



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

POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS

**“Estudio de los efectos magnetocalórico y elastocalórico
en aleaciones Heusler ferromagnéticas de los sistemas
Ni-Mn-In-X (X= Cu, Cr y Ga)”**

Tesis que presenta

Juan Pablo Ramón Camarillo García

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias Aplicadas

en la opción de

Nanociencias y Nanotecnología

Codirectores de la Tesis:

Dr. Horacio Flores Zúñiga

Dr. David Ríos Jara

San Luis Potosí, S.L.P., Marzo de 2016



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "*Estudio de los efectos magnetocalórico y elastocalórico en aleaciones Heusler ferromagnéticas de los sistemas Ni-Mn-In-X (X= Cu, Cr y Ga)*" presentada para obtener el Grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Juan Pablo Ramón Camarillo García** y aprobada el **nueve de marzo de dos mil dieciséis** 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
Codirector de la tesis

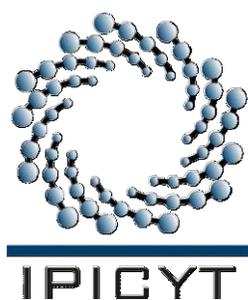
Dr. David Ríos Jara
Codirector de la tesis

Dr. José Luis Sánchez Llamazares
Miembro del Comité Tutoral

Dr. Miguel Avalos Borja
Miembro del Comité Tutoral

Dr. Francisco Alvarado Hernández
Miembro del Comité Tutoral

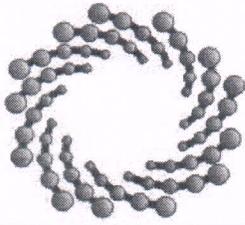
Dr. Armando Encinas Oropesa
Miembro del Comité Tutoral



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Tratamientos térmicos de la División de Materiales Avanzados para la Tecnología Moderna del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección de los Doctores Horacio Flores Zúñiga y David Ríos Jara.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. de apoyo 331745, No. de registro 250295) 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 004 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 9 días del mes de marzo del año 2016, se reunió a las 17:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Miguel Avalos Borja	Presidente	IPICYT
Dr. José Luis Sánchez Llamazares	Secretario	IPICYT
Dr. Armando Encinas Oropesa	Sinodal	IPICYT
Dr. Daniel Enrique Soto Parra	Sinodal externo	CIMAV
Dr. David Ríos Jara	Sinodal	IPICYT

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

DOCTOR EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó el C.

Juan Pablo Ramón Camarillo García

sobre la Tesis intitulada:

Estudio de los efectos magnetocalórico y elastocalórico en aleaciones Heusler ferromagnéticas de los sistemas Ni-Mn-In-X (X= Cu, Cr y Ga)

que se desarrolló bajo la dirección de

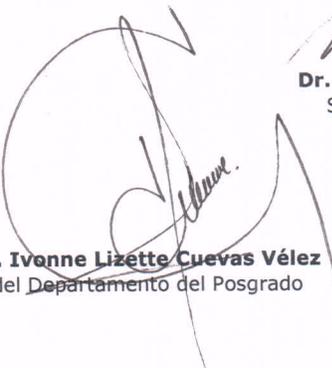
Dr. David Ríos Jara
Dr. Horacio Flores Zuñiga

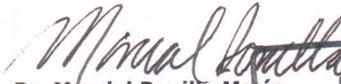
El Jurado, después de deliberar, determinó

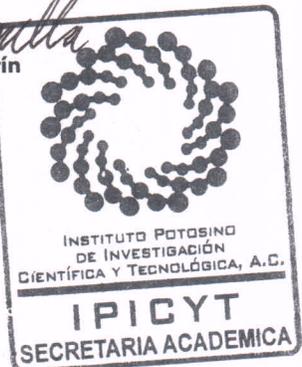
APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 18:40 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 9 días del mes de marzo de 2016.


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado


Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



Agradecimientos

Institucionales

Quiero agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo (No. 331745) otorgado y al proyecto de Ciencia Básica CB-SEP-CONACYT-157541 dentro del cual se desarrolló mi tesis doctoral.

Al Instituto Potosino de Investigación científica y tecnológica A.C. (IPICYT) y Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencia y Nanotecnología (LINAN) por facilitar el uso de instalaciones, equipos y recursos.

