_{10}$	At%	49.56	37.68	12.73	0
	$\sigma$	0.87	0.28	1.09	0
$Ni_{48}Mn_{40}Sn_{10}Co_2$	At%	47.09	37.24	13.13	2.55
	$\sigma$	0.77	0.99	0.46	0.42
$Ni_{46}Mn_{40}Sn_{10}Co_4$	At%	45.78	37.31	13.01	3.90
	$\sigma$	0.16	0.23	0.32	0.24
$Ni_{44}Mn_{40}Sn_{10}Co_6$	At%	43.19	37.66	13.49	5.66
	$\sigma$	0.64	0.79	0.67	0.23
$Ni_{42}Mn_{40}Sn_{10}Co_8$	At%	41.75	38.21	12.26	7.77
	$\sigma$	0.42	0.27	0.45	0.17

Como puede apreciarse en la tabla, los contenidos de Ni y Mn son inferiores a los nominales para todas las aleaciones, aunque el Mn se mantiene alrededor del 37% y el contenido de Sn se ubica entre 12 y 13%. El contenido de Co cambia poco respecto al nominal. Existe evidencia de que la diferencia entre los valores nominales y los reales produce un aumento en las temperaturas de transformación reportadas [33].

### 3.2.4 Microscopía óptica

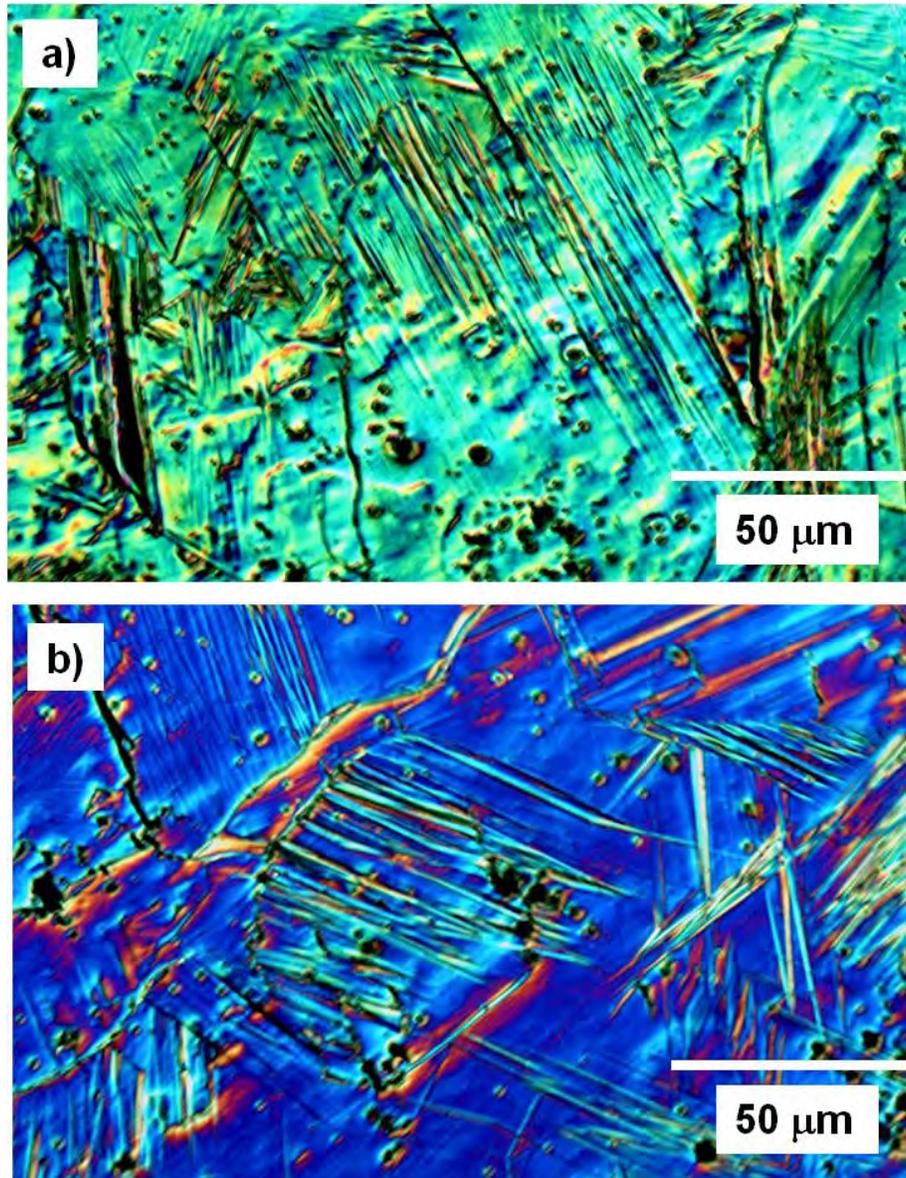
La microestructura para la aleación  $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Co}_2$  puede observarse en la figura 3.24 (a)-(c). No se observan segundas fases; la orientación de las líneas de martensita es multidireccional pero no existen límites de grano bien definidos, a diferencia de la microestructura reportada por D.Y. Cong et al. [33], donde las placas de martensita son más finas, paralelas y unidireccionales al interior de los granos. El ataque químico de la muestra originó picaduras que aparecen en las imágenes como puntos negros.



