



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

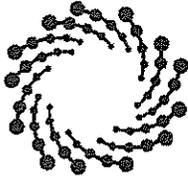
**“Influencia del carbono en la transformación
martensítica de una aleación Heusler Ni-Mn-In”**

Tesis que presenta
Margarita López Medina

Para obtener el grado de
Maestra en Nanociencias y Materiales

Director de la Tesis:
Dr. Horacio Flores Zúñiga

San Luis Potosí, S.L.P., agosto de 2017.



IPICYT

Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "***Influencia del carbono en la transformación martensítica de una aleación Heusler Ni-Mn-In***" presentada para obtener el Grado de Maestra en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Margarita López Medina** y aprobada el **dieciocho de agosto de dos mil diecisiete** 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 de la tesis

Dr. Miguel Avalos Borja
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Armando Encinas Oropesa
Miembro del Comité Tutorial

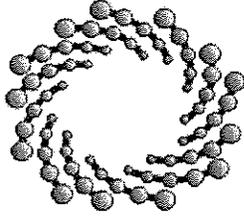
Dr. Jorge García Rocha
Miembro del Comité Tutorial



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 del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología 590625 y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



IPICYT

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 027 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 agosto del año 2017, se reunió a las 10:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Armando Encinas Oropesa	Presidente	IPICYT
Dr. Miguel Avalos Borja	Secretario	IPICYT
Dr. Jorge García Rocha	Sinodal externo	UASLP

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

MAESTRA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó la C.

Margarita López Medina

sobre la Tesis intitulada:

Influencia del carbono en la transformación martensítica de una aleación Heusler Ni-Mn-In

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Horacio Flores Zúñiga

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 11:20 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 agosto de 2017.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Horacio Flores Zúñiga
Secretario Académico



Dedicatorias

Dedico este trabajo a mi madre, por su apoyo y confianza incondicional.

Agradecimientos

A mi asesor, el Dr. Horacio Flores Zúñiga por ayudarme a resolver las dudas que surgieron durante la realización de este trabajo.

A mi comité tutorial por el apoyo brindado durante la escritura de este trabajo, sus recomendaciones y cuestiones realizadas sirvieron para mejorar.

A la M. en C. Beatriz Adriana Rivero Escoto y a la M. en C. Fabiola Figueroa Cervantes por apoyarme en el análisis de difracción de rayos-X. A la M. en C. Ana Iris Peña Maldonado por la obtención de las imágenes mediante microscopía electrónica de barrido. Al Dr. Ignacio Guadalupe Becerril Juárez por las mediciones de dureza.

Al laboratorio de Tratamiento Térmicos y al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), IPICYT, por facilitar el uso de sus instalaciones.

Agradezco al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, así como también al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada No. 590625.

Agradezco a mis compañeros de laboratorio: Juan Pablo Camarillo García, Christian Omar Aguilar Ortiz, Fernando Hernández Navarro y José Daniel Navarro García, de los cuales recibí apoyo incondicional debido a su experiencia; y con quienes compartí momentos muy agradables.

Agradezco a Eduardo Tovar, Mauricio Sánchez, Valentín Cabrera y Fernanda Ruíz por su amistad incondicional.

Contenido

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Aleaciones con memoria de forma.....	1
1.2 Transformación martensítica.....	1
1.3 Efectos relacionados con la transformación martensítica	3
1.4 Alternativas de refrigeración.....	4
1.5 Efecto elastocalórico	5
1.6 Aleaciones tipo Heusler.....	7
1.7 Sistema Ni-Mn-In.....	8
1.8 Efecto del carbono en diferentes aleaciones.....	9
1.9 Hipótesis	10
1.10 Objetivo general.....	10
1.11 Objetivos particulares	10
CAPITULO 2. SÍNTESIS Y TRABAJO EXPERIMENTAL.....	11
2.1 Síntesis de las muestras	11
2.2 Caracterización de las muestras	12
2.2.1 Calorimetría diferencial de barrido	12
2.2.2 Difracción de rayos X.....	12
2.2.3 Microestructura y análisis elemental	13
2.2.4 Microdureza Vickers.....	13
2.2.5 Medición del cambio de temperatura adiabático	14

CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	16
3.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	16
3.2 Difracción de rayos X (XRD)	19
3.3 Microestructura y análisis elemental	23
3.4 Microdureza Vickers.....	28
3.5 Medición del cambio de temperatura adiabático	28
CONCLUSIONES.....	35
PERSPECTIVAS.....	36
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37
ANEXOS.....	41

Lista de tablas

Tabla 3.1. Características térmicas de la aleación $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{100-x}\text{C}_x$	17
Tabla 3.2. Porcentaje de fases en la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ dopada con carbono a temperatura ambiente.	23
Tabla 3.3. Composición atómica de las aleaciones.....	27

Lista de figuras

Figura 1.1. a) Deformación homogénea de la red y b) deformación homogénea y desplazamiento de átomos debido a la transformación martensítica. ...	2
Figura 1.2. Curva típica de calorimetría (arriba) y porcentaje de transformación (abajo) que muestran las temperaturas características para una aleación con memoria de forma.	3
Figura 1.3. Curvas de esfuerzo – deformación que muestran (a) el efecto de memoria de forma, (b) el efecto superelástico y (c) el de una aleación convencional.	4
Figura 1.4. Representación esquemática del ciclo de enfriamiento elastocalórico..	6
Figura 1.5. Estructura cristalina de las aleaciones tipo Heusler: X_2YZ a la izquierda y XYZ a la derecha.	7
Figura 1.6. Representación esquemática de las estructuras A_2 , B_2 y L_{21}	8
Figura 2.1. Horno de arco eléctrico marca Materials Research Furnace INC.	11
Figura 2.2. A la izquierda equipo para medición de dureza Vickers. A la derecha esquema de una prueba Vickers.	14
Figura 2.3. Equipo para medir el cambio de temperatura adiabático.	15
Figura 3.1. Dependencia de la transformación martensítica de la aleación $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ con la adición de carbono.	16
Figura 3.2. Temperatura de transformación martensítica (T_M) en función del contenido de carbono en la aleación $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$	17
Figura 3.3. Entalpía de la transformación martensítica respecto al dopaje con carbono de la aleación $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$	18

Figura 3.4. Entropía de la transformación martensítica de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ dopada con carbono.....	19
Figura 3.5. Difractograma de la muestra $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ a temperatura ambiente (arriba). Difractograma de martensita PDF Card 05-001-0613 (abajo).	20
Figura 3.6. Patrones de difracción a temperatura ambiente de: (a) la muestra $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99.5}\text{C}_{0.5}$, (b) la muestra $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99}\text{C}$ (c) fase martensita PDF Card 05-001-0613 y d) fase austenita PDF Card 04-015-2539.	21
Figura 3.7. Patrones de difracción de: a) la muestra $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, b) la muestra $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99.5}\text{C}_{0.5}$, c) la muestra $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99}\text{C}$; d) fase martensita PDF Card 05-001-0613 y e) fase austenita PDF Card 04-015-2539. a), b) y c) medidas a 373 K.....	22
Figura 3.8. Imágenes de microscopía ópticas de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ dopada con carbono.....	24
Figura 3.9. Imágenes de SEM de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ tomadas a temperatura ambiente.....	25
Figura 3.10. Imágenes de SEM de la aleación $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99.5}\text{C}_{0.5}$ tomadas a temperatura ambiente.	26
Figura 3.11. Imágenes de SEM de la aleación $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99}\text{C}$ tomadas a temperatura ambiente.	26
Figura 3.12. Dureza Vickers en función del contenido de carbono en la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$	27
Figura 3.13. Gráfica de temperatura en función del tiempo durante la carga y descarga de 170 MPa a la muestra $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99}\text{C}$	28
Figura 3.14. Mediciones de ΔT adiabático de la muestra $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$	29
Figura 3.15. Mediciones de ΔT adiabático de la muestra $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99}\text{C}$	30
Figura 3.16. ΔT adiabático en función del esfuerzo a 295 K (ΔT máximo en carga) y 304 K (ΔT máximo en descarga) de la muestra $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99}\text{C}$	31

Anexos

Refinamiento Rietveld del difractograma de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ medido a temperatura ambiente (295 K).....	41
Refinamiento Rietveld del difractograma de la aleación $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99.5}\text{C}_{0.5}$ medido a temperatura ambiente (295 K).....	41
Refinamiento Rietveld del difractograma de la aleación $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99}\text{C}$ medido a temperatura ambiente (295 K).....	42
Refinamiento Rietveld del difractograma de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ medido a 373 K.....	42
Refinamiento Rietveld del difractograma de la aleación $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99.5}\text{C}_{0.5}$ medido a 373 K.....	43
Refinamiento Rietveld del difractograma de la aleación $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99}\text{C}$ medido a 373 K.....	43
Difractograma de la aleación $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99}\text{C}$ en bulk medido a temperatura ambiente.....	44

Resumen

Influencia del carbono en la transformación martensítica de una aleación Heusler Ni-Mn-In

PALABRAS CLAVE: transformación martensítica, cambio de temperatura adiabático, aleaciones Ni-Mn-In.

Se estudió el efecto de la adición del carbono en la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, los porcentajes atómicos añadidos fueron 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0 %. Las aleaciones se sintetizaron a partir de elementos de alta pureza, por fusión en arco eléctrico con una atmósfera inerte de Ar. Las aleaciones se caracterizaron por calorimetría diferencial de barrido, difracción de rayos X, microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido; además, se realizaron mediciones de dureza y de cambio de temperatura adiabático. Se encontró que, las temperaturas de transformación martensítica de la aleación disminuyen al adicionar carbono, aproximadamente 40 K para la aleación con 1% at. C. Como consecuencia de este decremento la entalpía y entropía de transformación también disminuyen. La estructura cristalina encontrada a temperatura ambiente para la aleación sin carbono corresponde a una martensita monoclinica con modulación 6M. Para las aleaciones con 0.5 y 1.0 % at. C. hay una mezcla de martensita y austenita. La austenita presenta orden químico y su estructura fue identificada como estructura Heusler del tipo L2_1 . La dureza de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ fue de 274 HV y aumentó de manera lineal hasta un 10% en la aleación con mayor contenido de carbono (1% at. C.). Se realizó un estudio del efecto elastocalórico en dos aleaciones, una sin carbono y otra con 1 % at. El valor máximo del cambio de temperatura adiabático inducido con esfuerzo uniaxial fue de -3.3 K a $\Delta\sigma = -80$ MPa para la aleación ternaria y -5.2 K a $\Delta\sigma = -170$ MPa para la aleación $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99}\text{C}$.

Abstract

Influence of carbon in the martensitic transformation of a Ni-Mn-In Heusler alloy

KEY WORDS: Martensitic transformation, adiabatic temperature change, Ni-Mn-In alloys.

The effect of the addition of C in the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ alloy was studied, the atomic percentages added were 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0%. The alloys were synthesized from high purity elements by fusion in arc furnace under inert Ar atmosphere. The alloys were characterized by differential scanning calorimetry, X-ray diffraction, optical microscopy and scanning electron microscopy; in addition, measurements of hardness and of the adiabatic temperature change were performed. It was found that martensitic transformation temperatures decrease by adding carbon to the alloy, about 40 K for the alloy with 1 at. % C. As a result of this, a decrease in the enthalpy and entropy of transformation also occurred. Crystalline structure found at room temperature for the C-free alloy corresponds to a monoclinic six-layered (6M). With increasing C content, the alloys show a mix of martensite and austenite. The austenite phase presented a Heusler structure which corresponds to a cubic L_{21} type. The hardness of the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ alloy was 274 HV and increased linearly up to 10% in the alloy with the highest carbon content (1 at. % C). Elastocaloric effect measurements were carried out in two alloys, with and without carbon content. The maximum value of the adiabatic temperature change induced with uniaxial stress was -3.3 K to $\Delta\sigma = -80$ MPa for the ternary alloy, and -5.2 K to $\Delta\sigma = -170$ MPa for the alloy $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99}\text{C}$.

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Aleaciones con memoria de forma

Las aleaciones con memoria de forma (SMA, Shape Memory Alloys) tienen la capacidad de recuperar su forma inicial mediante un calentamiento después de una deformación aparentemente plástica a baja temperatura [1]. La fase de alta temperatura es la austenita y la de baja temperatura la martensita.

Los efectos de memoria de forma (simple y doble), la superelasticidad y el efecto elastocalórico son producidos por una transformación de fase en estado sólido: transformación martensítica. Asimismo, cuando dichas aleaciones son ferromagnéticas, se presentan también los efectos memoria forma magnética y el magnetocalórico.

1.2 Transformación martensítica

Inicialmente el término martensita (llamada así en honor al metalurgista Adolf Martens) describía un microconstituyente muy duro que se forma en los aceros mediante el proceso de templado, de forma que una fase cúbica centrada en las caras (austenita) pasa a una fase tetragonal centrada en el cuerpo (martensita). Posteriormente el término se generalizó a materiales diferentes al acero, pero que presentan una transformación de fase similar, y en general obtenida por un enfriamiento rápido. Cabe señalar que este enfriamiento rápido implica que no se alcanzan a formar las fases de equilibrio mostradas en los diagramas de fases.

La transformación martensítica (TM) es una transición en estado sólido de primer orden, con naturaleza displaciva, que consiste en una deformación homogénea de la red que conduce a un cambio en la estructura cristalina de la red [2]. Una transformación de primer orden, según la clasificación propuesta por el físico holandés Paul Ehrenfest (1880-1933), es una transición que presenta una discontinuidad en la primera derivada de los potenciales termodinámicos [3], [4]; para el caso de la martensita, esta discontinuidad de la primera derivada se da en el volumen. También son de primer orden debido a que se libera calor durante la transformación, hay una histéresis térmica y en un intervalo de temperatura coexisten la austenita y la martensita. Por otro lado, se trata de una transformación

displaciva, es decir, sin difusión atómica [5]. Debido al carácter displacivo, la transformación procede por pequeños movimientos cooperativos de los átomos en distancias menores a las interatómicas, manteniendo la misma composición química y el orden atómico de la fase madre. La deformación de la red generalmente es de tipo cortante y produce cambios tanto en el tamaño, como en la forma de la celda unitaria, generando un arreglo diferente de las posiciones atómicas. En la Figura 1.1 a) se puede observar cómo se da esa deformación de la red; y en la Figura 1.1 b) cuando además de la deformación homogénea hay un desplazamiento adicional de átomos.

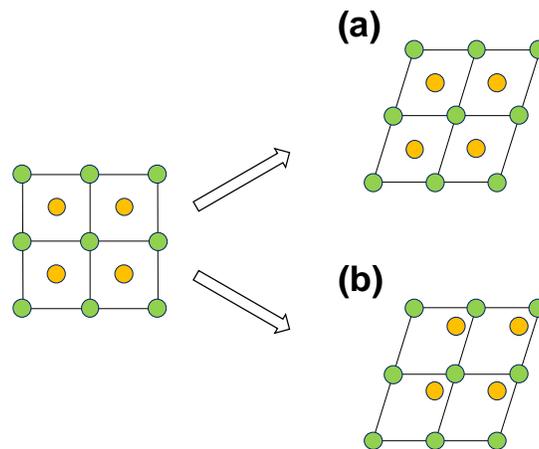


Figura 1.1. a) Deformación homogénea de la red y b) deformación homogénea y desplazamiento de átomos debido a la transformación martensítica.

La transformación martensítica procede entre una fase de alta temperatura (austenita) y una de baja temperatura (martensita). Es directa (TMD) cuando se da la transición de austenita a martensita e inversa cuando ocurre en el sentido opuesto (TMI). La transformación tiene lugar en un intervalo de temperaturas denominadas temperaturas características de la transformación:

M_S (*martensite start*): temperatura de inicio de la transición directa.

M_F (*martensite finish*): temperatura de fin de la transición directa.

A_S (*austenite start*): temperatura de inicio de la transición inversa.

A_F (*austenite finish*): temperatura de fin de la transición inversa.

En la Figura 1.2 se presentan las temperaturas características de la transformación martensítica. Debido a que la TMI procede a temperaturas mayores que la TMD el ciclo de transformación exhibe histéresis.