Personales

Agradezco a mis asesores, Horacio Flores y David Ríos, por el apoyo, confianza y dirección durante las toma de decisiones que llevaron a buen fin este proyecto.

A los miembros mi Comité Tutoral por sus aportaciones académicas y enfoque en las diversas etapas del proyecto.

A los técnicos de LINAN Dra. Gladis J. Labrada Delgado, M. en C. Beatriz A. Rivera escoto y Dr. Héctor G. Silva Pereyra por apoyo en diversas actividades.

A los miembros del personal administrativo del IPICYT Karla Gómez Serrato, Ivonne L. Cuevas Vélez y J. Edith Rodríguez Delgadillo por apoyo en actividades administrativas y trámites importantes con IPICYT y CONACYT.

A Enric Stern Taulats, Antoni Planes y Lluís Mañosa por discusiones que nos ayudaron a mejorar la comprensión en los efectos calóricos de esta tesis. También por su colaboración en la medición del compuesto expuesto en el Capítulo 6.

A Pablo Álvarez Alonso, Volodymyr Chernenko y Javier López García por discusiones para enriquecimiento de resultados y las mediciones de cambio de temperatura adiabático.

A mi Familia, Zoila, Ramón, Jorge, Rut y Lolis por su amor, palabras de aliento y el apoyo que he recibido durante toda mi vida de forma incondicional.

A mis amigos que hicieron cuanto estuvo en sus manos para ayudarme.

A las Familias Gómez Serrato y Lozada Gómez por su cariño, amistad y apoyo. Especialmente a Karla quien fue mi motivación e inspiración durante esta etapa.

GRACIAS

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Agradecimientos	v
Anexos	viii
Resumen	ix
Abstract	x
1. Introducción	1
1.1 Aleaciones con Memoria de Forma.	1
1.2 Transformación Martensítica	1
1.2.1 Definición de la transformación martensítica	1
1.2.2 Temperaturas características de la transformación martensítica	3
1.2.3 Geometría de la transformación	4
1.3 Efectos Relacionados a la Transformación Martensítica	5
1.3.1 El efecto memoria de forma	5
1.3.2 Efecto Memoria de Forma Doble	6
1.3.3 Efecto Superelástico	7
1.4 Aleaciones tipo Heusler	9
1.5 Efectos calóricos como una alternativa a la refrigeración convencional	11
1.5.1 Fundamento termodinámico de los efectos calóricos	12
1.5.2 Relación entre propiedades de memoria de forma con efectos calóricos	13
1.5.3 Efecto magnetocalórico	14
1.5.4 Efecto elastocalórico	16
1.6 Efecto del cuarto elemento en la transformación martensítica y efectos calóricos en aleaciones tipo Heusler Ni-Mn-In-X	17
1.6.1 Sistema Ni-Mn-In	17
1.6.2 Sistemas Ni-Mn-In-X (X ≠ Cu, Cr y Ga)	18
1.6.3 Adición de Cu al sistema Ni-Mn-In	19
1.6.4 Adición de Cr al sistema Ni-Mn-In	19
1.6.5 Adición de Ga al sistema Ni-Mn-In	20
1.7 Motivación	20
1.8 Hipótesis	21
1.9 Objetivo general	21
Objetivos particulares	
2. Síntesis y trabajo experimental	22
2.1 Criterio de selección de las aleaciones	22
2.2 Síntesis	23
2.3 Caracterización inicial	24
2.4 Caracterización complementaria	24