*Figura 3.24* Imágenes de microscopía óptica para la aleación  $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Co}_2$ .

Las figuras 3.25(a)-(b) corresponden a la aleación  $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Co}_4$ . Al igual que en el caso anterior, no existen límites de grano claramente definidos, aunque en las micrografías puede notarse la presencia de las variantes de la martensita. No hay

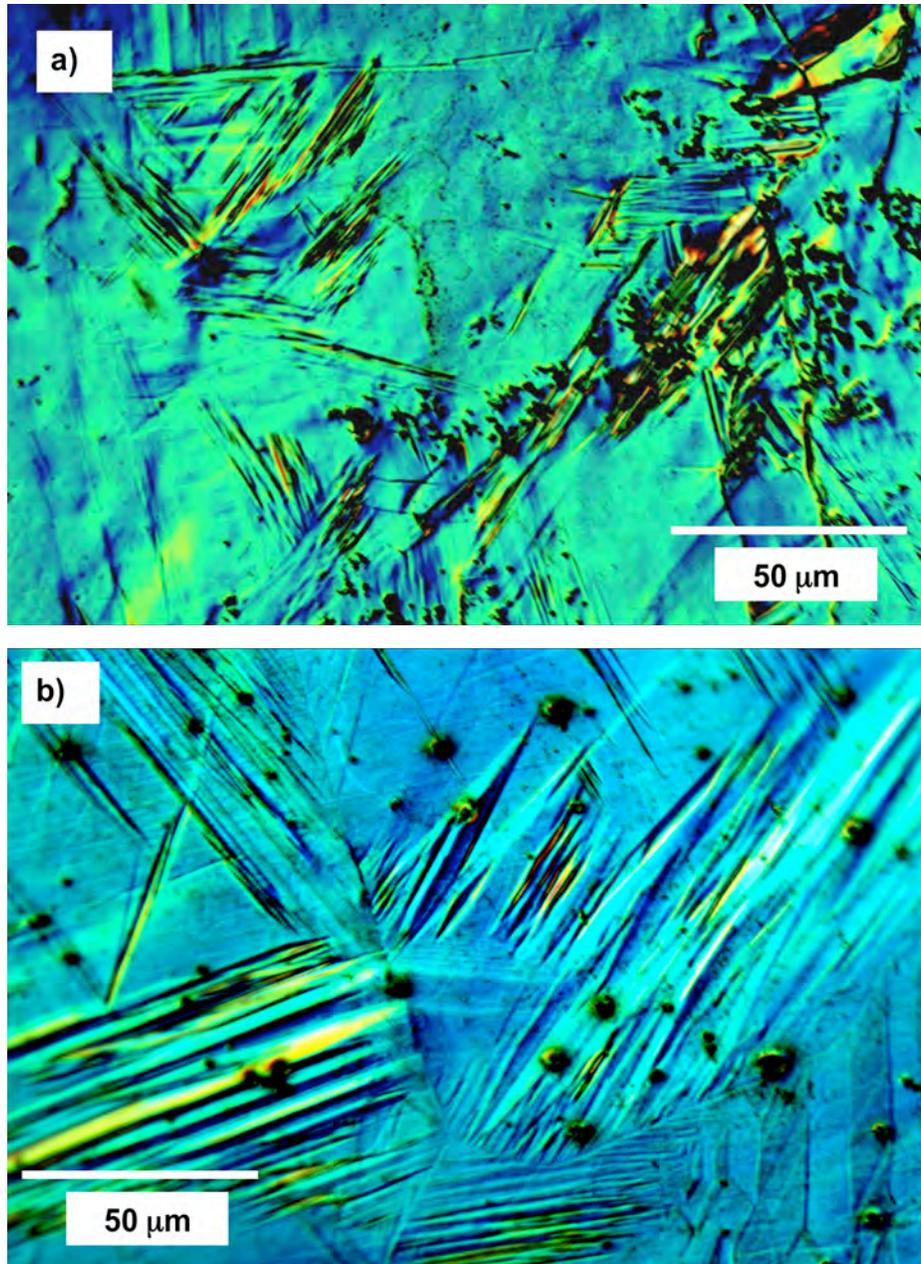
presencia de segundas fases, lo que es consistente con el patrón de difracción obtenido; también pueden apreciarse algunos huecos producto de la fusión y el posterior ataque químico.