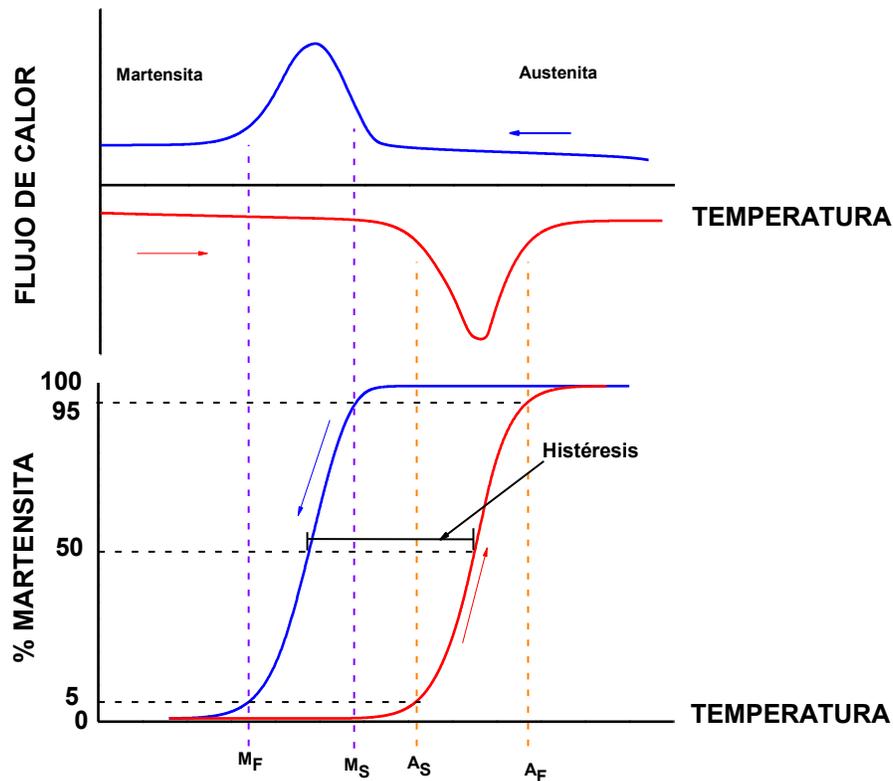


Figura 1.2. Curva típica de calorimetría (arriba) y porcentaje de transformación (abajo) que muestran las temperaturas características para una aleación con memoria de forma.

1.3 Efectos relacionados con la transformación martensítica

El efecto de memoria de forma (Shape Memory Effect, SME) se describe cómo la capacidad de un material para recuperar su forma original al calentarse, aún después de sufrir grandes deformaciones. El SME se presenta principalmente en fase martensita, para explicarlo se usará la Figura 1.3 a). Se tiene cierto material a baja temperatura ($T < M_F$) que al aplicarle un esfuerzo sufre una deformación aparentemente plástica, al retirar el esfuerzo el material conserva la deformación. Para que la deformación desaparezca será necesario calentar el material por encima de la temperatura A_F [6, 7].

El efecto superelástico (SE) es la capacidad de un material para recuperar su forma original (después de ser deformado) justo después de retirar un esfuerzo aplicado. Este efecto se observa normalmente en fase austenita, a temperaturas ligeramente por encima de A_F . En la Figura 1.3 b) la curva de esfuerzo-deformación se divide en 6 secciones: durante la primera sección (A – B) el material se deforma de acuerdo con la ley de Hooke para el módulo Young de la fase austenita; la sección B – C

implica una transición austenita-martensita, al final se tiene la deformación elástica de la martensita hasta el límite elástico (C–D). Cuando se retira la carga, las transiciones se realizan en el orden inverso (D–E–F–A).

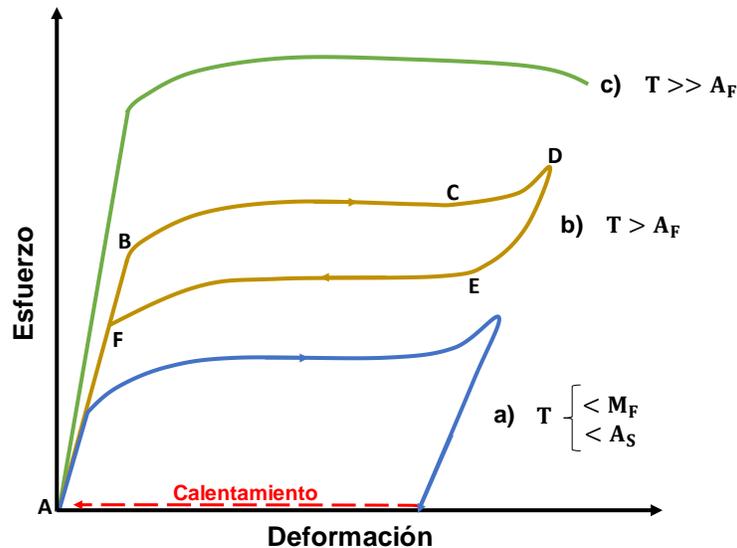


Figura 1.3. Curvas de esfuerzo – deformación que muestran (a) el efecto de memoria de forma, (b) el efecto superelástico y (c) el de una aleación convencional.

Finalmente, en el inciso c) de la Figura 1.3, se ilustra el comportamiento de un material que se encuentra a una temperatura muy por encima de A_F . Éste material tendrá comportamiento convencional, es decir, una vez que haya alcanzado el límite elástico, la deformación será plástica.

1.4 Alternativas de refrigeración

Actualmente, el mercado de la refrigeración es grande y sigue creciendo. Kitanovski reportó en 2015 que la demanda energética mundial de refrigeración y aire acondicionado representa alrededor del 20% del consumo total de energía [8]. La tecnología que se ha usado principalmente en los últimos 100 años es la compresión de vapor, la cual se caracteriza por consumir mucha energía generando calor y como consecuencia se tiene una eficiencia energética bastante baja. Por esta razón se ha investigado acerca de nuevas tecnologías de refrigeración, una de las de mayor interés es la refrigeración en estado sólido.

La refrigeración en estado sólido se basa en los efectos calóricos de ciertos materiales. Los efectos calóricos se refieren al cambio de entropía isotérmica o al cambio de temperatura adiabático en la aplicación o eliminación de un campo sobre

el material. El efecto calórico fue encontrado por primera vez por Gough y posteriormente fue estudiado por Joule [9]. Los efectos calóricos incluyen principalmente los efectos magnetocalórico (MC), electrocalórico (EC), barocalórico (BC) y elastocalórico (eC); y el campo aplicado es un campo magnético, campo eléctrico, presión hidrostática y esfuerzo uniaxial, respectivamente. El efecto MC ha sido estudiado durante mucho tiempo, el efecto EC se ha estudiado desde hace pocos años y los efectos BC y eC son los menos estudiados. Sin embargo, debido al gran cambio de temperatura (alrededor de 20 K) del efecto eC de las aleaciones de memoria de forma (SMA), la tendencia de su aplicación está emergiendo recientemente.

1.5 Efecto elastocalórico

El efecto elastocalórico se define como el cambio de entropía isotérmico o el cambio de temperatura adiabático que se da al aplicar o liberar un esfuerzo en un material dado. El efecto elastocalórico ha sido estudiado debido a la gran cantidad de calor latente disponible y cambios de temperatura adiabáticos grandes asociados con la transformación martensítica [10]. Las aleaciones con memoria de forma (SMA) son buenas candidatas para mostrar el efecto elastocalórico ya que sufren una transición sin difusión que puede ser inducida mediante esfuerzo.

Inicialmente el material se encuentra en fase austenita, al aplicar un esfuerzo ocurre la transformación martensítica endotérmica; es decir que, durante la transformación de fase, la entropía se reduce y el calor latente es liberado al ambiente [11]. Por otro lado, cuando se retira el esfuerzo se da la transformación martensítica inversa, en este momento la entropía aumenta y el material se enfría y absorbe calor del entorno. El esquema de este ciclo se muestra en la Figura 1.4.

La transformación martensítica en aleaciones de memoria de forma es altamente reversible debido a la compatibilidad elástica entre las fases de transformación, sin embargo, la fatiga representa un problema en cuanto al ciclado, lo que dificulta seriamente la implementación de esta tecnología de refrigeración. Por lo tanto, es de crucial importancia desarrollar materiales elastocalóricos de alto rendimiento con extraordinaria estabilidad cíclica [13], [14].

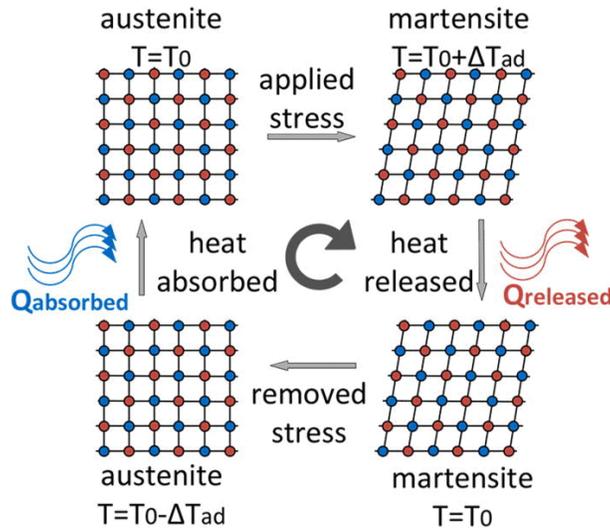


Figura 1.4. Representación esquemática del ciclo de enfriamiento elastocalórico [12].

Para el cálculo de un efecto calórico se considera un sistema termodinámico descrito por las variables $\{X, Y, T\}$, donde X es un desplazamiento generalizado, Y es el campo conjugado correspondiente y T es la temperatura. Un cambio en el desplazamiento generalizado da lugar a un efecto calórico [15]. Si este cambio es inducido por un cambio isotérmico del campo correspondiente isotérmicamente (ΔY), el efecto calórico tiene que ser cuantificado por el cambio de entropía, dado por:

$$\Delta S = \int_{\Delta Y} \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_Y dY$$

Donde la relación generalizada de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial Y} \right)_T = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_Y$$

Cuando el campo es un esfuerzo uniaxial (σ), para el cual una deformación correspondiente (ϵ), el cambio de entropía isotérmico que define el efecto elastocalórico está dado por:

$$\Delta S = \int_0^\sigma \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_\sigma d\sigma$$

Experimentalmente se utiliza la siguiente expresión, ya que involucra únicamente variables de medición directa en el laboratorio, tales como la fuerza (F), el desplazamiento (L) y la temperatura (T):

$$\Delta S = \frac{1}{m} \int_0^F \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F dF$$

1.6 Aleaciones tipo Heusler

Las aleaciones tipo Heusler son compuestos intermetálicos a partir de elementos magnéticos y/o no magnéticos. Estas aleaciones pueden tener carácter ferromagnético, aunque ninguno de los elementos de los que esté compuesto sea magnético; es por ello que se han estudiado ampliamente desde su descubrimiento en 1903 por el alemán Fritz Heusler. Otra de las razones es que la estructura cristalina de estos compuestos permite la sustitución de unos elementos por otros. Las aleaciones tipo Heusler se dividen en dos grupos de acuerdo a su composición estequiométrica: las de tipo X_2YZ y las de tipo XYZ .

Las aleaciones tipo Heusler X_2YZ (Full-Heusler), donde X e Y son metales de transición y Z pertenece al grupo de los elementos representativos, generalmente cristalizan en una estructura ordenada $L2_1$. En esta estructura, los átomos X están situados en las posiciones 4a (0, 0, 0) y 4b ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), mientras que los átomos Y y Z se localizan en los sitios intersticiales octaedrales 4c ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$) y 4d ($\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$), respectivamente [16].

Las aleaciones de tipo XYZ (Half-Heusler) cristalizan en una estructura cúbica centrada en las caras $C1_b$ con grupo espacial $F-43m$. En esta estructura, los átomos X, Y y Z ocupan los sitios ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$), (0, 0, 0) y ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), respectivamente y el sitio ($\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$) se encuentra vacío [17, 18]. En la Figura 1.4 se observan ambas estructuras cristalinas.

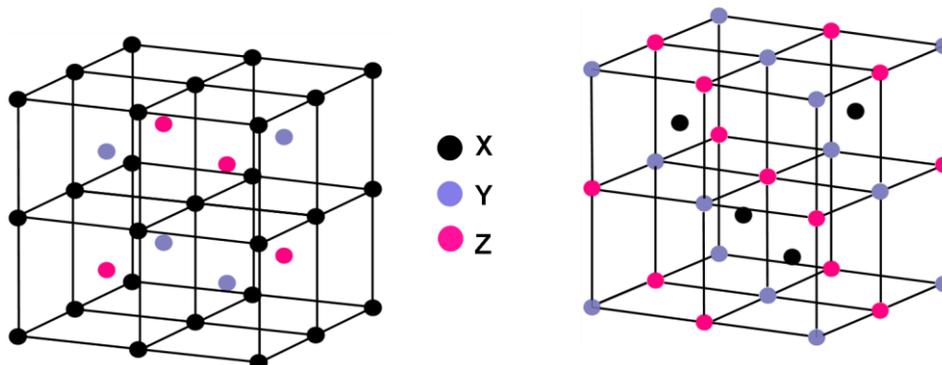


Figura 1.5. Estructura cristalina de las aleaciones tipo Heusler: X_2YZ a la izquierda y XYZ a la derecha.

Durante el proceso de solidificación las aleaciones tipo Heusler no cristalizan directamente a una estructura ordenada, inicialmente se forma un sólido con una estructura desordenada de tipo A2 (bcc), que al enfriarse se transforma a una estructura tipo B2 (CsCl) y finalmente, enfriándola aún más alcanza una estructura ordenada L2₁. El parámetro de red de las estructuras A2 y B2 es $a^* = a/2$, es decir que, mide la mitad del parámetro de red de la estructura L2₁.

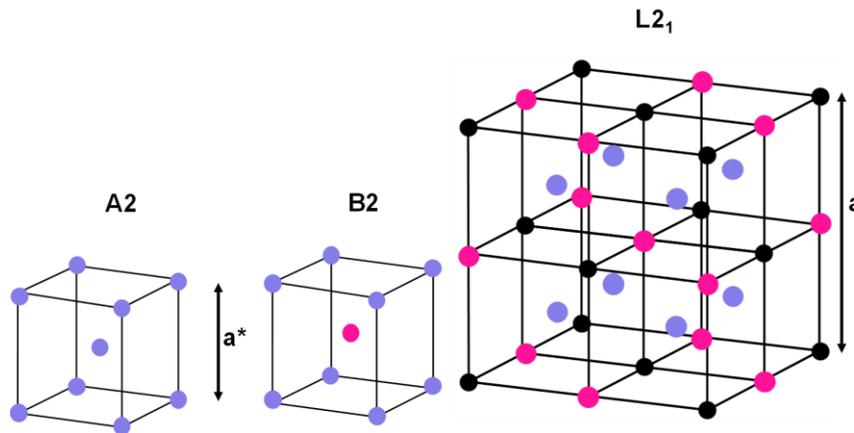


Figura 1.6. Representación esquemática de las estructuras A2, B2 y L2₁.

1.7 Sistema Ni-Mn-In

El sistema Ni-Mn-In ha sido extensamente investigado desde hace algunas décadas. Se han estudiado las propiedades estructurales, eléctricas, magnéticas, mecánicas y efectos calóricos de las aleaciones que conforman el sistema [13, 19–27]. En 2004, Sotou y colaboradores [19] investigaron a cerca de la transformación martensítica y magnética de las aleaciones con memoria de forma Ni-Mn-X (X = In, Sn, Sb). Se ha reportado que en las aleaciones $Ni_{0.50}Mn_{0.50-x}In_x$, con $0.16 \geq x \geq 0.05$ presentan una transformación estructural de primer orden, para la cual la temperatura de transición aumenta con la disminución de la concentración de In [20]. Yu y colaboradores [28] estudiaron la magnetoresistencia de las aleaciones $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ para $x = 14-16$ al inducir la transformación martensítica aplicando un campo magnético. Para la aleación con T_M alrededor de temperatura ambiente, obtuvieron un valor de magnetoresistencia superior al 60 %.

Además de variar las composiciones, se ha agregado un cuarto elemento a la aleación, ya sea de forma sustitucional o intersticial. Por ejemplo, se hizo la sustitución del In por Si, Ge y Al en la aleación $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$. Encontraron que con la sustitución del In aumentó la magnetización de saturación y la capacidad de refrigeración [29]. La sustitución del In por Sb en la aleación $Ni_{50}Mn_{36}In_{14-x}Sb_x$

(donde $x = 0, 2, 4$ y 6) condujo a una disminución de la temperatura de transformación e incrementó el esfuerzo necesario para inducir la transformación [30].