2.4.1	Difracción de Rayos X	25
2.5	Estudio del efecto magnetocalórico	27
2.5.1	Variación de temperatura adiabática inducida por campo magnético	27
2.5.2	Variación de entropía isotérmica inducida por campo magnético	28
2.6	Estudio del efecto elastocalórico	29
2.6.1	Variación de entropía isotérmica inducida por esfuerzo	29
2.6.2	Variación de temperatura adiabática inducida por esfuerzo	30
3.	Caracterización y selección de aleaciones para estudio de efectos calóricos	31
3.1	Calorimetría diferencial de barrido	31
3.2	Difracción de rayos X	36
3.3	Análisis elemental por espectroscopia de energía dispersiva	41
3.4	Conclusiones	42
4.	Estudio del efecto magnetocalórico en las aleaciones seleccionadas	43
4.1	Sistema $Ni_{50}Mn_{34}In_{16-z}Gaz$	44
4.2	Sistema $Ni_{50}Mn_{50-w}In_w$	53
4.3	Sistema $Ni_{50-x}Cu_xMn_{35}In_{15}$	55
4.4	Sistema $Ni_{50}Mn_{34-y}Cr_yIn_{16}$	57
4.5	Cambio de temperatura adiabático	59
4.6	Discusión	61
5.	Estudio del efecto elastocalórico en las aleaciones seleccionadas	71
5.1	Sistema $Ni_{50}Mn_{34}In_{16-z}Gaz$	72
5.2	Sistema $Ni_{50}Mn_{50-w}In_w$	78
5.3	Sistema $Ni_{50-x}Cu_xMn_{35}In_{15}$	79
5.4	Sistema $Ni_{50}Mn_{34-y}Cr_yIn_{16}$	80
5.5	Mediciones directas del efecto elastocalórico	81
5.6	Discusión	84
6.	Estudio del efecto magnetocalórico en un compuesto de aleaciones $Ni_{50-x}Cu_xMn_{35}In_{15}$	96
	Discusión	108
7.	Conclusiones y Perspectivas	109
7.1	Efecto magnetocalórico (MCE)	109
7.2	Efecto elastocalórico (eCE)	110
7.3	Compósito	111
7.4	Perspectivas	112
8.	Referencias	113
9.	Anexos	123

Anexos

9.1 Aleaciones con Memoria de Forma	
Figura 9.1 Refinamiento de Rietveld para la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$	123
Figura 9.2 Refinamiento de Rietveld para la aleación $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_2$	124
Figura 9.3 Refinamiento de Rietveld para la aleación $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.3}$	124
Figura 9.4 Refinamiento de Rietveld para la aleación $\text{Ni}_{47.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.5}$	125
Figura 9.5 Refinamiento de Rietveld para la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$	125
Figura 9.6 Refinamiento de Rietveld para la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14}\text{Ga}_2$	126
Figura 9.7 Refinamiento de Rietveld para la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$	126
9.2 Calorimetría diferencial de barrido en presencia de campo magnético	
Figura 9.8. Calorimetría diferencial de barrido de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ en función del campo magnético aplicado	127
Figura 9.9. Calorimetría diferencial de barrido de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$ en función del campo magnético aplicado	128
Figura 9.10. Calorimetría diferencial de barrido de la aleación $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_2$ en función del campo magnético aplicado	128
Figura 9.11. Calorimetría diferencial de barrido de la aleación $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.3}$ en función del campo magnético aplicado	129
Figura 9.12. Calorimetría diferencial de barrido de la aleación $\text{Ni}_{47.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.5}$ en función del campo magnético aplicado	129
Figura 9.13. Calorimetría diferencial de barrido de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$ en función del campo magnético aplicado	130
Figura 9.14. Calorimetría diferencial de barrido de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$ en función del campo magnético aplicado	130
9.3 Longitud en función de la temperatura y esfuerzo aplicado en compresión	
Figura 9.15. Longitud de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ en función del esfuerzo y de la temperatura	131
Figura 9.16. Longitud de la aleación $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.3}$ en función del esfuerzo y de la temperatura	132
Figura 9.17. Longitud de la aleación $\text{Ni}_{47.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.5}$ en función del esfuerzo y de la temperatura	132
Figura 9.18. Longitud de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$ en función del esfuerzo y de la temperatura	133
Figura 9.19. Longitud de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14}\text{Ga}_2$ en función del esfuerzo y de la temperatura	133
9.4 Simple set-up for adiabatic measurements of magnetocaloric effect	134
9.5 Expanding the magnetocaloric operation range in Ni–Mn–In Heusler alloys by Cu-doping	138

Resumen

Estudio de los efectos magnetocalórico y elastocalórico en aleaciones Heusler ferromagnéticas de los sistemas Ni-Mn-In-X (X= Cu, Cr y Ga)

PALABRAS CLAVE. Transformación martensítica, cambio de entropía inducido por campo magnético, cambio de entropía inducida por esfuerzo uniaxial y cambio de temperatura adiabático.

Se fabricaron aleaciones tipo Heusler de los sistemas Ni-Mn-In-X (X= Cu, Cr y Ga) que presentan transformación martensítica en un intervalo de temperatura cercano a la temperatura ambiente.

La síntesis de las aleaciones se realizó utilizando un horno de arco eléctrico con base refrigerada. Las aleaciones fueron caracterizadas por difracción de rayos X, calorimetría diferencial de barrido convencional y en presencia de campo magnético, magnetometría vibracional; y mediciones de longitud en función de la temperatura a esfuerzo constante.