*Figura 3.25 Microestructuras de la aleación  $Ni_{46}Mn_{40}Sn_{10}Co_4$ .*

En la figura 3.26 se muestra la microestructura de la aleación  $Ni_{44}Mn_{40}Sn_{10}Co_6$ . Como en el caso anterior, las agujas de martensita comienzan a definirse en la figura 3.26(a). No existe dirección preferencial, paralelismo o límites de grano definidos; tampoco se aprecian segundas fases. Con un ataque químico más prolongado, se consiguió una mejor visibilidad de las agujas; en la figura 3.26 (b) puede observarse que la mayoría se

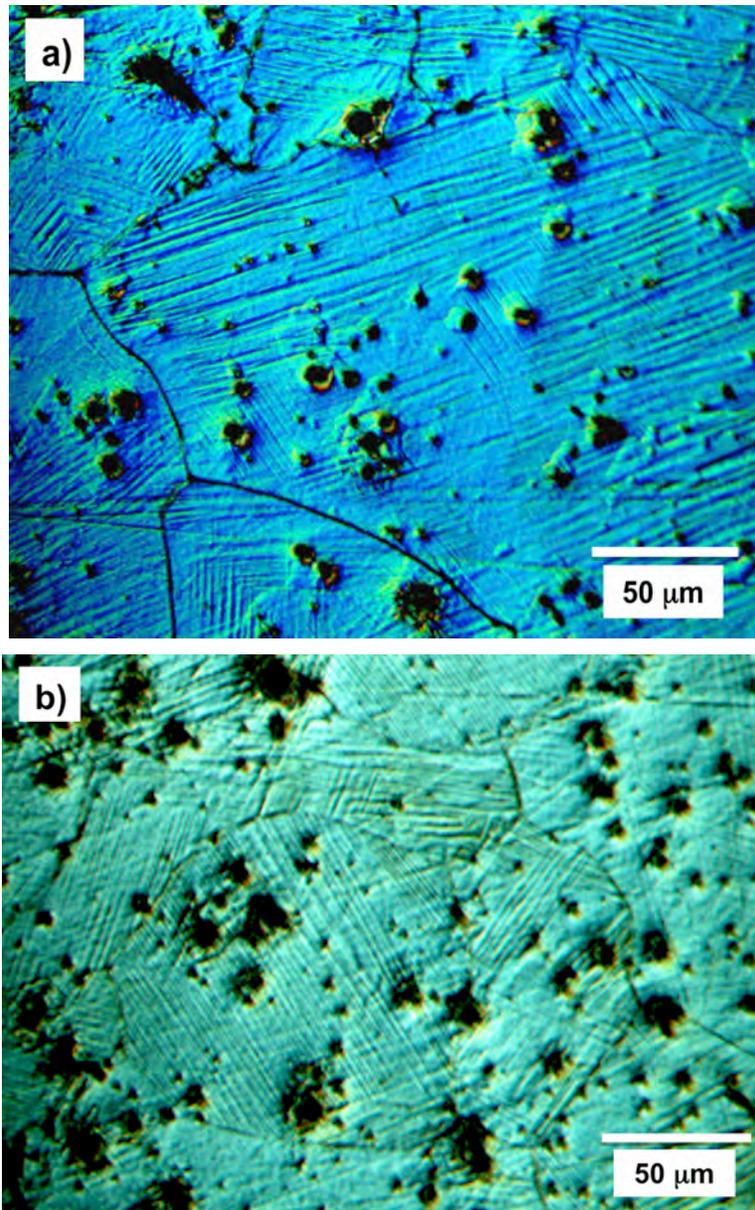
muestran desordenas, en una configuración más similar a la reportada para contenidos de 5% de Sn. Sin embargo, en la esquina inferior derecha también pueden observarse placas muy gruesas que corresponden a las encontradas para 13% de Sn [28].