En cuanto a la medición del efecto elastocalórico de las aleaciones del sistema, se han reportado trabajos como el de Huang y col. [31], quienes en 2015 reportaron que para la aleación $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{35}\text{In}_{17}$ se calcularon valores de $\Delta S = 2.3 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $4.0 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y $6.4 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para 25, 50 y 75 MPa, respectivamente. Así como también un valor de $\Delta T_{\text{ad}} = 4 \text{ K}$ en la descarga de 300 MPa. En otro estudio realizado en una aleación NiMnIn dopada con Co [13], se reportó un valor de $\Delta T_{\text{ad}} = 3 - 4 \text{ K}$ obtenido en la descarga de 150 MPa. En la aleación $(\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{33}\text{In}_{15.5})_{99.7}\text{B}_{0.3}$ se obtuvieron valores de $\Delta T_{\text{ad}} = 6.6 \text{ K}$ (bajo 550 MPa) y un cambio de entropía isotérmica inducida por esfuerzo ΔS de $20.0 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (bajo 300 MPa) a temperatura alrededor de temperatura ambiente [14]. La sustitución de Tb por In en la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-x}\text{Tb}_x$, hace que la resistencia a la compresión aumente, aunque el cambio de temperatura adiabático es ligeramente menor a mayor contenido de Tb. Teniendo el máximo valor del cambio de temperatura adiabático en la descarga cuando $x = 0.3$, $\Delta T_{\text{ad}} = 5.6 \text{ K}$ [32].

1.8 Efecto del carbono en diferentes aleaciones

Stepanov y col. [33] estudiaron la adición de carbono a la aleación Co-Cr-Fe-Ni-Mn y encontraron que la microdureza de la aleación aumenta gradualmente con el aumento del contenido de C. La microdureza fue de 155, 240, 290 y 305 HV (dureza Vickers) para los contenidos de carbono 0, 0.1, 0.175 y 0.25, respectivamente (tratamiento térmico de 800°C). Para temperaturas de tratamiento térmico mayores a 800°C la dureza disminuye, llegando a ser casi la misma para las aleaciones que contienen carbono y la aleación Co-Cr-Fe-Ni-Mn. Con difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB) se demostró la formación de carburos a medida que se adiciona carbono.

En otro estudio que se realizó sobre aleaciones Ni-Mn-Sn dopadas con carbono [34], se encontró que se forman carburos de manganeso ubicados en los límites de grano. Debido a esta pérdida de manganeso, el valor de la relación e/a aumenta y como consecuencia las temperaturas de transformación martensítica también aumentan. En cuanto al cambio de entropía magnético (ΔS_M), se tuvo el valor más alto para la aleación con 2 % at. (C2), esto es $\Delta S_M = 34.6 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Este parámetro es menor a mayor contenido de carbono, ya que el exceso de átomos de carbono forma una segunda fase. Calculando el módulo elástico se obtuvo un mejor valor para la muestra C2, $Y = 667 \text{ MPa}$.

1.9 Hipótesis

El dopaje con carbono modifica las temperaturas de transformación martensítica de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, aumenta su tenacidad y aumenta la magnitud del efecto elastocalórico.

1.10 Objetivo general

Estudiar el efecto de la adición de pequeñas cantidades de carbono a la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ sobre la transformación martensítica y el efecto elastocalórico de la aleación.

1.11 Objetivos particulares

1. Elaborar aleaciones $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{100-x}\text{C}_x$ con $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.6, 0.8,$ y 1.0 .
2. Estudiar el comportamiento de la temperatura de transformación martensítica de la aleación al adicionar carbono.
3. Realizar el análisis estructural de la aleación ternaria y con diferentes contenidos de carbono.
4. Analizar la microestructura de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ con diferentes contenidos de carbono.
5. Estudiar cómo cambia la dureza de la aleación conforme se agrega carbono.
6. Llevar a cabo las mediciones para evaluar el efecto elastocalórico de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ dopada con carbono.

CAPITULO 2

SÍNTESIS Y TRABAJO EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de las muestras

Las aleaciones se sintetizaron a partir de elementos puros, mediante fusión en un horno de arco eléctrico marca Materials Research Furnace INC (ver Figura 2.1). El sistema del horno se divide en tres partes: la fuente, el sistema de enfriamiento y la cámara de fusión. La fuente proporciona la corriente eléctrica necesaria para generar el arco eléctrico. El sistema de enfriamiento consta de una bomba de agua, un intercambiador de calor y mangueras conectadas a la fuente y a la base de cobre, enfriando hasta aproximadamente 12 °C. La cámara de fusión es donde se colocan los elementos puros para la síntesis, está conectada a una bomba de vacío y a un cilindro de argón, la bomba permite llegar hasta ~20 kPa y con el argón se retira el oxígeno de la cámara.

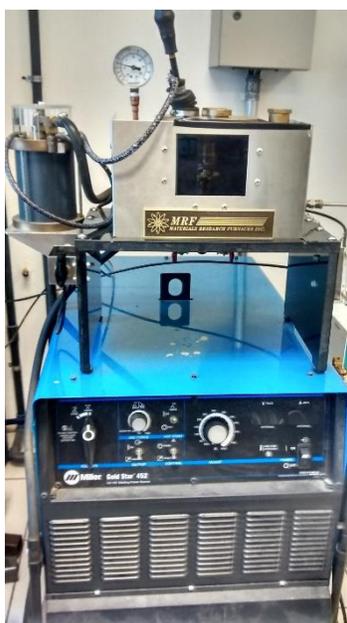


Figura 2.1. Horno de arco eléctrico marca Materials Research Furnace INC.

Antes de cada fusión se realizaron 3 purgas con argón a la cámara. Posteriormente se ajustó la corriente a 150 A aproximadamente, se generó el arco eléctrico entre dos electrodos de tungsteno-torio, uno de los cuales es móvil y permitió guiar el arco eléctrico hacia la muestra. Para homogeneizar químicamente, las muestras se fundieron varias veces, fracturándolas y refundiéndolas en repetidas ocasiones.

Las aleaciones obtenidas en la fusión se sometieron a un tratamiento térmico, dentro de una ampollita de cuarzo con atmósfera de argón, a 1173 K durante 24 h, posteriormente se templaron en una mezcla de agua con hielo.

2.2 Caracterización de las muestras

2.2.1 Calorimetría diferencial de barrido

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés) es una técnica que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia al ser calentada o enfriada a velocidad constante, en un intervalo de temperatura. Cuando se da un proceso endotérmico o exotérmico, el equipo compensa la energía necesaria para que la diferencia de temperatura de la muestra y la de la referencia sea mínima.

Las muestras se analizaron en un equipo TA Instruments modelo DSC Q200, en un intervalo de temperatura de 243 K a 353 K (-30 a 80 °C) y con una rampa de 10 K/min.

Las temperaturas de transformación martensítica se aproximaron por el método de la fracción transformada donde el 5% del área bajo la curva corresponde a la temperatura de inicio de la transformación y el 95 % corresponde al final de la transformación. M_s , M_f para la martensita y A_s y A_f para la austenita, ver Figura 1.2.

2.2.2 Difracción de rayos X

Para el análisis de difracción de rayos X (DRX), una pequeña parte de las gotas de aleación se pulverizó en un mortero de ágata. Después, el polvo fue tratado térmicamente durante 2 horas a 573 K para liberar los esfuerzos residuales de la molienda.

El análisis se realizó a temperatura ambiente (295 K) y a alta temperatura (373 K), en un portamuestras de cuarzo y níquel, respectivamente. Los patrones de DRX de las muestras se obtuvieron mediante el equipo Rigaku SmartLab X-ray diffractometer, bajo las siguientes condiciones: 40 kV, 30 mA, $2\theta = 20-100$, paso de 0.02° y 0.45s de colección.

2.2.3 Microestructura y análisis elemental

La microestructura de las muestras se observó mediante un microscopio óptico Nikon MA200. Las muestras para la microscopía óptica se pulieron hasta lograr un pulido espejo con lijas del número 600, 1200 y 400, y finalmente con un paño impregnado con alúmina de 0.05 μm ; después se atacaron químicamente con una solución de HNO_3 al 2%, durante 3 minutos. El ataque químico se hace con el objetivo de revelar la microestructura y/o segundas fases de la aleación.

La composición de las muestras se determinó con un equipo de microscopía electrónica de barrido ESEM FEI-QUANTA 200, equipado con un detector de energía dispersiva (EDS). Las muestras se prepararon de la misma manera que la utilizadas en el microscopio óptico. En este caso, las muestras se colocaron en pines de aluminio con cinta de cobre. Se tomaron imágenes con el detector de electrones retrodispersados en alto vacío para buscar la presencia de fases secundarias y revisar la homogeneidad del material. En el caso del análisis elemental, se realizaron 5 mediciones por cada muestra para que el resultado fuera representativo.

2.2.4 Microdureza Vickers

La dureza de un material es la capacidad de resistir una deformación plástica localizada. Se determina utilizando ensayos basados en la resistencia que oponen los materiales a ser penetrados por un cuerpo más duro. Un ensayo de dureza consiste en producir una huella en el material a ensayar, aplicando sobre él un penetrador con presión determinada. El penetrador tiene forma esférica, piramidal o cónica y está fabricado de un material muy duro; por ejemplo, acero templado, carburo de tungsteno o diamante. El valor de la dureza se obtiene en función de la presión ejercida y la profundidad o diámetro de la huella generada. Existen 4 tipos de ensayo de dureza: Brinell, Vickers, Knoop y Rockwell.

Para el análisis de las muestras se utilizó un durómetro Mitutoyo HM-200 Series 810 – Micro Vickers Hardness Testing Machines, con capacidad de carga de hasta 2 kg. El equipo tiene acoplada una cámara de vídeo 810-354, con un monitor TFT de 8.4 pulgadas que permite la observación y medición de las indentaciones con gran aumento, reduciendo así el error del operador. En este ensayo, el penetrador es una pirámide cuadrangular de diamante, con un ángulo entre aristas de 130° (ver Figura 2.3).

Las muestras que se usaron para la medición fueron pulidas usando lijas de grado diferente y agua como lubricante, finalmente se les dio un pulido con polvo de

alúmina. Para realizar las mediciones, las muestras se pegaron sobre pines de aluminio.

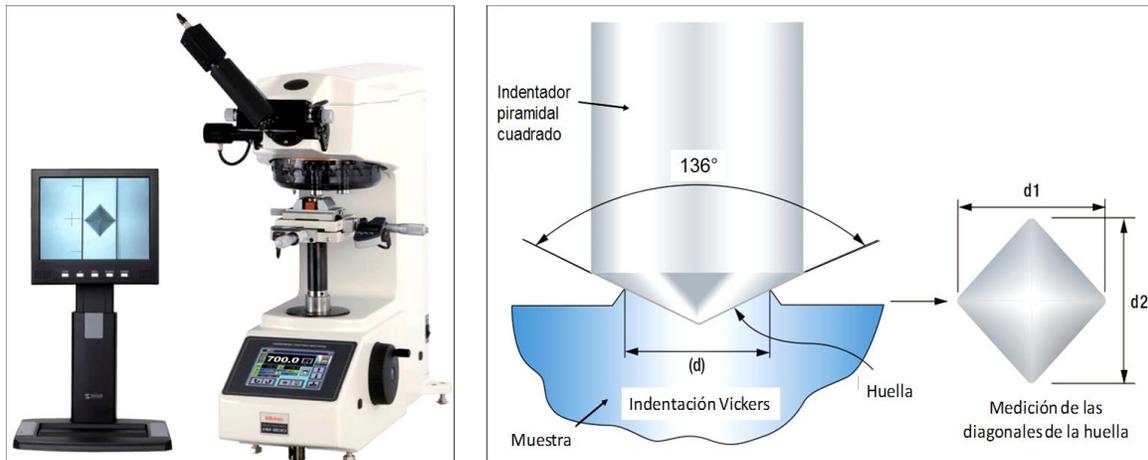


Figura 2.2. A la izquierda equipo para medición de dureza Vickers. A la derecha esquema de una prueba Vickers.

2.2.5 Medición del cambio de temperatura adiabático

La determinación del efecto elastocalórico se hizo de manera directa. El equipo utilizado para medir el cambio de temperatura adiabático consta de un motor, un vástago de aluminio con punta de cuarzo, un portamuestras de cobre conectado a un baño recirculador, dos termopares tipo K (Omega 5TC-TT-KI-36-1M), un adquisidor de datos (NI 9216) y la muestra (Figura 2.3). Los datos obtenidos se procesaron en el software Lab View.

El esfuerzo se aplicó a la muestra mediante un motor TMD02-1906-stroke. Debido a que las mediciones se hicieron a esfuerzos diferentes, la masa sobre el vástago se varió ajustando la corriente y el voltaje del motor. El cambio de temperatura adiabático se midió durante la aplicación como en la liberación del esfuerzo, a una temperatura ajustada con el baño térmico (PolyScience AP15R-30-A111B).

Después de aplicar la carga se dejó que la muestra se estabilizará térmicamente durante 90 s, posteriormente se descargó y se dejaron pasar 90 s nuevamente, a este procedimiento se le dio el nombre de 1 ciclo. Se realizaron 3 ciclos para cada esfuerzo a una temperatura dada.



Figura 2.3. Equipo para medir el cambio de temperatura adiabático.

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las curvas resultantes de la calorimetría de la aleación $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{100-x}\text{C}_x$ se presentan en la Figura 3.1. Se observa que la transformación martensítica de la aleación se desplaza hacia menores temperatura debido a la adición de pequeñas cantidades de carbono.

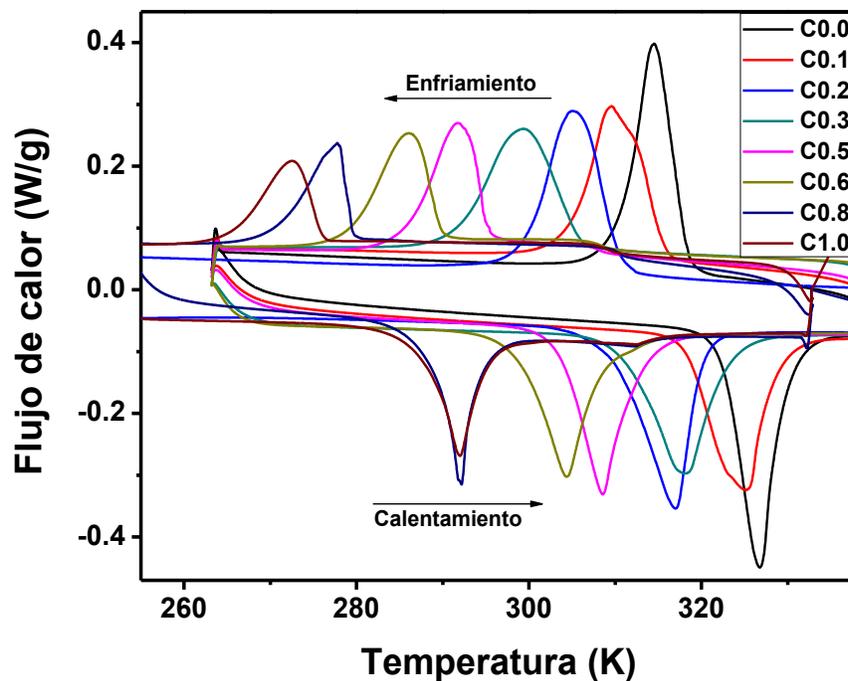


Figura 3.1. Dependencia de la transformación martensítica de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ con la adición de carbono.

Para el cálculo de las temperaturas características de transformación martensítica, se consideró que la fracción de energía absorbida o disipada es proporcional a la fracción transformada para cada temperatura. Entonces, como se observa en la Figura 1.2, el 5 % de la transformación corresponde a la temperatura de inicio (M_s y A_s), el 95 % al final de la transformación (M_F y A_F) y en el 50 % se puede determinar la histéresis del ciclo de transformación. En la Tabla 3.1 se reportan los valores de las temperaturas características.

Tabla 3.1. Características térmicas de la aleación $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{100-x}\text{C}_x$.