En estas aleaciones multicalóricas se determinó y comparó el cambio de entropía generado por la aplicación de un campo magnético de hasta 6 T y el cambio de entropía inducido por un esfuerzo de hasta 100 MPa. Los valores más altos de cambios de entropía inducidos fueron $+27 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ y $-34 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ para el efecto magnetocalórico y elastocalórico, respectivamente.

En algunas aleaciones destacadas se determinaron además las variaciones de temperatura adiabática inducida por campo magnético o esfuerzo uniaxial, con valores máximos de -2.8 K a $\mu_0\Delta H = 1.5 \text{ T}$ y -4.9 K a $\Delta\sigma = -100 \text{ MPa}$, respectivamente.

Abstract

Study of the magnetocaloric and elastocaloric effect in ferromagnetic Heusler alloys from the Ni-Mn-In-X (X=Cu, Cr and Ga) systems

KEY WORDS. Martensitic transformation, magnetic field induced entropy change, uniaxial stress induced entropy change and adiabatic temperature change.

In this work ferromagnetic Heusler alloys from the Ni-Mn-In-X (X=Cu, Cr and Ga) systems have been synthesized showing martensitic transformation in the temperature range nearby to room temperature.

The alloys were synthesized using an electric arc furnace with cooled crucible. The characterization in the alloys includes x ray diffraction, conventional differential scanning calorimetry (DSC) and DSC applying magnetic field, vibrational sample magnetometry and measurements of length as function of temperature and constant stress.

In these multicaloric alloys, the values of the magnetic entropy change applying magnetic field up to 6 T and the stress induced entropy change for stress up to 100 MPa were found and compared. The maximum values exhibited by the alloys are $+27 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ and $-34 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ for the magnetocaloric effect and elastocaloric effect, respectively.

In the outstanding alloys, measurements of the adiabatic temperature change induced by magnetic field and uniaxial applied stress were carried out showing maximum values of -2.8 K at $\mu_0\Delta H = 1.5 \text{ T}$ and -4.9 K at $\Delta\sigma = -100 \text{ MPa}$, respectively.

Capítulo 1

Introducción y antecedentes

Las aleaciones con memoria de forma presentan propiedades poco convencionales debido a una transformación de fase tipo martensítica. Algunos efectos que se presentan en estas aleaciones son la memoria de forma simple y doble (logrado con un tratamiento especial), el efecto superelástico y el efecto elastocalórico. En las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma además se presentan el efecto magnetocalórico y el de memoria de forma magnético. Este último se presenta cuando hay una diferencia importante entre la magnetización de las fases austenita y martensita. Se ha encontrado que algunas aleaciones tipo Heusler, en un intervalo estrecho de composición, presentan transformación martensítica, efecto memoria de forma y comportamiento ferromagnético de al menos una de las fases. Entre estos sistemas se encuentran Ni-Mn-Ga [1], Ni-Mn-In, Ni-Mn-Sn y Ni-Mn-Sb [2].

1.1 Aleaciones con Memoria de Forma

Las aleaciones con memoria se descubrieron durante el siglo pasado y deben su nombre al hecho de que presentan ese efecto. La definición más aceptada es: *Una aleación metálica posee memoria de forma sí, después de sufrir una deformación aparentemente plástica a baja temperatura, recupera su forma inicial al someterse a un calentamiento* [3].

1.2 Transformación Martensítica

1.2.1 Definición de la transformación martensítica

En el año 1895 Osmond propuso el término "martensita" en honor al metalúrgico alemán Adolf Martens, quien describió la microestructura que se formaba durante el proceso de endurecimiento por templado de los aceros [4]. Actualmente el término se ha generalizado para fases obtenidas en forma similar.

Una transformación martensítica (TM) está definida como *una transición de fase estructural de primer orden que tiene lugar en estado sólido, es displaciva y está caracterizada por una deformación de corte homogénea de la red* [5].

Una transformación displaciva es aquella que tiene lugar sin que exista difusión atómica, es decir, sin rompimiento de enlaces. Aun cuando la estructura cristalina cambie, el entorno atómico que rodea a un punto cualquiera de la red no se ve alterado. Entonces, durante la transición se conservan los primeros vecinos, la composición química, el orden químico, etc.