*Figura 3.26* Micrografías de microscopía óptica de la aleación  $Ni_{44}Mn_{40}Sn_{10}Co_6$ .

En la figura 3.27 (a)-(b) se aprecia una martensita típica con fronteras de grano y placas finas y paralelas en su interior. A pesar de que en (b) comienza a definirse la estructura y la dirección de las plaquetas, no se sometió a un mayor ataque químico para evitar la

quemadura por el sobreataque y aparición excesiva de picaduras Sin embargo, la microestructura en general corresponde a lo encontrado en la literatura [28, 33].



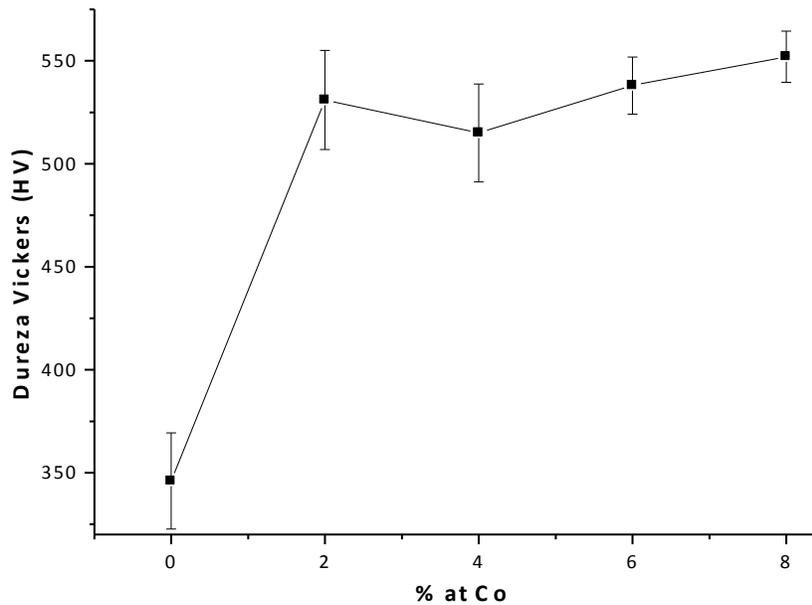
*Figura 3.27* Micrografías de microscopía óptica de la aleación  $Ni_{42}Mn_{40}Sn_{10}Co_8$ .

### 3.2.5 Microdureza

Los valores de microdureza obtenidos en las aleaciones se muestran en la tabla 3.10. En la gráfica de HV en función de la concentración se observa un incremento en la dureza

conforme aumenta el % at. de cobalto; comparando estos resultados con los obtenidos con el hierro, se aprecia que el incremento de dureza de la aleación ternaria Ni<sub>50</sub>Mn<sub>40</sub>Sn<sub>10</sub> al agregar cobalto es el incremento es más rápido que el registrado para Fe. Esta diferencia importante entre la dureza de la aleación ternaria y las aleaciones con cobalto probablemente está ligada al hecho de que la primera tiene una estructura de martensita modulada tipo 14 M y las aleaciones de cobalto tienen una martensita tipo 10M.