% de C en la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$	Enfriamiento				Calentamiento				T_M (K)
	M_S (K)	M_F (K)	ΔH ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$)	ΔS ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	A_S (K)	A_F (K)	ΔH ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$)	ΔS ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	
0	318	308	12.8×10^3	39.4	322	331	12.3×10^3	37.9	324
0.1	315	303	12.1×10^3	37.5	318	329	11.7×10^3	36.3	322
0.2	310	298	12.3×10^3	39.0	309	320	12.2×10^3	38.7	315
0.3	305	291	11.6×10^3	36.9	310	324	11.6×10^3	36.9	314
0.5	295	286	7.7×10^3	25.3	303	315	10.5×10^3	34.4	305
0.6	289	280	7.3×10^3	24.3	298	311	10.1×10^3	33.6	300
0.8	280	270	5.7×10^3	19.8	287	297	7.1×10^3	24.6	288
1.0	275	266	5.4×10^3	18.9	286	297	6.8×10^3	23.8	286

Una vez calculadas las temperaturas características de la transformación, se determinó la temperatura de transformación martensítica (T_M), la cual corresponde a la temperatura donde la energía de las fases martensita y austenita son iguales [35]. La T_M de acuerdo con Salzbrenner y Cohen [36] se determina mediante la siguiente relación:

$$T_M = \frac{M_S + A_F}{2}$$

Los datos se presentan gráficamente en la Figura 3.2. La T_M desciende linealmente con el contenido de carbono, desplazándose desde 324 K para la aleación sin carbono hasta 286 K para la aleación con 1 % at. C.

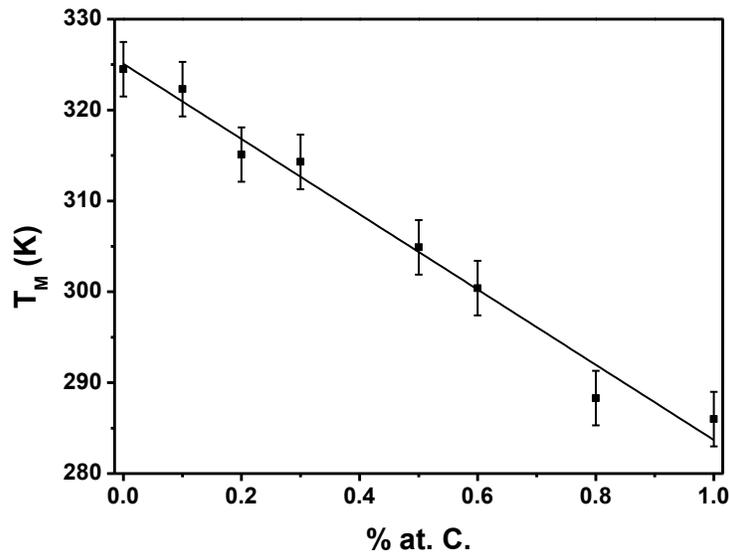


Figura 3.2. Temperatura de transformación martensítica (T_M) en función del contenido de carbono en la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$.

Para calcular la entalpía y las temperaturas características de la transformación se usaron los resultados de DSC. Se integraron los picos (endotérmico y exotérmico) en función de la temperatura, de tal manera que el área total bajo la curva corresponde a la entalpía de transformación. La ecuación usada para el cálculo es la siguiente:

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

En la Figura 3.3 se presenta la entalpía de transformación de la aleación con diferente contenido de carbono. Dado que la entalpía es proporcional a la temperatura de transformación, misma que desciende con el contenido de carbono, la entalpía de transformación también decrementa.

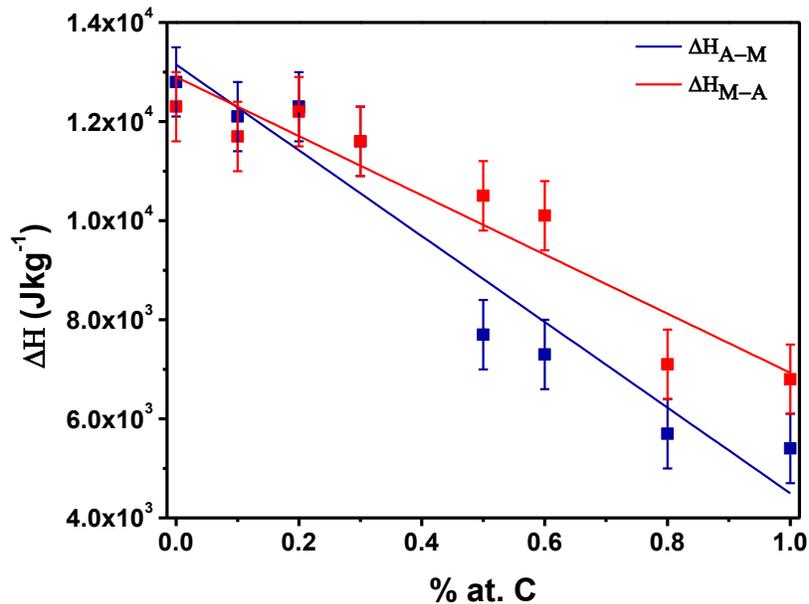


Figura 3.3. Entalpía de la transformación martensítica respecto al dopaje con carbono de la aleación Ni50Mn35In15.

A partir de los valores de ΔS y T_M se determinó el valor de la entropía de la transformación. Se utilizó la ecuación:

$$\Delta S = \frac{1}{m} \int_{T_i}^{T_M} \frac{1}{T_M} \left(\frac{dQ}{dt} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right)^{-1} dT$$

$$\Delta S = \frac{1}{m} \int \frac{dH}{T_M} dT$$

En la Figura 3.4 se grafican los valores de entropía de transformación de la aleación dopada con carbono. Para la aleación libre de carbono, durante el enfriamiento, se tiene que $\Delta S_{A-M} = 39.4 \pm 1.8 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$. Para la aleación con 1 % at. C el valor se reduce hasta $\Delta S_{A-M} = 18.9 \pm 2.2 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$. En el proceso endotérmico (transformación austenítica), la entropía de transformación de la aleación con mayor contenido de carbono se reduce al 63 % del valor de la entropía de transformación de la aleación sin carbono.

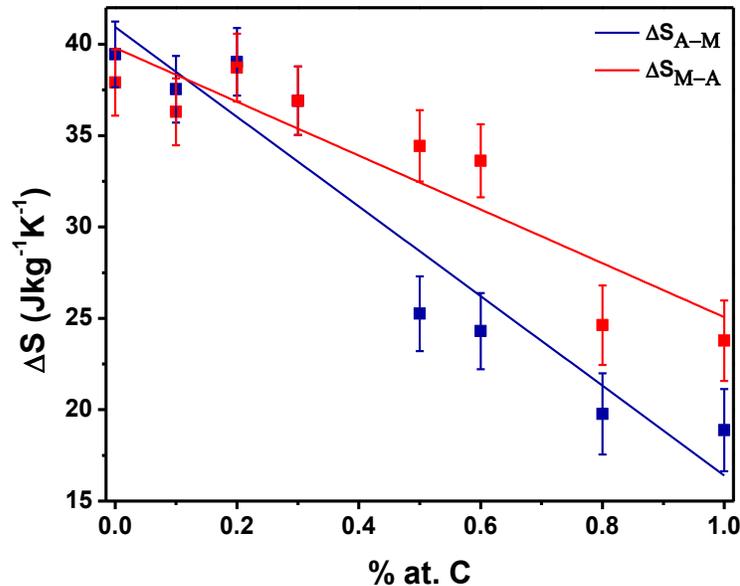


Figura 3.4. Entropía de la transformación martensítica de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ dopada con carbono.

Se eligieron 3 muestras para los análisis posteriores con base en los resultados de DSC. Dado que la T_M desciende de manera casi lineal, las muestras analizadas fueron: la aleación sin carbono, la aleación con 0.5 y la aleación con 1 % at. C.

3.2 Difracción de rayos X (XRD)

En la Figura 3.5 se muestra el difractograma de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ junto con el difractograma teórico de una martensita, que se obtuvo en la base de datos PDF-4+. Dado que la T_M de la aleación sin carbono está a 324 K (Figura 3.2) y la medición se realizó a temperatura ambiente (cerca de 295 K), se encontró fase martensita solamente. La estructura cristalina de la aleación sin carbono concuerda con la estructura de una martensita reportada por Yan y colaboradores [37], identificada como una martensita monoclinica con modulación 6M (PDF Card 05-001-0613).

En la Figura 3.6 se presentan los difractogramas de la aleación dopada con 0.5 y 1.0 % at. C, las cuales tienen temperatura de transformación $T_M = 305$ K y $T_M = 286$ K, respectivamente. Debido a que la temperatura de medición (295 K) se encuentra en el intervalo de temperatura en el que las fases martensita y austenita coexisten, las muestras con carbono presentan un porcentaje de fase austenita, además de la fase martensita.

En la Tabla 3.2 se observa que la aleación con 0.5 % at. C. tiene aproximadamente 50% de cada una de las fases, lo cual sugiere que la temperatura de transformación martensítica T_M está muy cercana a temperatura ambiente, misma que se corrobora con el valor obtenido mediante calorimetría $T_M = 305$ K. En el caso de la aleación con 1 % at. C solamente el 29 % es fase martensita, lo cual indica que la T_M está ligeramente por debajo de la temperatura ambiente y mediante DSC se encontró que $T_M = 286$ K.

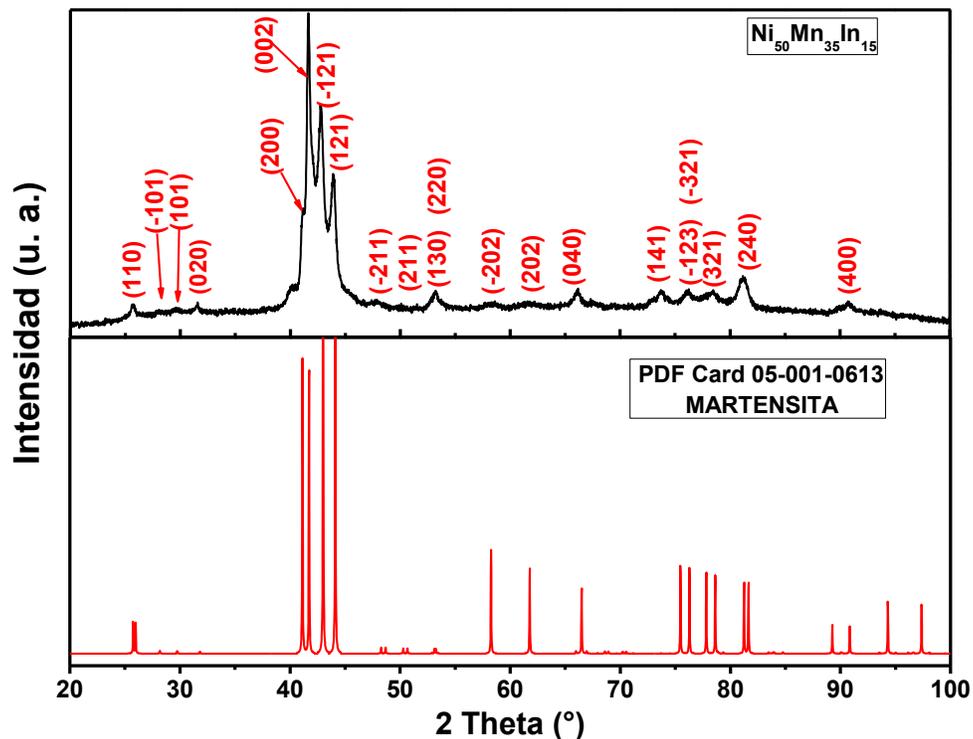


Figura 3.5. Difractograma de la muestra $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ a temperatura ambiente (arriba).
Difractograma de martensita PDF Card 05-001-0613 (abajo).

La fase austenita que se presenta en las aleaciones dopadas con carbono tiene estructura cristalina que coincide con una cúbica tipo $L2_1$, la cual pertenece al grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (225). Mediante refinamiento Rietveld se encontró el porcentaje de cada fase presente en las diferentes muestras, así como los parámetros de red. En la Tabla 3.2 se resumen los datos del refinamiento realizados con las estructuras

crystalinas de las cartas cristalográficas PDF Card 05-001-0613 para la martensita y PDF Card 04-015-2539 para la austenita.

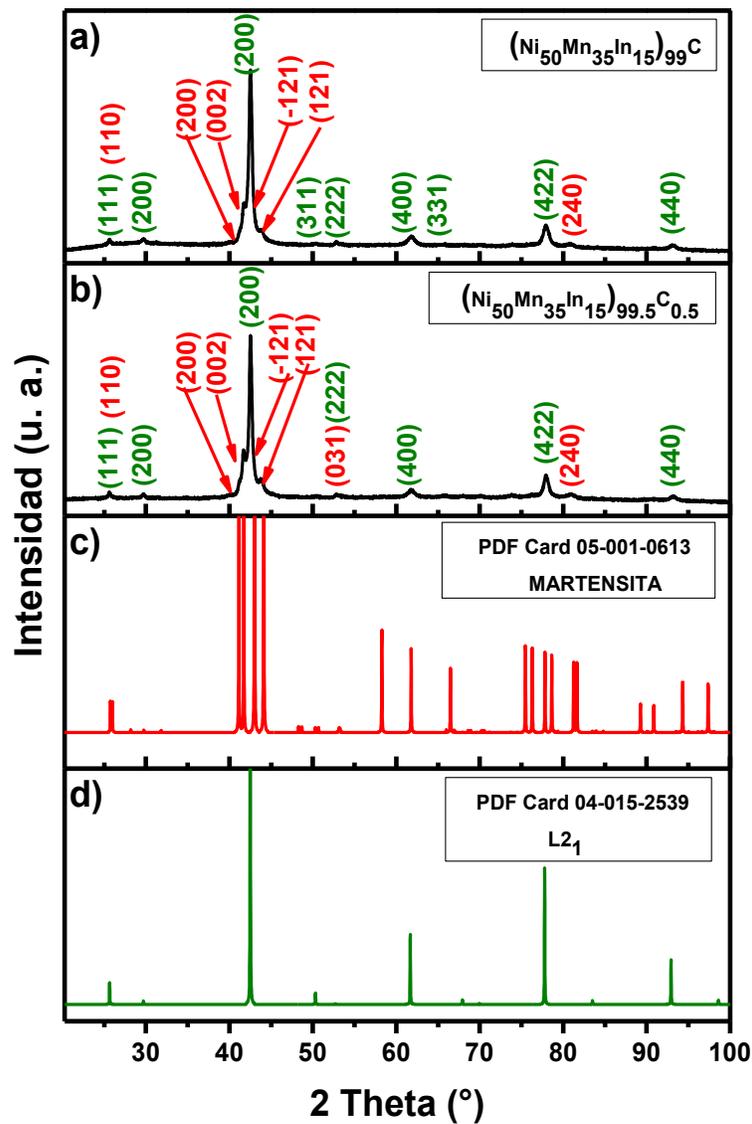


Figura 3.6. Patrones de difracción a temperatura ambiente de: (a) la muestra $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99.5}\text{C}_{0.5}$, (b) la muestra $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99}\text{C}$, (c) fase martensita PDF Card 05-001-0613 y d) fase austenita PDF Card 04-015-2539.

Debido a que la transformación martensítica depende únicamente de la temperatura y que la fase austenita tiene mayor simetría y favorece el análisis de la red cristalina, se realizaron mediciones de DRX a temperaturas altas. Para comprobar el efecto del carbono en la estructura cristalina de la aleación se realizaron mediciones de rayos X a 373 K. Los patrones de difracción obtenidos se comparan en la Figura 3.7, en los incisos (a), (b) y (c). El inciso (d) corresponden al difractograma teórico de una estructura $L2_1$ (fase austenita) y el inciso (e) al níquel material del que está

hecho el portamuestras utilizado. De acuerdo con los resultados del refinamiento Rietveld, el parámetro de red permanece constante ($a = 0.60$ nm), lo que indica que los átomos de carbono ocupan los sitios intersticiales.