Una transformación de primer orden se caracteriza por presentar discontinuidad en las cantidades físicas relacionadas con las primeras derivadas de los potenciales termodinámicos. En la transformación martensítica existe una discontinuidad en el volumen $(dG/dP)_T$ y la deformación $(dU/dS)_{T,S}$. Esto se manifiesta, por la existencia de una interface que separa las fases madre y producto durante la transformación. Otras características que reafirman la naturaleza del primer orden son la entalpía de transformación y la histéresis.

El proceso que tiene lugar durante la transformación martensítica se puede interpretar como la acción combinada de una deformación homogénea de la red y un desplazamiento extra de átomos, que producen otra estructura cristalina como se muestra en la Figura 1.1. En esta figura se presenta un esquema en dos dimensiones para representar los dos mecanismos: deformación homogénea y el movimiento adicional de algunos átomos que producen la nueva estructura.

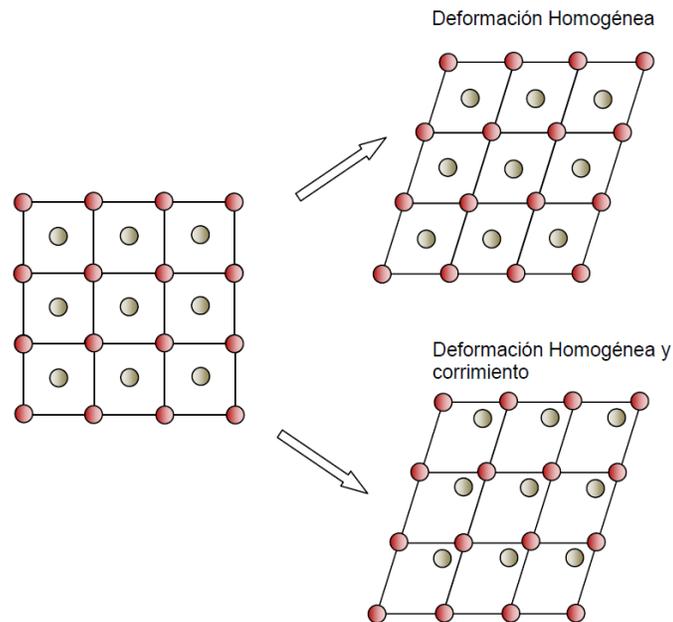


Figura 1.1. Deformación de la red debido a la transformación martensítica.

1.2.2 Temperaturas características de la transformación martensítica

La transformación martensítica ocurre entre una fase de alta temperatura denominada fase madre o austenita y una fase de baja temperatura llamada fase producto o martensita. La transición de austenita a martensita se denomina transformación martensítica directa (DMT), mientras que a la transición en el sentido opuesto se le llama transformación martensítica inversa (IMT). La transformación ocurre en un intervalo de temperaturas denominadas temperaturas características de transformación (ver Figura 1.2):

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.

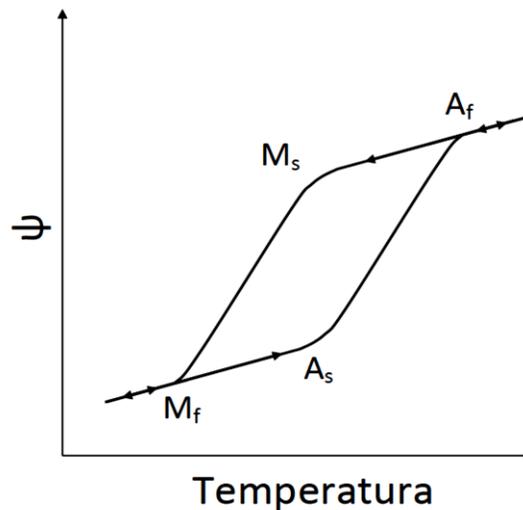


Figura 1.2. Temperaturas características de la transformación martensítica. ψ representa por ejemplo: deformación, resistencia eléctrica, etc.

Estas temperaturas características dependen de la composición, pero pueden ser modificadas también por tratamientos térmicos, mecánicos o termomecánicos. La transformación martensítica se observa en una gran cantidad de materiales como aleaciones metálicas, cerámicos o superconductores [6]. La magnitud de la histéresis presentada durante la transformación define el tipo de transformación martensítica, clasificándose por tipo "Burst" donde la histéresis típica es de 100 K o más, y "termoelástica" la cual corresponde a una histéresis menor a 20 K.