<b>Tabla 3.9 Microdureza Vickers para el sistema Ni-Mn-Sn-Co</b>				
<b>% Co</b>	<b>HV</b>	<b>HRC</b>	<b>HV (GPa)</b>	<b>σ</b>
0	346	35	3.39	23.3
2	531	51	5.21	24.0
4	515	50	5.05	23.8
6	538	52	5.28	13.9
8	552	52	5.41	12.4



*Figura 3.28 Gráfica de HV vs % at. de Co*

### 3.2.6 Magnetometría

Los resultados de magnetización se muestran para las aleaciones con contenidos de 8% at Fe y 8% at Co; las gráficas de magnetización en función de la temperatura  $\sigma(T)$  para la aleación  $\text{Ni}_{42}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Co}_8$  a 5 mT y 5 T se muestran en las figuras 3.32 (a) y (b), respectivamente.

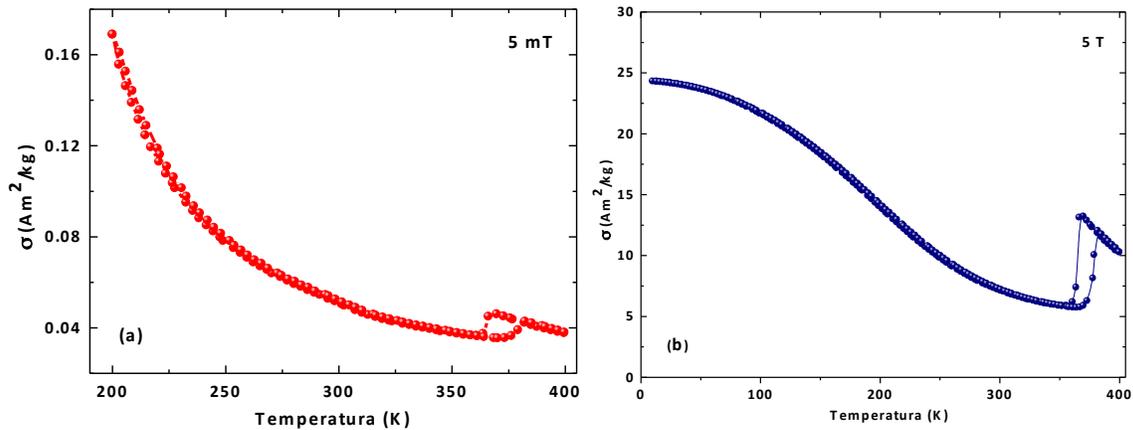
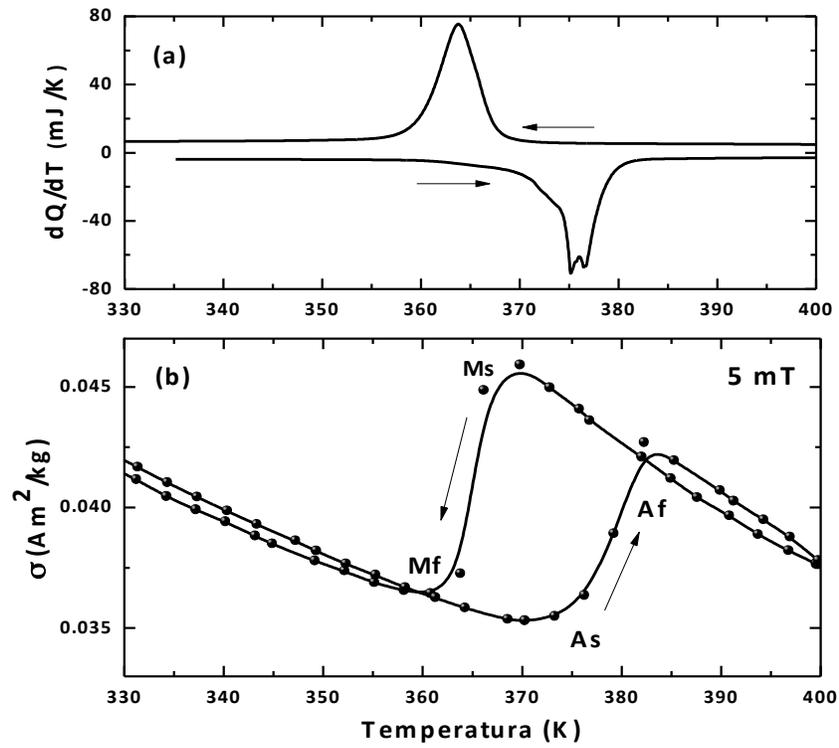