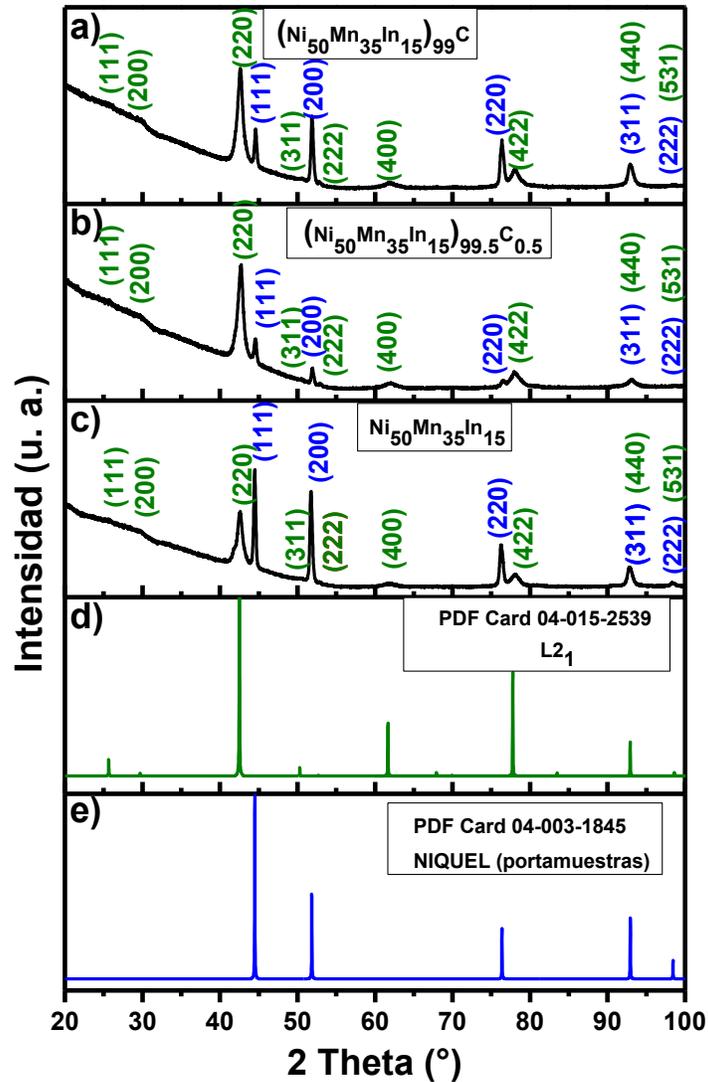


Figura 3.7. Patrones de difracción de: a) la muestra $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, b) la muestra $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99.5}\text{C}_{0.5}$, c) la muestra $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99}\text{C}$; d) fase martensita PDF Card 05-001-0613 y e) fase austenita PDF Card 04-015-2539. a), b) y c) medidas a 373 K.

Tabla 3.2. Porcentaje de fases en la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ dopada con carbono de la medición a temperatura ambiente.

Aleación	Fase martensita		Fase austenita ($L2_1$)	
	Porcentaje (%)	Parámetros de red (Å)	Porcentaje (%)	Parámetro de red (Å)
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$	100	a = 4.31 b = 5.66 c = 4.31 $\beta = 93.2^\circ$	---	---
$(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99.5}\text{C}_{0.5}$	49	a = 4.32 b = 5.70 c = 4.32 $\beta = 93.3^\circ$	51	a = 5.99
$(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99}\text{C}$	29	a = 4.31 b = 5.71 c = 4.32 $\beta = 93.5^\circ$	71	a = 5.99

3.3 Microestructura y análisis elemental

Las imágenes de la aleación obtenidas con un microscopio óptico se presentan en la Figura 3.8. El inciso (a) corresponde a la aleación libre de carbono y sin ataque químico, en el inciso (b) se presenta la misma aleación, pero con 3 minutos de ataque químico con una solución de HNO_3 al 2%. El inciso (c) y (d) corresponden a la aleación con 0.5 % at. C. sin atacar y atacada, respectivamente. En las dos aleaciones anteriores se logró revelar la fase martensita mediante el ataque químico. Caso contrario es la aleación con 1% at. C., que a pesar del ataque químico no se observa la fase martensita, Figura 3.8 (e) y (f). Estos resultados son congruentes con los resultados obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido y difracción de rayos X, es decir, que la transformación martensítica de la aleación dopada con carbono se encuentra alrededor de temperatura ambiente ($T_M = 305$ y 286 K para 0.5 y 1 % at. C. respetivamente), por lo tanto, el porcentaje de martensita presente en la aleación es menor en la aleación con el mayor contenido de carbono e indetectable en esta técnica.

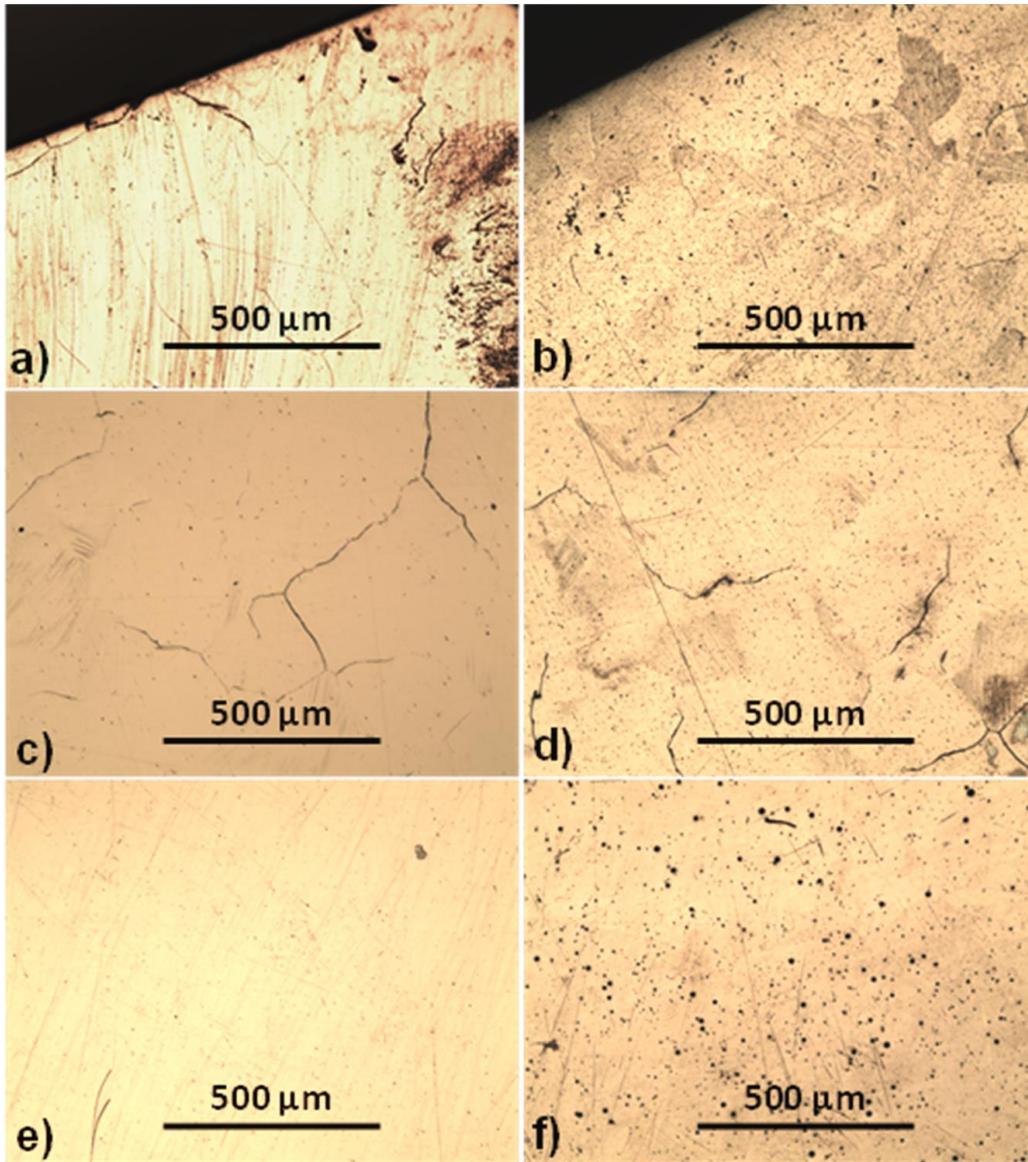


Figura 3.8. Imágenes de microscopía óptica de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ dopada con carbono.

Mediante DSC se encontró que la temperatura de transformación martensítica de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ es $T_M = 324 \text{ K}$ y el difractograma reveló que presenta únicamente fase martensita. Por lo tanto, mediante SEM se esperaba observar la morfología típica en forma de maclas (o plaquetas) de martensita [4, 5]. En la Figura 3.9 se muestran las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$. Las imágenes de los incisos (a) y (b) corresponden a la aleación después de haberle dado un pulido espejo, los incisos (c) y (d) corresponden a la muestra que además del pulido espejo fue atacada químicamente (se utilizaron las mismas muestras que en microscopía óptica). En el inciso (d) de la Figura 3.9 se observa claramente la martensita.

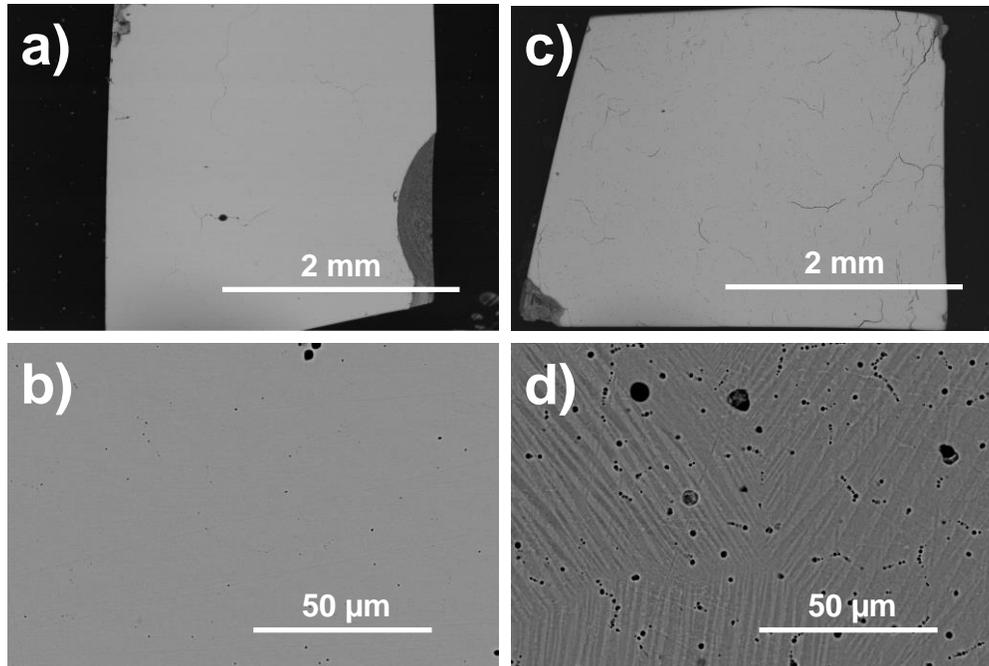


Figura 3.9. Imágenes de MEB de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ tomadas a temperatura ambiente.

Para la aleación $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99.5}\text{C}_{0.5}$, la $T_M = 305 \text{ K}$ y mediante DRX se encontró que a temperatura ambiente el porcentaje de austenita es equivalente al porcentaje de martensita. Estos resultados concuerdan con los obtenidos mediante SEM, tal como se muestra en la Figura 3.10. En este caso, la morfología típica de la martensita aún es visible.

Mediante DRX se determinó que la aleación $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99}\text{C}$ presenta mayormente fase austenita, además la T_M está 10 K por debajo de la temperatura de medición. En la Figura 3.11 se muestran las micrografías de dicha aleación, en donde se observa que la fase martensita ya no es visible y solo se aprecia la fase austenita.

Los puntos oscuros que se observan en las imágenes de las aleaciones tratadas con solución de ácido nítrico, tanto en las imágenes de microscopía óptica como en las de microscopía electrónica de barrido, se deben al daño provocado por el ataque químico al que se sometieron las muestras formando picaduras.

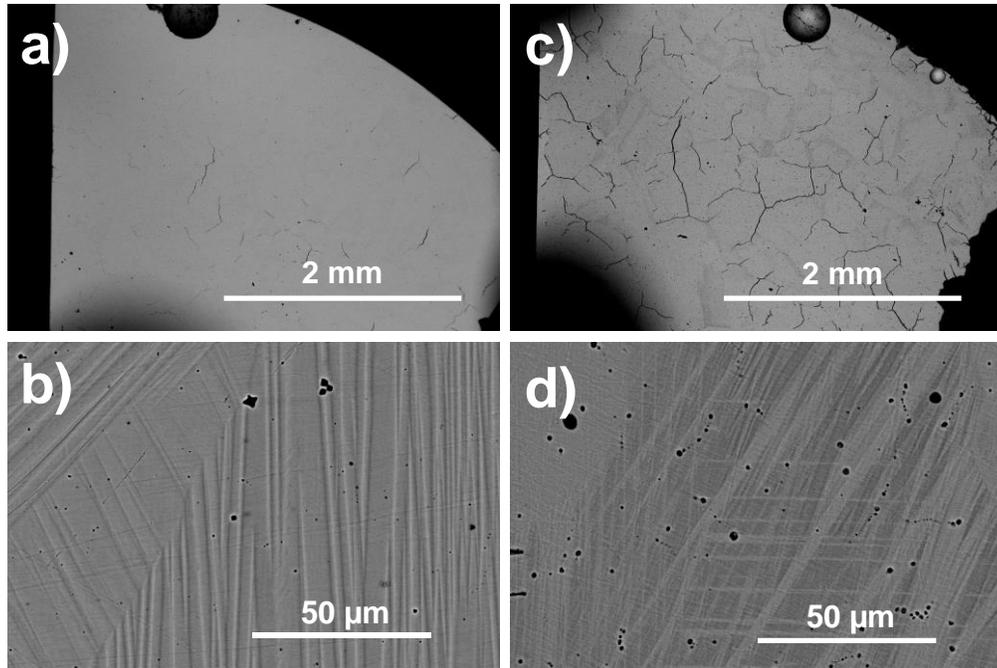


Figura 3.10. Imágenes de MEB de la aleación $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99.5}\text{C}_{0.5}$ tomadas a temperatura ambiente.

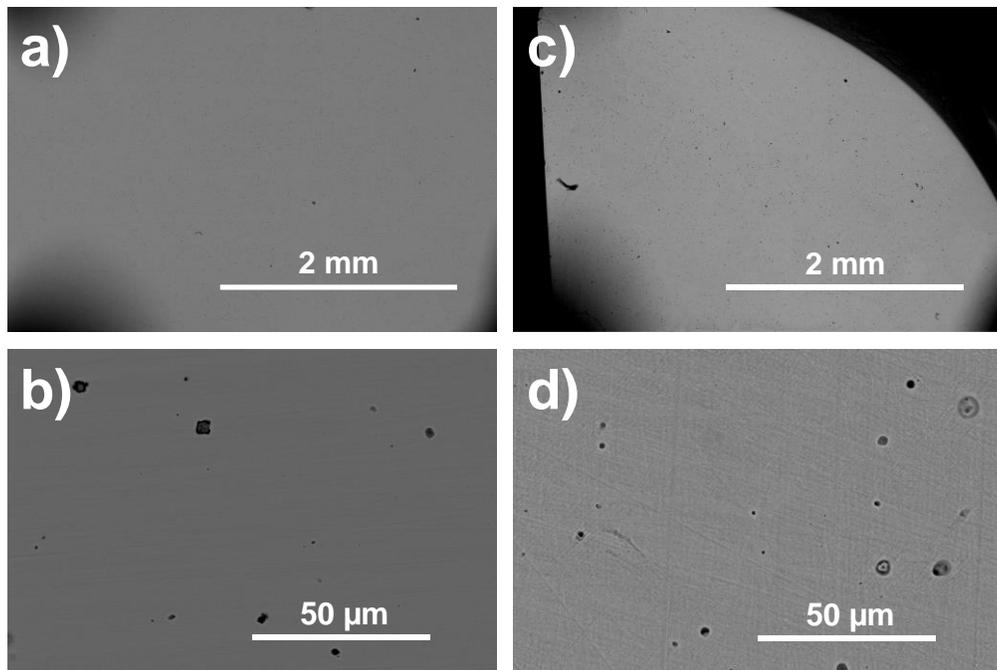


Figura 3.11. Imágenes de MEB de la aleación $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99}\text{C}$ tomadas a temperatura ambiente.

El análisis elemental se llevó a cabo mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS). Se realizaron 10 mediciones en diferentes puntos de la muestra a 1000x. Debido a que esta técnica no es recomendable para la identificación de elementos ligeros y el carbono es uno de ellos, la cuantificación se hizo únicamente para el Ni, Mn e In. En la Tabla 3.3 se reportan los valores de la composición obtenidos, la media (\bar{x}) y la desviación estándar (s). Los resultados obtenidos muestran que la composición real no es igual a la composición nominal, esto puede deberse a que se pierde cierto porcentaje de alguno de los elementos durante la síntesis y/o a posibles errores de medición del equipo.

Tabla 3.3. Composición atómica de las aleaciones. n = 10.