1.2.3 Geometría de la transformación

La martensita aparece en forma de plaquetas dentro de la austenita, con orientaciones cristalográficas definidas y distribuidas de manera aleatoria. La Figura 1.3 es una representación de cómo se revelan las plaquetas en el microscopio óptico, la deformación producida por la formación de una plaqueta forma un relieve en la superficie de la muestra. Este relieve demuestra como la transformación por corte modifica la estructura de la fase madre.

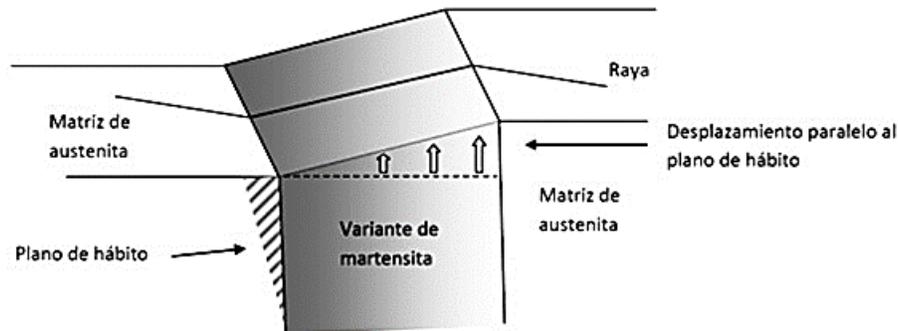


Figura 1.3. Formación de plaquetas de martensita en la matriz de austenita.

Existe por lo tanto una interface entre la austenita y martensita, que corresponde a un plano invariante denominado plano de hábito. Debido a que la transformación martensítica ocurre sin difusión, la nucleación y crecimiento de la nueva fase son controladas por las deformaciones de corte entre las regiones de martensita adyacentes. De esta manera, la orientación mutua de las diferentes plaquetas de martensita es la que corresponde a la situación energética más estable. Para un monocristal de austenita (estructura cúbica) se consideran 24 posibles orientaciones de las plaquetas (12 planos equivalentes de tipo (110) y 2 direcciones de corte + y -). Cada variante se distingue de otra por la orientación de su plano de hábito y su dirección de cizallamiento [7]. En ausencia de esfuerzo estas variantes son equiprobables y las distorsiones introducidas en la matriz de austenita se compensan mutuamente, reduciendo o anulando la deformación macroscópica. Este fenómeno se llama “autoacomodación” Figura 1.4.

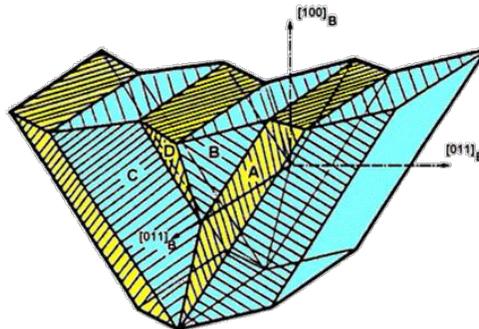


Figura 1.4. Autoacomodación de las variantes de martensita durante la TM [7].

1.3 Efectos Relacionados a la Transformación Martensítica

1.3.1 El efecto memoria de forma

No todas las aleaciones que presentan transformación martensítica tienen efecto memoria de forma. Una condición para ello es que la transformación sea termoelástica. En forma macroscópica este efecto se puede describir con la ayuda de la Figura 1.5-a). A una temperatura T_3 con el material en fase martensita, al aplicar un esfuerzo relativamente bajo el material se deforma de manera aparentemente plástica, al retirar el esfuerzo la deformación permanece. Sin embargo al calentar el material recupera toda la deformación inducida.