Figura 3.32 Curvas de magnetización en función de la temperatura para la aleación con 8% at Co: (a) 5 mT y (b) 5 T.

Como puede observarse, asociado a la transformación martensita-austenita, y viceversa, se produce una variación de magnetización que resulta de la variación de las interacciones magnéticas entre los átomos de manganeso debido al cambio de las distancias interatómicas.

Por otro lado, tanto los valores de magnetización máxima como la forma de la curva  $\sigma(T)$  por debajo de la temperatura a la que ocurre la transición estructural [figura 3.32 (b)], son característicos de la fase martensita en estos materiales [30]. Además, la fase posee una baja magnetización de saturación y una transición magnética ancha debido a su compleja estructura magnética [40].

Por su parte, las gráficas de DSC y de magnetización a 5 mT en función de la temperatura para la aleación con 8% at Co, se muestran en las figuras 3.33 (a) y (b), respectivamente. Estas gráficas muestran que existe una concordancia razonablemente buena entre la detección de la transformación estructural via la calorimetría diferencial de barrido y a partir de la curva  $\sigma(T)$  a bajo campo.



**Figura 3.33** Curvas de DSC (a) y de magnetización en función de la temperatura (b) para la aleación  $Ni_{42}Mn_{40}Sn_{10}Co_8$  en la región de la transición estructural.

## Capítulo IV: Conclusiones

1. La adición de Co o Fe a la aleación ternaria Ni-Mn-Sn provoca una disminución general de las temperaturas de transformación. Para 8% de Fe, la temperatura  $M_s$  disminuye 200K y para 8% Co 73 K.
2. La entropía y la entalpía de transformación disminuyen con el contenido de hierro; sin embargo en el caso del cobalto, el comportamiento no muestra una tendencia definida.
3. La estructura cristalina obtenida a temperatura ambiente en la aleación ternaria  $Ni_{50}Mn_{40}Sn_{10}$  se identificó a través de difracción de rayos X como martensita modulada tipo 14M monoclinica, ya reportada para esta aleación.
4. Las aleaciones con porcentajes de hierro entre 2 y 6% corresponden también a martensitas tipo 14M, pero la aleación de 8% corresponde austenita tipo  $L2_1$ .
5. Para todos los porcentajes de cobalto la estructura obtenida fue martensita modulada tipo 10M ortorrómbica.
6. La mayoría de las aleaciones presentaron una sola fase, en general, martensita. Sin embargo la de 8% de Fe sólo presentó fase austenita  $L2_1$  y precipitados que no fueron detectados en difracción de rayos X.
7. La dureza mostrada por las aleaciones adicionadas con Fe fue menor a la exhibida por aquellas que tenían Co; los valores máximos de dureza, para Fe fue de 375 HV, mientras que en Co fue de 550 HV.
8. Existe una concordancia entre las temperaturas de transformación determinadas mediante calorimetría y con magnetometría.
9. La magnetización de la martensita para 8% at. de Fe satura más rápidamente que la austenita, medida hasta 2T. La austenita parece no saturar debido a una fuerte componente paramagnética.

10. La magnetización máxima es mayor al agregar Fe que al añadir Co; la coercitividad de la austenita es de 494 mT mientras que la de la martensita es prácticamente cero.