	Ni ₅₀ Mn ₃₅ In ₁₅			(Ni ₅₀ Mn ₃₅ In ₁₅) _{99.5} C _{0.5}			(Ni ₅₀ Mn ₃₅ In ₁₅) ₉₉ C		
	% at. Ni	% at. Mn	% at. In	% at. Ni	% at. Mn	% at. In	% at. Ni	% at. Mn	% at. In
\bar{x}	48.6	32.9	18.4	48.4	32.6	19.0	48.3	33.4	18.3
s	0.5	0.5	0.3	0.6	0.6	0.5	0.6	0.6	0.4

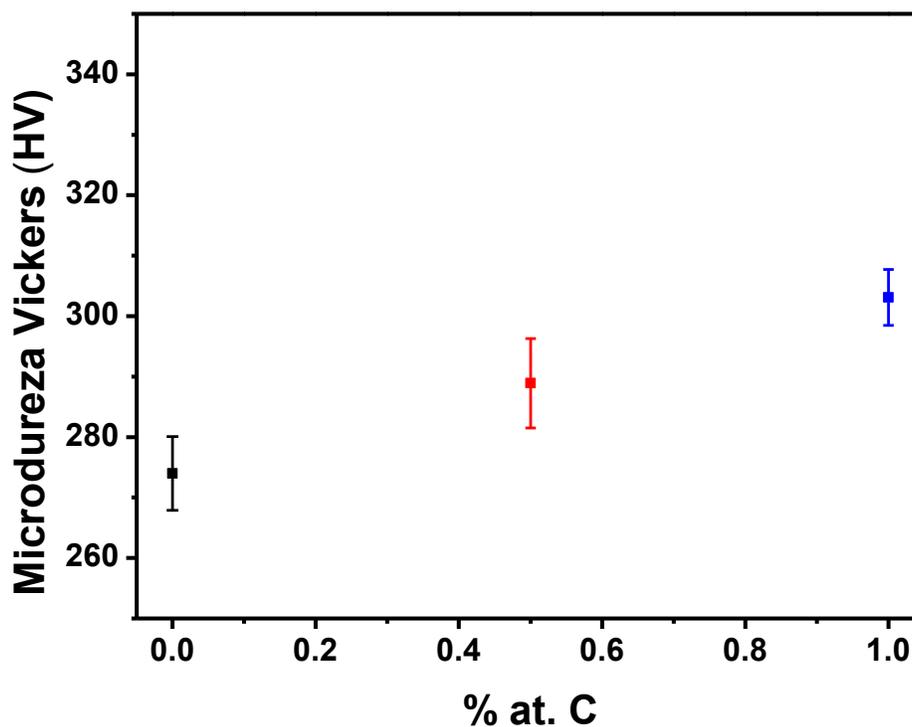


Figura 3.12. Dureza Vickers en función del contenido de carbono en la aleación Ni₅₀Mn₃₅In₁₅.

3.4 Microdureza Vickers

En la Figura 3.12 se reportan los valores de dureza Vickers de la aleación. Los parámetros de la medición fueron: carga de 1 kg, 5 s de carga, 15 s de duración y 5 s de descarga. Se nota un ligero aumento lineal de la dureza respecto al aumento del contenido de carbono en la aleación. Con 0.5 % at. C. la dureza aumenta un 5.4 % y con 1 % at. C. aumenta 10.6 %.

3.5 Medición del cambio de temperatura adiabático

Los experimentos para evaluar el efecto elastocalórico se realizaron a lo largo de la dirección del crecimiento del material, debido a que durante la síntesis hay un crecimiento columnar de los granos desde el contacto con el crisol hacia la parte superior de la muestra. Además, mediante DRX en bulk de la aleación $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99}\text{C}$ se encontró que hay una orientación preferencial del plano (004) (ver Anexo 2).

Con base en las temperaturas características de la transformación martensítica de la aleación (M_S , M_F , A_S y A_F) obtenidas mediante DSC se delimitó el intervalo de temperatura de medición. La medición empezó en la temperatura M_F y posteriormente se fue aumentando la temperatura gradualmente.

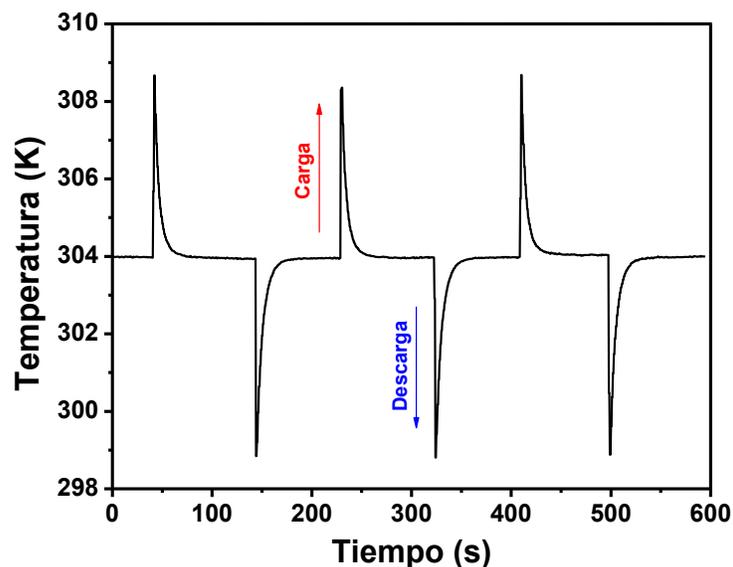


Figura 3.13. Gráfica de temperatura en función del tiempo durante la carga y descarga de 170 MPa a la muestra $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99}\text{C}$.

Durante la transformación martensítica directa e inversa, la liberación y absorción del calor latente conduce al calentamiento y enfriamiento de la muestra, respectivamente [39]. En la Figura 3.13 se grafica ese cambio de temperatura durante la carga y la descarga de la muestra. Para hacer representativos los resultados se hicieron 3 ciclos de medición con cada esfuerzo a diferentes temperaturas.

Los valores de ΔT adiabático de la muestra ternaria se muestran en la Figura 3.14. se hicieron mediciones de carga-descarga con esfuerzos de 20, 40, 60 y 80 MPa, pero los dos primeros no provocaron un incremento de temperatura medible. El máximo valor obtenido fue de $\Delta T = 2.8 \text{ K}$ y $\Delta T = -3.3 \text{ K}$ para la carga y la descarga de 80 MPa, respectivamente.

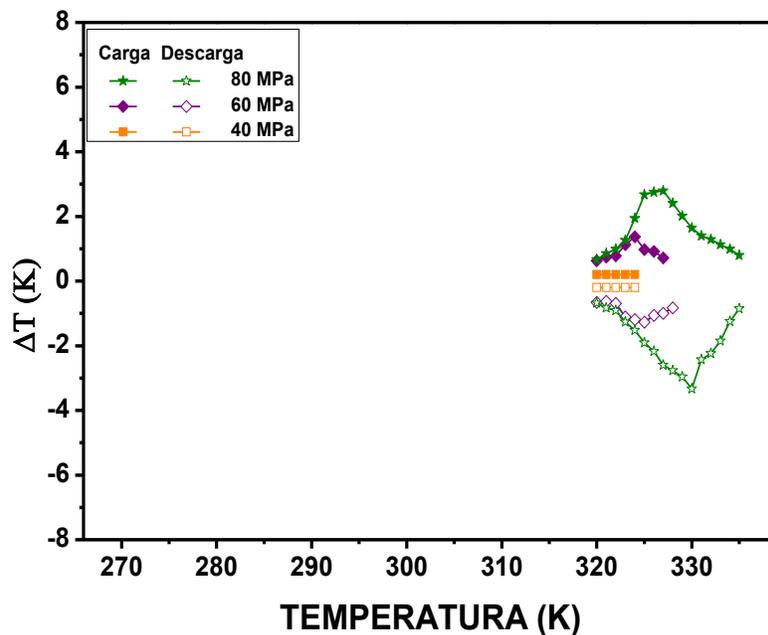


Figura 3.14. Mediciones de ΔT adiabático de la muestra $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$.

En la Figura 3.15 se grafican los valores del ΔT adiabático de la aleación con 1 % at. C. En este caso, se obtuvieron valores considerablemente mayores a los valores obtenidos en la medición del ΔT adiabático de la aleación ternaria. Estos valores son $\Delta T_{\text{max}} = 7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\Delta T_{\text{max}} = -5.2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para la carga y descarga de 170 MPa, respectivamente.

Al igual que cuando se agrega boro a la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ [14], el dopaje con carbono permite que la aleación soporte mayor esfuerzo y se obtenga un mejor valor del efecto elastocalórico. Además del cambio de temperatura, se pudo observar que el esfuerzo al cual la muestra se fracturó mostró un incremento de la aleación sin

carbono a la que tiene mayor contenido: 100 MPa para la aleación sin carbono y 190 MPa para la aleación con 1 % de carbono.

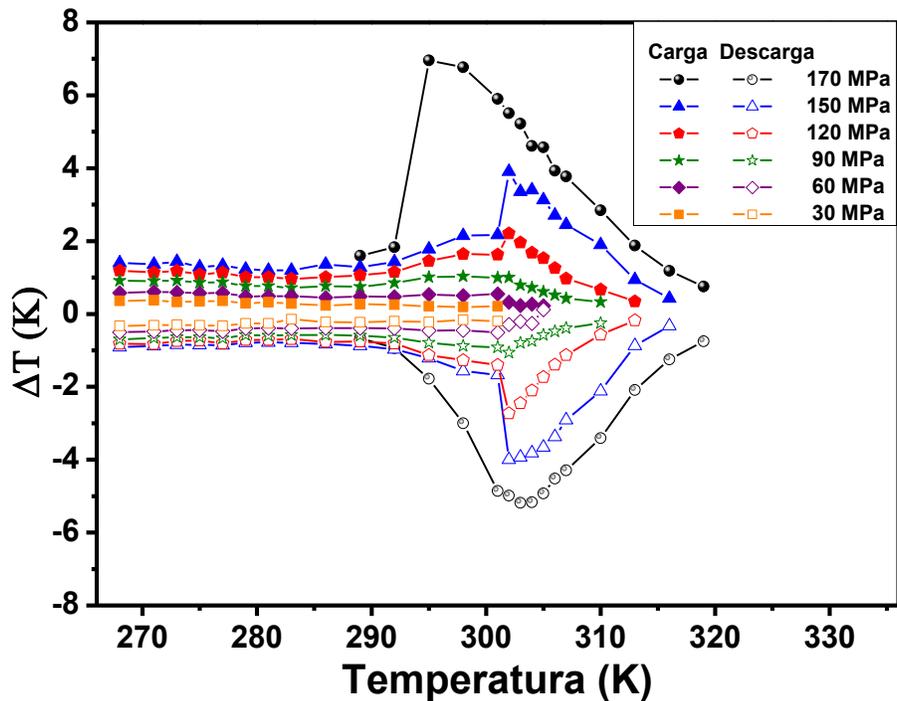


Figura 3.15. Mediciones de ΔT adiabático de la muestra $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99}\text{C}$.

En la Figura 3.16 se presenta el comportamiento del cambio de temperatura adiabático en función del esfuerzo para las temperaturas donde se encontró el máximo valor del ΔT , tanto para la carga como para la descarga. Se observa que el ΔT adiabático tiene un crecimiento exponencial al aumentar el esfuerzo aplicado sobre el material.

Mediante el análisis de dureza se determinó que la aleación ternaria es frágil y se hace resistente a la deformación localizada al adicionarle carbono. Mediante la medición del cambio adiabático de temperatura se encontró que el esfuerzo necesario para fracturar la aleación incrementó significativamente, lo que corrobora el resultado del análisis de dureza. Por lo tanto, adicionar carbono la tenacidad de la aleación aumentó.

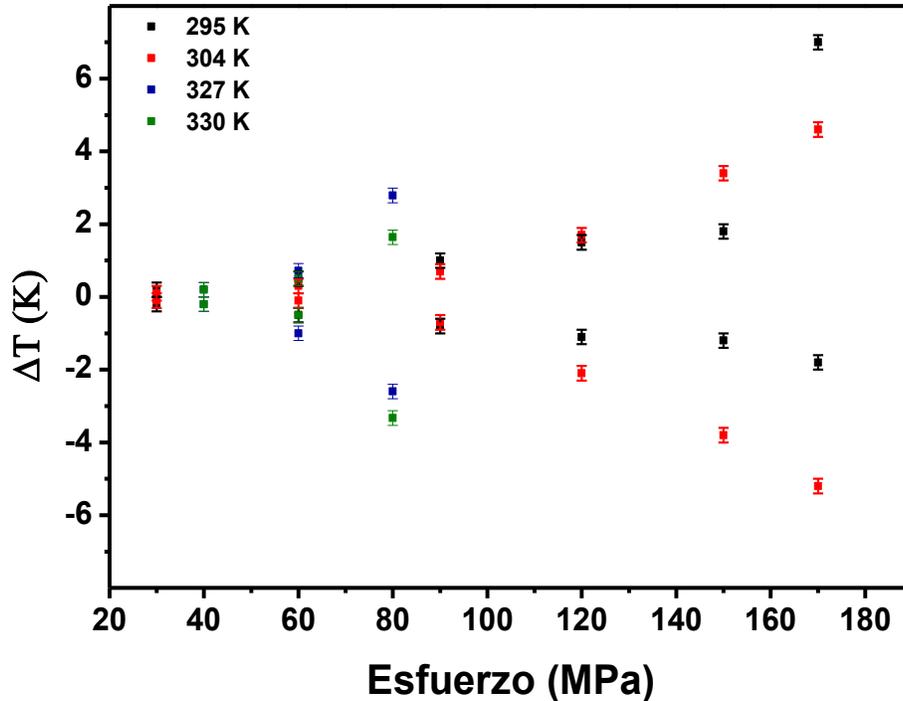


Figura 3.16. ΔT adiabático en función del esfuerzo a 295 K (ΔT máximo en carga) y 304 K (ΔT máximo en descarga) de la muestra $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99}\text{C}$.

Se ha estudiado tanto la modificación de la composición como la adición de un cuarto elemento a las aleaciones ternarias tipo Heusler con el objetivo de ajustar sus temperaturas de transformación martensítica y mejorar sus propiedades estructurales, magnéticas o mecánicas. Esta variación en la composición está acompañada de una variación en la concentración de los átomos de valencia de la aleación (e/a). Se ha reportado que la temperatura T_M de las aleaciones Ni-Mn-Ga, Ni-Mn-In y Ni-Mn-Sn tienden a aumentar de manera lineal debido al aumento de la relación e/a [34, 40- 42].

En el presente estudio, el dopaje con carbono se realizó con el objetivo de modificar las temperaturas de transformación martensítica y aumentar la tenacidad de la aleación. De acuerdo con las reglas de Hume- Rothery, al adicionar pequeñas cantidades de carbono a la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, se forma una solución intersticial, ya que los átomos de carbono tienen un radio mucho menor que los átomos de Ni, Mn o In.

Con los resultados mostrados en la Figura 3.2 se puede comprobar que a medida que se agrega carbono (de 0.1 a 1 % at.C) a la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ las temperaturas de transformación descienden de manera lineal. Este decremento se

atribuye a la disminución de la concentración de electrones de valencia e/a en la aleación, como se observa en la figura del anexo 3.

En la literatura se reportado que la entropía y la entalpía de transformación son proporcionales a la temperatura de transformación martensítica. Por lo tanto, al debido a que la temperatura T_M de la aleación disminuye con el incremento de carbono, la entalpía y entropía de transformación también disminuyen, como se observa en las Figuras 3.3 y 3.4.

En la difracción de rayos X de la austenita no se detectó un cambio apreciable en el parámetro de red, es decir en el volumen. Por otro lado, para saber si hay un cambio en los parámetros de red de la martensita, es necesario hacer el análisis a temperaturas por debajo de la temperatura final de la transformación (M_F); para este estudio en especial se tendría que hacer la medición a una temperatura menor 266 K, que es la M_F menor respecto a los datos reportados en la Tabla 3.1. Según la literatura el cambio en la composición puede cambiar la modulación de la martensita dependiendo del sistema de aleaciones estudiado [20,37]. El refinamiento realizado permitió observar un porcentaje estimado de las fases martensita y austenita, dado que la temperatura ambiente, a la que se realizaron los estudios de difracción de rayos X está dentro del intervalo de las temperaturas de transformación.

El análisis de la microestructura en microscopia electrónica de barrido muestra porosidad que se genera en el método de síntesis, ya que varias burbujas de gas son atrapadas antes de salir a la superficie superior debido a que la aleación solidifica de manera rápida al estar en contacto con el crisol de cobre. Cabe señalar que durante el ataque químico algunos de estos poros pueden aumentar de tamaño. Asimismo, este ataque puede provocar picaduras y permite revelar las fronteras de grano y/o grietas. Se buscó si los puntos oscuros pudieran ser esferas de grafito o carburos que se hayan formado, pero el análisis químico elemental por EDS no permitió identificar un cambio en la composición.