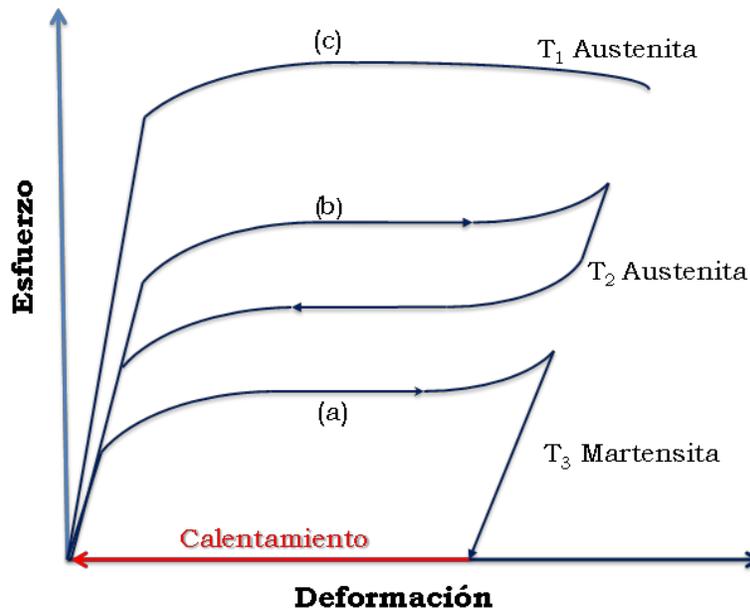


Figura 1.5. Curvas esfuerzo contra deformación para diferentes temperaturas presentadas por una aleación con memoria de forma.

El efecto memoria de forma se puede explicar con la ayuda del concepto de variantes (maclas) de martensita. Se ha mencionado previamente que al transformarse la austenita en martensita se forman variantes de manera aleatoria, pero formando conjuntos de variantes autoacomodantes. Al deformar la aleación con estructura martensítica ($T < M_f$) aquellas variantes que implican una deformación en la dirección del esfuerzo externo son las que crecen a expensas de las otras. Este proceso da como resultado una deformación macroscópica. Al calentar, cada una de las celdas unitarias de la martensita recupera la deformación homogénea de red, lo que las convierte en celdas cúbicas de austenita, y en consecuencia se recupera la deformación macroscópica.

La Figura 1.6 muestra un esquema que presenta el origen del efecto memoria de forma simple en el espacio Temperatura-Esfuerzo-Deformación. En (1) se tiene el monocristal de austenita a una temperatura por encima de A_f . Al enfriar este material se convierte en martensita (se muestran sólo dos variantes) el autoacomodamiento hace que no haya cambio macroscópico apreciable (2). Al aplicar un esfuerzo (3) la deformación obtenida es sólo el crecimiento de una variante respecto a la otra en la dirección del esfuerzo. En (4) al remover el esfuerzo permanece una mayoría de variantes que mantienen una deformación aparentemente plástica. Cuando este espécimen se calienta entonces cada una de las celdas unitarias se convierten en austenita cúbica, lo cual produce la recuperación de la deformación.

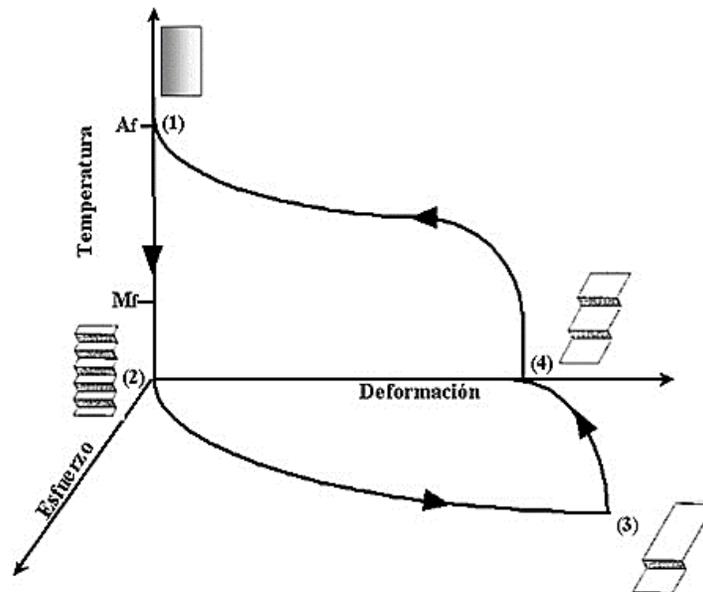


Figura 1.6. Esquema del efecto memoria de forma descrito en el espacio temperatura-esfuerzo-deformación.