## Perspectivas

1. Estudio más detallado de difracción de rayos X o microscopía electrónica de transmisión para identificar los precipitados presentes en 8% de Fe.
2. Realizar la magnetometría para las demás aleaciones para conocer el efecto de la composición sobre la temperatura de Curie.
3. Elaborar aleaciones con porcentajes entre 0 y 2 % de hierro para revisar el comportamiento de entropía y entalpía.
4. En el caso cobalto sintetizar aleaciones con porcentajes pequeños para estudiar el cambio de estructura de la martensita entre 14 M y 10M.

## Capítulo V: Referencias

- [1] Z. Zhong et al., *A Review on the Regulation of Magnetic Transitions and the Related Magnetocaloric Properties in Ni-Mn-Co-Sn Alloys*, *J. Mater. Sci. Technol.*, 2012.
- [2] C. M. Wayman. *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, Ed. T. W. Duering, K. N. Melton, D. Stöckel, C. M. Wayman, Butterwoth-Heinemann Ltd., 1990.
- [3] Z. Nishiyama. *Martensitic Transformations*, Ed. M. Fine, M. Meshi, C. Wayman, Academic Press, 1978.
- [4] W. D. Callister Jr. *Materials Science and Engineering an Introduction*, 8th ed. John Wiley & Sons, 2009.
- [5] M. Ahlers. Martensite and equilibrium phases in Cu-Zn and Cu-Zn-Al alloys, *Progress in Materials Science*, vol. 30, pp. 135, 1986.
- [6] *Shape Memory Materials*, ed. by K. Otsuka y C. M. Wayman, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1998.
- [7] J.W. Christian. *The theory of transformations in metals and alloys*, Pergamon Press, Oxford, 1975.
- [8] E. Rubio. *Tesis: Efecto de la adición de Ti en las propiedades microestructurales y mecánicas de aleaciones metamagnéticas con memoria de forma en base Ni-Mn-Sn*. Departamento de Física de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicaciones, Universidad Pública de Navarra, España, 2012.
- [9] A.L Roytburd. *J. Phys. (France)*, vol. 5, pp. C8–C21, 1995.
- [10] I. Lucia. *Tesis: Influencia de los tratamientos térmicos en las propiedades microestructurales de la aleación metamagnética con memoria de forma Ni<sub>50</sub>Mn<sub>37</sub>Sn<sub>13</sub>*. Departamento de Física de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicaciones, Universidad Pública de Navarra, España, 2012.

- [11] P. Osmany Castillo. *Tesis: Efectos calóricos en aleaciones tipo Heusler con efecto memoria de forma magnético*. CIMAV, Chihuahua, México, 2011.
- [12] A. Planes, L. Mañosa. Vibrational properties of shape-memory alloys. *Sol. Stat. Phys.* Vol. 55, pp. 159, 2001.
- [13] M. Cohen. *Proceedings of the international conference on martensitic transformations ICOMAT 1979*, Massachusetts Institute of Technology, 1979.
- [14] W.J. Buehler. *A summary of recent research on the Nitinol alloys and their potential application in ocean engineering*. *Ocean Eng.* pp 105-12
- [15] J.R. Patel, M. Cohen. Criterion for the action of applied stress in the martensitic transformation. *Acta Metall.* Vol. 1, pp. 531, 1953.
- [16] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, et al. *Large magnetic-field-induced strains in Ni<sub>2</sub>MnGa single crystals*, *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 13, pp. 1966, 1996.
- [17] K. Ullakko, J. K. Huang, V. V. Kokorin, and R. C. O'Handley. *Magnetically controlled shape memory effect in Ni<sub>2</sub>MnGa intermetallics*, *Scripta mater*, vol. 36, 1997.
- [18] R. C. O'Handley. Model for strain and magnetization in magnetic shape-memory alloys. *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no. 6, p. 3263, 1998.
- [19] E. Warburg. *Magnetische Untersuchungen*. *Ann. Phys. Chem.*, vol. 13, 1881.
- [20] P. Debye, “.”, *Ann. Phys. (Leipzig)* Vol 81, pp. 1154, 1926.
- [21] WF Giauque, “.”, *J. Am. Chem. Soc.* Vol 49, pp. 1864, 1927.
- [22] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneider Jr. Magnetic refrigeration materials *J. Appl. Phys.* Vol. 85, 1999.
- [23] K. A. Gschneider, V. K. Pecharsky. *Magnetocaloric Materials*. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, Vol. 30, 2000.
- [24] C. B. Zimm et al. “.”, *Adv. Cryog. Eng.* Vol. 43, 1998.