La microestructura fue observada con el detector de electrones retrodispersados y en principio cuando no hay diferencia de composición química no debería haber un contraste apreciable. Sin embargo, a pesar de que la muestra no presentó cambios en la composición química, se pudo obtener un contraste tanto en las maclas de martensita, y en los poros sin haber realizado un ataque químico. En cada macla de la martensita la composición no cambia.

Durante la transformación martensítica existe un cambio en el volumen debido al cambio estructural de la fase austenita a la fase martensita que es más compacta. Estos cambios estructurales están acompañados de un cambio de entropía debido a la distorsión de la red cristalina. Cuando esta transformación de

fase es inducida aplicando un esfuerzo (a temperaturas por encima de A_f), se produce una liberación de energía desde el sistema. Este cambio de energía en el sistema al aplicar o remover un esfuerzo uniaxial, puede dar origen a estudios del fenómeno conocido como efecto elastocalórico. El cual se puede medir como un cambio en la entropía del sistema durante un proceso isotérmico o como un cambio en la temperatura del sistema en un proceso adiabático, proporcionales al cambio de fase inducido por el esfuerzo aplicado. Existen diferentes aleaciones donde se estudia el efecto elastocalórico, las cuales tienen características propias y de las que depende su utilización para su aplicación en la refrigeración. En reportes recientes las aleaciones tipo Heusler han sido el objeto de varios estudios del efecto elastocalórico ya que han mostrado tener valores altos de cambio de entropía isotérmico y cambio de temperatura adiabático [13, 14, 31, 32].

Los resultados de las Figura 3.14 y 3.15 muestran que el cambio de temperatura adiabático es mayor en la aleación con 1 % at. de carbono respecto a la ternaria (sin C). Aunque los resultados obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld muestran que la estructura cristalina de austenita conserva los mismos parámetros de red al adicionarle carbono a la aleación, aún falta determinar si existe un cambio en los parámetros de red de la estructura de la martensita que pudiera explicar el aumento del EEC.

En estudios preliminares a este trabajo se observó que el carbono aumenta el esfuerzo límite a la fractura de la aleación, lo cual incrementa el intervalo de esfuerzo de trabajo del material para una aplicación determinada. En este estudio se encontró que la aleación $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ se fracturó a 90 MPa y al adicionarle 1 % at. C la fractura ocurrió a 190 MPa.

Previo a la ruptura a 90 MPa, la aleación sin carbono presentó un ΔT_{ad} de -3.3 K para un esfuerzo de 80 MPa. De forma análoga, la aleación con 1 % at. C presentó un ΔT_{ad} de -5.2 K para un esfuerzo de 170 MPa. Al comparar el valor de ΔT_{ad} de las aleaciones $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ (-3.3 K) y $(Ni_{50}Mn_{35}In_{15})_{99}C$ (-1.1 K), sometidas a -80 MPa aproximadamente (ver Figura 3.16), puede notarse que la aleación sin carbono presenta un mayor cambio en la temperatura durante un proceso prácticamente adiabático (se aisló térmicamente para evitar transferencia de energía al ambiente), sin embargo, la muestra ternaria está limitada a este valor, ya que un esfuerzo mayor produce la fractura.

Los resultados de dureza no son concluyentes ya que las mediciones fueron tomadas a temperatura ambiente y debe considerarse la coexistencia de las fases martensita y austenita durante la medición. Las aleaciones $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$, $(Ni_{50}Mn_{35}In_{15})_{99.5}C_{0.5}$ y $(Ni_{50}Mn_{35}In_{15})_{99}C$ tienen temperaturas $M_F = 308, 286$ y 266 y $A_F = 331, 315$ y 297 , respectivamente. Por lo tanto, la aleación $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ se

encuentra solamente en fase austenita y las que contienen carbono presentan una mezcla de fases martensita y austenita. Para hacer una mejor comparación, la medición de la dureza de las aleaciones debería realizarse fuera del intervalo de coexistencia de fases.

CONCLUSIONES

1. Las temperaturas de transformación martensítica disminuyen a medida que se adiciona carbono a la aleación, desde $T_M = 324$ K en la aleación ternaria hasta $T_M = 286$ K en la aleación con 1 % at. C.
2. La adición de carbono a la aleación $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ disminuye tanto la entalpía como la entropía de transformación.
3. Mediante difracción de rayos X se encontró que la aleación ternaria presenta fase martensita únicamente, con una estructura cristalina monoclinica con modulación 6M.
4. Las aleaciones dopadas con C presentan una mezcla de fases martensita y austenita. EL porcentaje de austenita en la aleación $(Ni_{50}Mn_{35}In_{15})_{99}C$ (71 %) es mayor que en la aleación $(Ni_{50}Mn_{35}In_{15})_{99.5}C_{0.5}$ (51 %). La fase austenita de la aleación coincide con una estructura cristalina tipo L2₁.
5. Las aleaciones presentaron una microestructura de una sola fase. En las aleaciones $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ y $(Ni_{50}Mn_{35}In_{15})_{99.5}C_{0.5}$ se observó la morfología típica en forma de plaquetas de la martensita. En la aleación con 1 % at. C. se observó la fase austenita.
6. La dureza de la aleación aumentó hasta un 5.4 % con 0.5 % at. C. y 10.6 % con 1 % at. C.
7. El esfuerzo necesario para fracturar la aleación aumentó significativamente al adicionarle carbono: de 90 MPa para la aleación ternaria hasta 190 MPa para la de 1 % at. C, y como consecuencia se obtiene un valor absoluto de cambio de temperatura más alto.
8. El aumento del cambio de temperatura adiabático se debe esencialmente a que la tenacidad aumenta con el contenido de carbono.

PERSPECTIVAS

1. Identificar el carbono presente en la aleación.
2. Medir el cambio entropía isotérmico de la aleación, para completar el estudio del efecto elastocalórico.
3. Medir el efecto magnetocalórico en función del contenido de carbono en la aleación.
4. Realizar ensayos de esfuerzo-deformación a compresión de la aleación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. M. Barandiarán *et al.*, “Aleaciones magnéticas con memoria de forma: propiedades básicas y aplicaciones,” *Rev. española física*, vol. 24, no. 1, pp. 52–56, 2010.
- [2] “(IUCr) Martensitic phase transformations.” [Online]. Available: <https://www.iucr.org/news/newsletter/volume-7/number-2/martensitic-transformations>. [Accessed: 07-Jun-2017].
- [3] *A Dictionary of Chemistry*. Oxford University Press, 2008.
- [4] S. Barman Roy, “First order magneto-structural phase transition and associated multi-functional properties in magnetic solids,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, no. 18, 2013.
- [5] K. Otsuka, T. Kakeshita, and G. Editors, “Science and Technology of Alloys : New Developments,” *MRS Bull.*, pp. 91–100, 2002.
- [6] J. Seo, Y. Kim, and J. Hu, “Pilot Study for Investigating the Cyclic Behavior of Slit Damper Systems with Recentering Shape Memory Alloy (SMA) Bending Bars Used for Seismic Restrainers,” *Appl. Sci.*, vol. 5, pp. 187–208, Jul. 2015.
- [7] M. S. Alam, M. A. Youssef, and M. Nehdi, “SHAPE MEMORY ALLOYS AS A NEW CONSTRUCTION MATERIAL,” Jan. 2005.
- [8] A. Kitanovski, U. Plaznik, U. Tomc, and A. Poredos, “Present and future caloric refrigeration and heat-pump technologies,” *Int. J. Refrig.*, vol. 57, pp. 288–298, 2015.
- [9] Z. Xie, G. Sebald, and D. Guyomar, “Comparison of elastocaloric effect of natural rubber with other caloric effects on different-scale cooling application cases,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 111, pp. 914–926, Jan. 2017.
- [10] J. Tusek *et al.*, “The Elastocaloric Effect: A Way to Cool Efficiently,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, pp. 1–5, 2015.
- [11] S. Qian *et al.*, “A review of elastocaloric cooling: Materials, cycles and system integrations,” *Int. J. Refrig.*, vol. 64, pp. 1–19, 2015.
- [12] J. Tušek, K. Engelbrecht, L. P. Mikkelsen, and N. Pryds, “Elastocaloric effect of Ni-Ti wire for application in a cooling device,” *J. Appl. Phys.*, vol. 117, no. 12, p. 124901, Mar. 2015.
- [13] B. Lu, P. Zhang, Y. Xu, W. Sun, and J. Liu, “Elastocaloric effect in Ni₄₅Mn_{36.4}In_{13.6}Co₅ metamagnetic shape memory alloys under mechanical cycling,” *Mater. Lett.*, vol. 148, pp. 110–113, 2015.

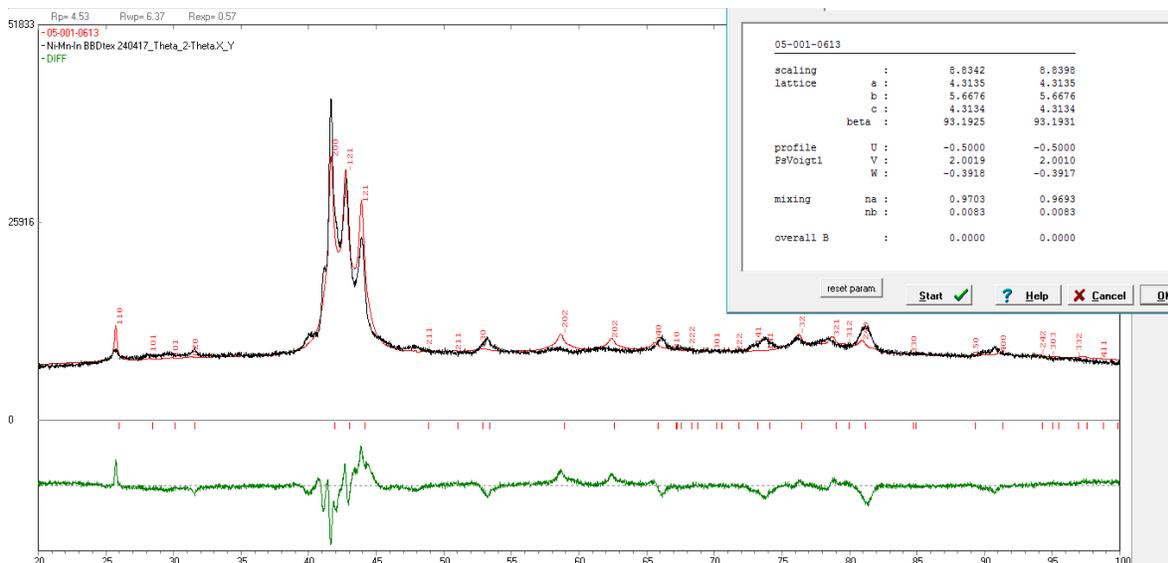
- [14] Z. Yang, D. Y. Cong, X. M. Sun, Z. H. Nie, and Y. D. Wang, "Enhanced cyclability of elastocaloric effect in boron-microalloyed Ni-Mn-In magnetic shape memory alloys," *Acta Mater.*, vol. 127, pp. 33–42, 2017.
- [15] E. Bonnot *et al.*, "Elastocaloric effect associated with the martensitic transition in shape-memory alloys," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, pp. 1–4, Mar. 2008.
- [16] X.-P. Wei, J.-B. Deng, S.-B. Chu, G.-Y. Mao, T. Lei, and X.-R. Hu, "Half-metallic ferrimagnetism in Full-Heusler alloy Mn₂CuMg," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 323, no. 1, pp. 185–188, Jan. 2011.
- [17] B. R. K. Nanda and I. Dasgupta, "Electronic structure and magnetism in half-Heusler compounds," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 15, pp. 7307–7323, Nov. 2003.
- [18] L. Feng, E. K. Liu, W. X. Zhang, W. H. Wang, and G. H. Wu, "First-principles investigation of half-metallic ferromagnetism of half-Heusler compounds XYZ," *J. Magn. Magn. Mater.*
- [19] Y. Sutou *et al.*, "Magnetic and martensitic transformations of NiMnX(X=In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, pp. 4358–4360, 2004.
- [20] T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, and A. Planes, "Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-In alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 73, pp. 1–10, 2006.
- [21] A. K. Pathak, M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, and N. Ali, "Large magnetic entropy change in Ni₅₀Mn_{50-x}In_x Heusler alloys," *Cit. Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, pp. 1–3, Jun. 2007.
- [22] A. K. Pathak, M. Khan, B. R. Gautam, S. Stadler, I. Dubenko, and N. Ali, "Exchange bias in bulk Ni-Mn-In-based Heusler alloys," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, pp. 963–965, 2009.
- [23] B. Li *et al.*, "Magnetosstructural coupling and magnetocaloric effect in Ni–Mn–In," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, pp. 1–3, 2009.
- [24] I. Titov *et al.*, "Hysteresis effects in the inverse magnetocaloric effect in martensitic Ni-Mn-In and Ni-Mn-Sn," *J. Appl. Phys. J. Appl. Phys. Appl. Phys. Lett. Appl. Phys. Lett. Appl. Phys. Lett.*, vol. 112, pp. 1–5, 2012.
- [25] F. S. S. Liu, Q. B. B. Wang, W. Q. Q. Ao, Y. J. J. Yu, L. C. C. Pan, and J. Q. Q. Li, "Magnetocaloric effect in high Ni content Ni₅₂Mn_{48-x}In_x alloys under low field change," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 324, no. 4, pp. 514–518, 2012.
- [26] K. Abematsu, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, T. Kanomata, K. Watanabe, and K.

- Koyama, "Structural and Magnetic Properties of Magnetic Shape Memory Alloy Ni₄₆Mn₄₁In₁₃ under Magnetic Fields," *Mater. Trans.*, vol. 55, no. 3, pp. 477–481, 2014.
- [27] L. Zhou, A. Mehta, A. Giri, K. Cho, and Y. Sohn, "Martensitic transformation and mechanical properties of Ni_{49+x}Mn_{36-x}In₁₅ (x=0, 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0) alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 646, pp. 57–65, 2015.
- [28] S. Y. Yu, Z. H. Liu, G. D. Liu, J. L. Chen, Z. X. Cao, and G. H. Wu, "Large magnetoresistance in single-crystalline Ni₅₀Mn_{50-x}In_x alloys (x=14-16) upon martensitic transformation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, pp. 1–3, 2006.
- [29] A. K. Pathak, I. Dubenko, J. C. Mabon, S. Stadler, and N. Ali, "The effect of partial substitution of In by X = Si, Ge and Al on the crystal structure, magnetic properties and resistivity of Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ Heusler alloys," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, pp. 1–8, Feb. 2009.
- [30] S. Y. Yu, J. J. Wei, S. S. Kang, J. L. Chen, and G. H. Wu, "Large temperature and magnetic field induced strain in polycrystalline Ni₅₀Mn₃₆In_{14-x}Sb_x alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 586, pp. 328–332, 2014.
- [31] Y. J. Huang *et al.*, "Giant elastocaloric effect in directionally solidified Ni-Mn-In magnetic shape memory alloy," *Scr. Mater.*, vol. 105, pp. 42–45, 2015.
- [32] Q. Shen, D. Zhao, W. Sun, Y. Li, and J. Liu, "The effect of Tb on elastocaloric and mechanical properties of Ni-Mn-In-Tb alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 696, pp. 538–542, 2017.
- [33] N. D. Stepanov, N. Y. Yurchenko, M. A. Tikhonovsky, and G. A. Salishchev, "Effect of carbon content and annealing on structure and hardness of the CoCrFeNiMn-based high entropy alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 687, pp. 59–71, 2016.
- [34] Y. Zhang *et al.*, "Large magnetic entropy change and enhanced mechanical properties of Ni-Mn-Sn-C alloys," *Scr. Mater.*, vol. 75, pp. 26–29, 2014.
- [35] Z. Karagoz and C. A. Canbay, "Relationship between transformation temperatures and alloying elements in Cu–Al–Ni shape memory alloys," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 114, pp. 1069–1074, 2013.
- [36] R. J. Salzbrenner and M. Cohen, "On the thermodynamics of thermoelastic martensitic transformations," *Acta Metall.*, vol. 27, no. 5, pp. 739–748, May 1979.
- [37] H. Yan *et al.*, "Crystal structure determination of incommensurate modulated martensite in Ni–Mn–In Heusler alloys," *Acta Mater.*, vol. 88, pp. 375–388, 2015.