- [25] Xiao-Ping Wei, et al. Half-metallic ferrimagnetism in Full-Heusler alloy Mn<sub>2</sub>CuMg. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Vol. 323, pp. 186–189, 2011.
- [26] T. Krenke, E.F. Wassermann, L. Mañosa, A. Planes. *Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-In alloys*. *Phys. Rev. B* 73, 174413, 2006.
- [27] D.L. Schlegel, et al. Influence of solidification microstructure on the magnetic properties of Ni–Mn–Sn Heusler alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 463, pp. 38–46, 2008.
- [28] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, A. Planes, *Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-Sn alloys*. *Phys. Rev. B* 72, 014412, 2005.
- [29] H. Zheng, et al. *Composition-dependent crystal structure and martensitic transformation in Heusler Ni–Mn–Sn Alloys*. *Acta Materialia*. Vol 61, pp. 4648-4656, 2013.
- [30] Sutou Y, Imano Y, et al. Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X=In,Sn,Sb) ferromagnetic shape memory alloys. *Appl Phys Lett*. 85, pp. 4358–60, 2004.
- [31] J.D. Santos, JL Sánchez Llamazares, et al. Microstructure and magnetic properties of Ni<sub>50</sub>Mn<sub>37</sub>Sn<sub>13</sub> Heusler alloy ribbons. *J Appl Phys* 103, 07B326, 2008.
- [32] S.E. Muthu, et al. Effect of Ni/Mn concentration on exchange bias properties in bulk Ni<sub>50-x</sub>Mn<sub>37+x</sub>Sn<sub>13</sub> Heusler alloys. *J Appl Lett*. 110, 023904, 2011.
- [33] D. Y. Cong, et al. *Magnetic properties and structural transformations in Ni–Co–Mn–Sn multifunctional alloys*. *Acta Materialia* 60, pp. 5335–5351, 2012.
- [34] E.C. Passamani, et al. *The influence of chemical disorder enhancement on the martensitic transformation of the Ni<sub>50</sub>Mn<sub>36</sub>Sn<sub>14</sub> Heusler-type alloy*. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol 509, pp. 7826–7832, 2011.
- [35] Y. Feng, et al. *Investigation on martensitic transformation behavior, microstructures and mechanical properties of Fe-doped Ni–Mn–In alloys*. *Materials Science and*

Engineering A 507, pp. 174–178, 2009.

- [36] A. Prassana, et al. Local strains, calorimetry, and magnetoresistance in adaptive martensite transition in multiple nanostrips of  $\text{Ni}_{39+x}\text{Mn}_{50}\text{Sn}_{11-x}$  ( $x \leq 2$ ) alloys. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 14, 015004, 2013.
- [37] ASTM Internacional. E140-07. *Standard Hardness Conversion Tables for Metal Relationship Among Brinell Hardness, Vickers Hardness, Rockwell Hardness, Superficial Hardness, Knoop Hardness and Scleroscope Hardness*. Table 3: Approximate Hardness Conversion Numbers for Nickel and High-Nickel Alloys.
- [38] B. D. Cullity, C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials*, IEEE Press-Wiley ISBN: 978-0-471-47741-9 (2009).
- [39] C. Jing, et al. *Martensitic transition and inverse magnetocaloric effect in Co doping Ni–Mn–Sn Heulser alloy*. *Eur. Phys. J. B* 67, pp. 193-196, 2009.
- [40] D.Y. Cong, et al. *Superparamagnetic and superspin glass behaviors in the martensitic state of  $\text{Ni}_{43.5}\text{Co}_{6.5}\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  magnetic shape memory alloy*. *Applied Physics Letters* 96, pp. 112504, 2010.