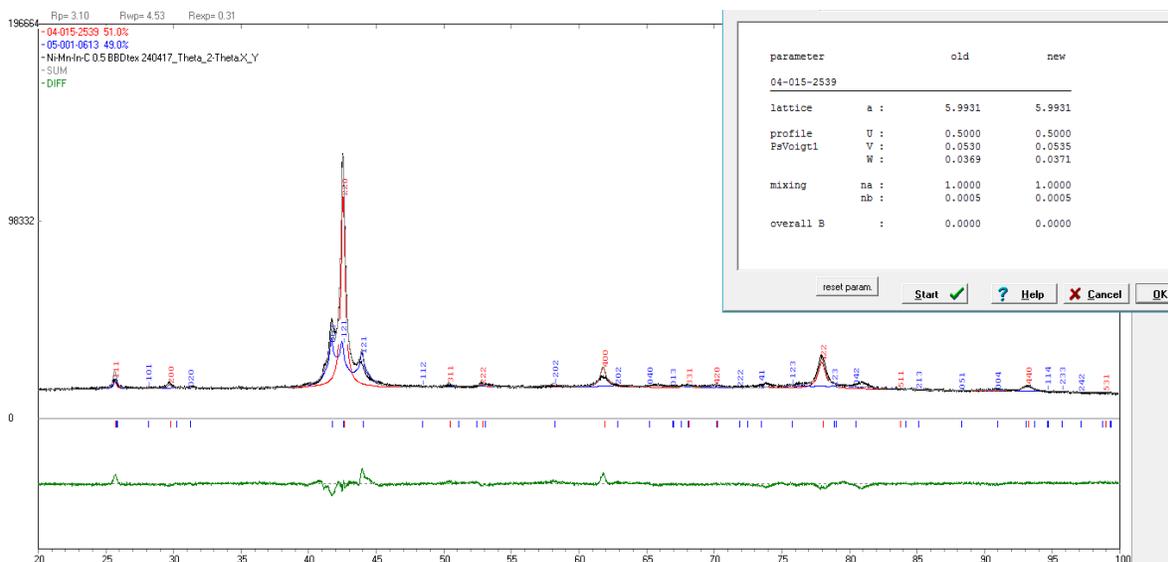
- [38] Y. Feng, J. H. Sui, Z. Y. Gao, J. Zhang, and W. Cai, "Investigation on martensitic transformation behavior, microstructures and mechanical properties of Fe-doped Ni-Mn-In alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 507, pp. 174–178, 2009.
- [39] H. Ossmer, C. Chluba, B. Krevet, E. Quandt, M. Rohde, and M. Kohl, "Elastocaloric cooling using shape memory alloy films," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 476, 2013.
- [40] X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, T. Krenke, M. Acet, and E. F. Wassermann, "Martensitic transition and magnetic properties in Ni–Mn–X alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 438–440, pp. 911–915, Nov. 2006.
- [41] T. Krenke *et al.*, "Electronic aspects of the martensitic transition in Ni–Mn based Heusler alloys," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 310, no. 2, pp. 2788–2789, Mar. 2007.
- [42] L. Mañosa *et al.*, "Giant solid-state barocaloric effect in the Ni–Mn–In magnetic shape-memory alloy," *Nat. Mater.*, vol. 9, pp. 478–481, 2010.

ANEXOS

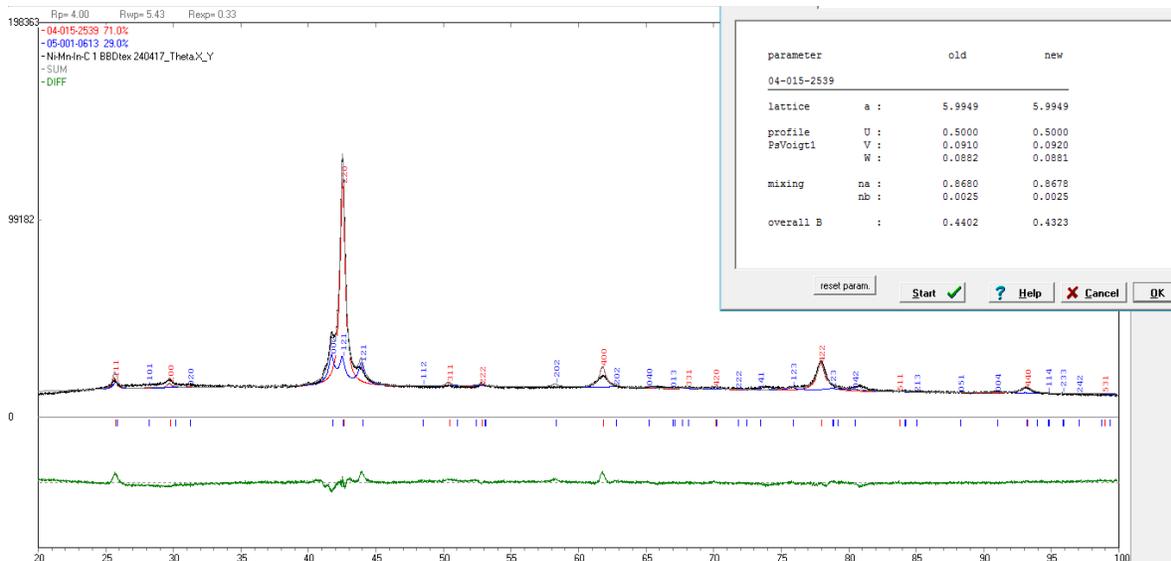
Anexo 1. Refinamiento Rietveld



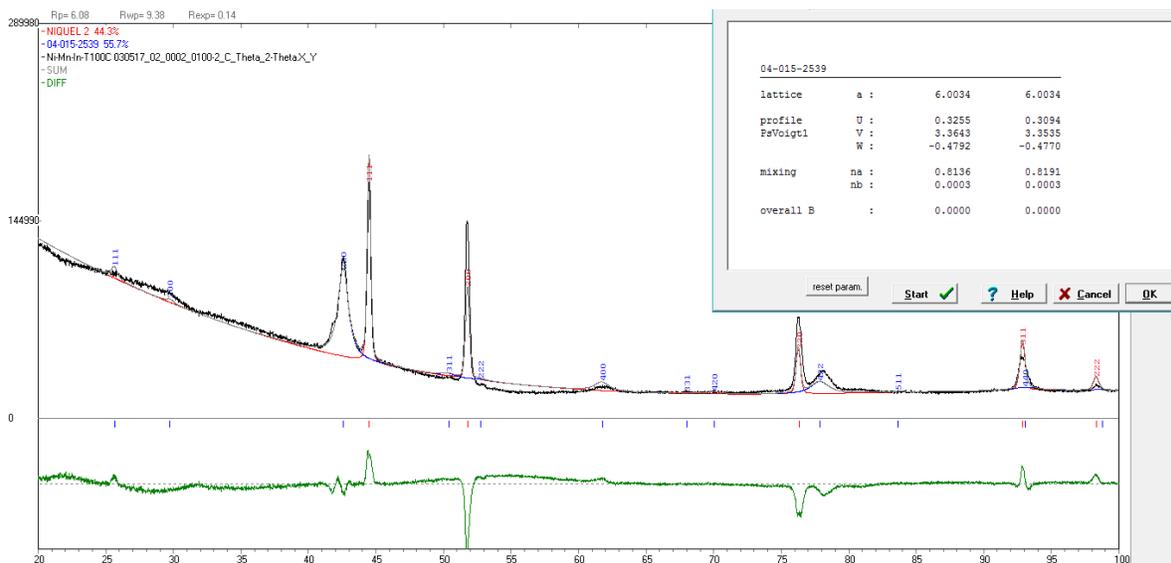
Refinamiento Rietveld del difractograma de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ medido a temperatura ambiente (295 K).



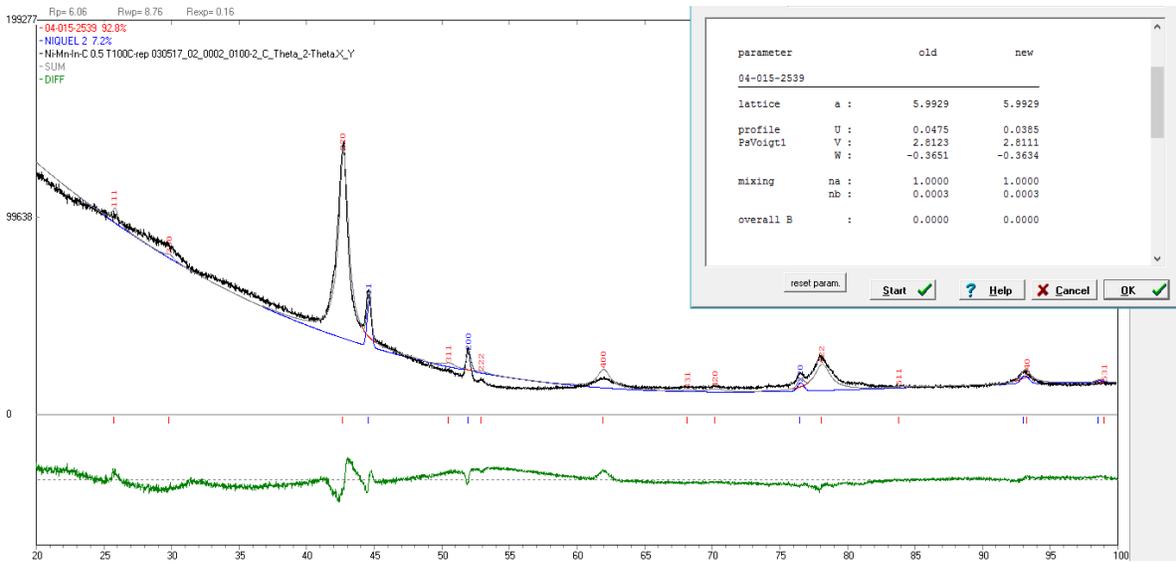
Refinamiento Rietveld del difractograma de la aleación $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99.5}\text{C}_{0.5}$ medido a temperatura ambiente (295 K).



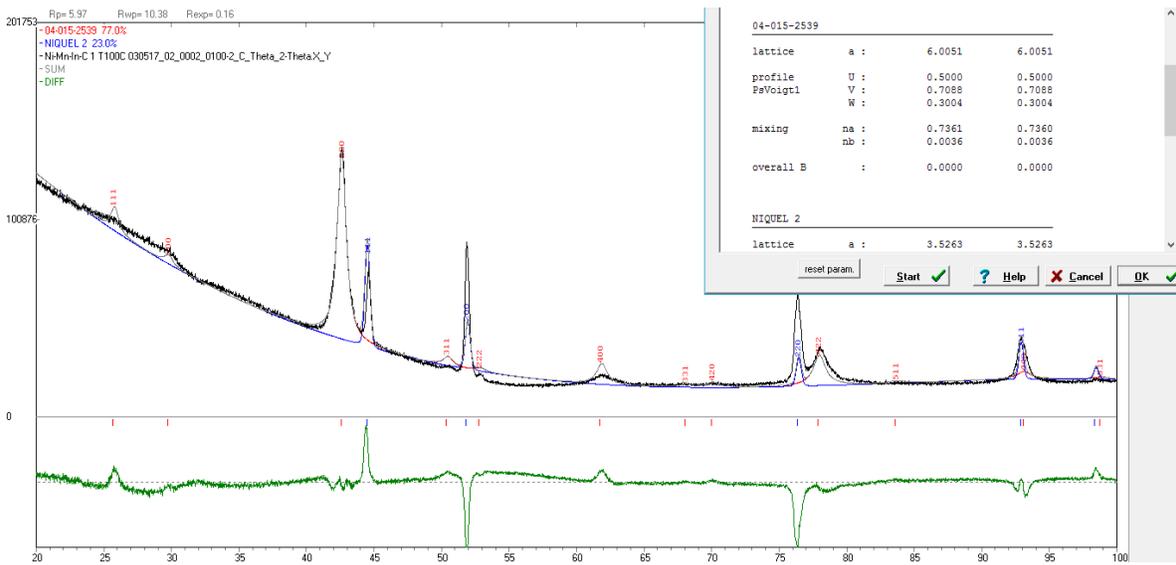
Refinamiento Rietveld del difractograma de la aleación $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99}\text{C}$ medido a temperatura ambiente (295 K).



Refinamiento Rietveld del difractograma de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ medido a 373 K.

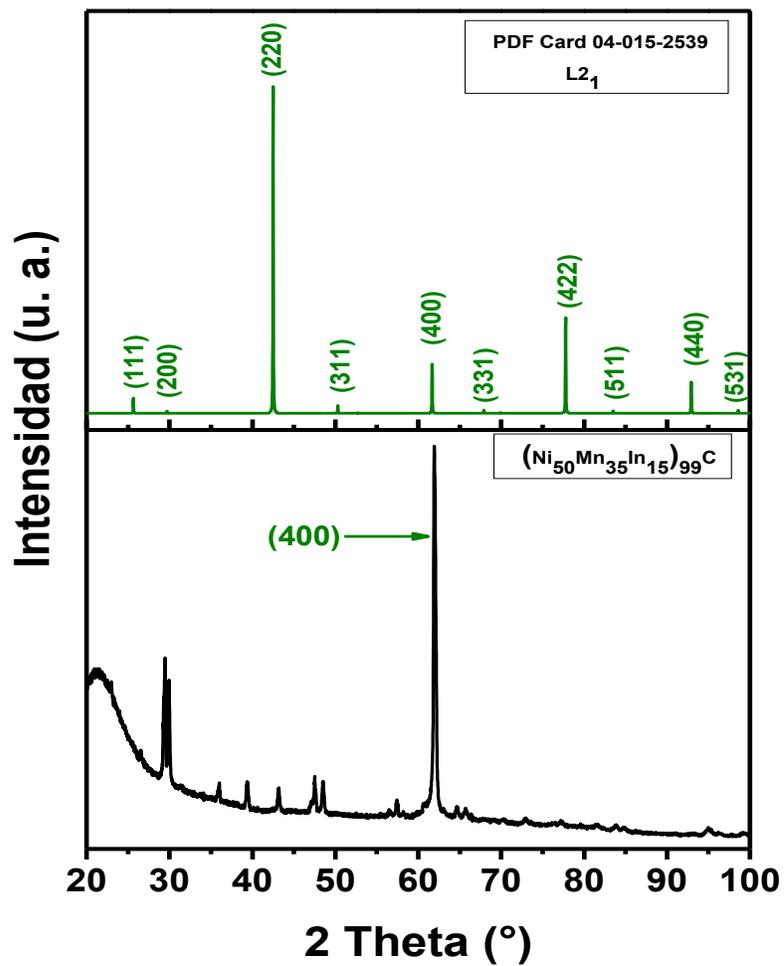


Refinamiento Rietveld del difractograma de la aleación $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99.5}\text{C}_{0.5}$ medido a 373 K.



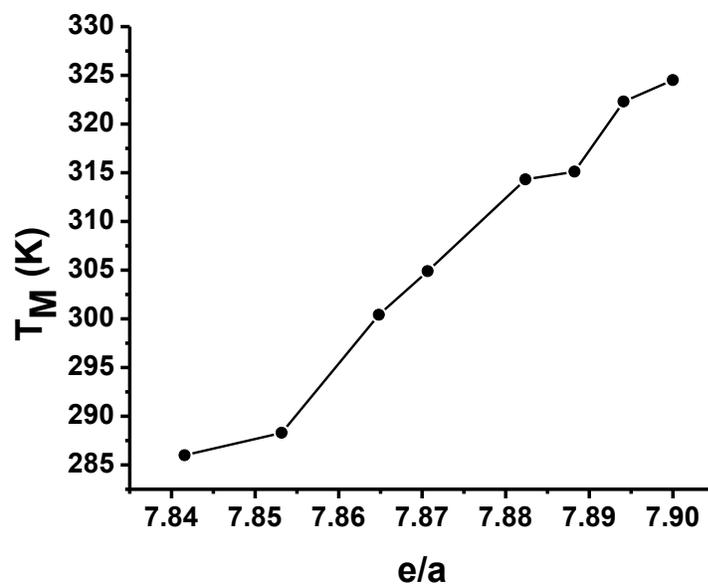
Refinamiento Rietveld del difractograma de la aleación $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99}\text{C}$ medido a 373 K.

Anexo 2



Difractograma de la aleación $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99}\text{C}$ en bulk medido a temperatura ambiente.

Anexo 3



Temperatura de la transformación martensítica en función de e/a .