1.3.2 Efecto Memoria de Forma Doble

Este efecto es resultado de una secuencia de tratamientos termomecánicos que se realizan sobre el material. A este proceso se le denomina comúnmente "educación" y busca que el material obtenga la característica de adoptar espontáneamente una determinada forma en alta temperatura y otra en baja. El efecto se logra a partir de repetir el ciclo presentado en la Figura 1.6 hasta que el material modifique su forma durante el enfriamiento sin necesidad de esfuerzo. Este fenómeno se debe a que durante el proceso de educación se han generado esfuerzos internos en el material, que tienen su origen en diversas causas como la producción y reubicación de dislocaciones, la estabilización de la fase martensita,

el reordenamiento de átomos en la red, etc. Los esfuerzos internos provocan el cambio de forma durante la transición directa, mientras que el mecanismo normal de memoria de forma provoca el cambio contrario durante la transición inversa. Desde el punto de vista de las variantes de la martensita, durante la educación se forman sólo aquellas variantes que implican deformación en la dirección del esfuerzo. Asimismo, este tratamiento termomecánico produce dislocaciones que favorecen dichas variantes y entorpecen la formación de otras. Al finalizar la educación el enfriamiento de la austenita en ausencia de esfuerzo provoca una interacción de todas las variantes equiprobables con los esfuerzos internos (dislocaciones) favoreciendo sólo a las variantes inducidas durante la educación. La Figura 1.7 muestra el efecto memoria de forma doble en una gráfica deformación contra temperatura.

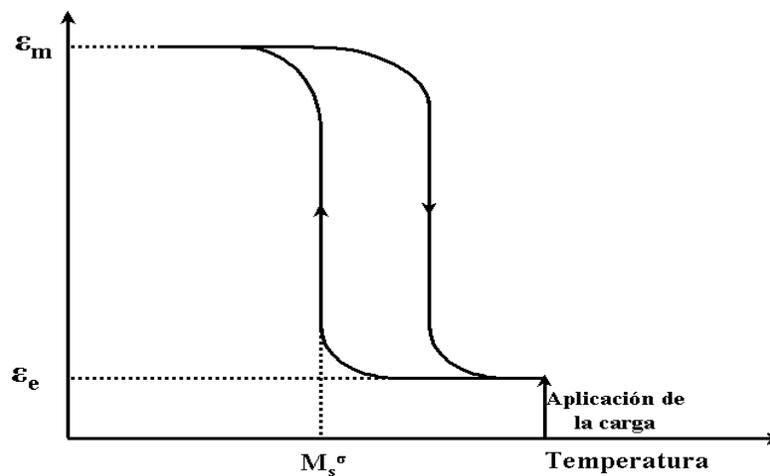


Figura 1.7. Efecto memoria de forma doble.

1.3.3 Efecto Superelástico

Para explicar este efecto debe retomarse la curva (b) de la Figura 1.5. El efecto superelástico se obtiene partiendo del estado austenítico de la aleación a una temperatura T_2 (por encima de A_f). La primera etapa consta de una deformación elástica descrita por la ley de Hooke (fase austenita) seguida de un crecimiento rápido de la deformación con una pendiente muy baja y finalmente de otra parte lineal creciente. Al retirar el esfuerzo aplicado se recupera toda la deformación. Esta elasticidad no es lineal y la deformación es considerablemente mayor a la obtenida para un metal común. Lo que ocurre microscópicamente es que durante la primera etapa sólo se deforma elásticamente la austenita, en el punto donde la pendiente disminuye comienza la transformación martensítica inducida por esfuerzo que corresponde a toda esa segunda etapa. Finalmente en la tercera

etapa, cuando todo el material está en estado martensítico, éste se deforma de manera elástica con el módulo de elasticidad de la martensita.

La deformación obtenida en la segunda etapa se origina por el crecimiento de las variables favorecidas en la dirección del esfuerzo. Ya que el experimento se lleva a cabo a $T > A_F$, al liberar el esfuerzo el material regresa a la fase austenita y se recupera toda la deformación. Conviene mencionar que en la gráfica (c) de la Figura 1.5, si la temperatura T_1 está muy por encima de A_F , entonces el material se comporta en forma convencional, es decir que al superar el esfuerzo de cedencia (límite elástico), la deformación será plástica.

La deformación cortante producida por la deformación homogénea de la red durante la transformación martensítica y la existencia de una relación de orientación entre las fases, son las razones de la dependencia de la transformación con el esfuerzo. El esfuerzo aplicado en austenita puede también proporcionar la energía necesaria para inducir la transformación martensítica. Esto significa nucleación y crecimiento de plaquetas de martensita en la austenita aplicando esfuerzo por encima de un valor crítico. En este caso, el crecimiento de las plaquetas es orientado siempre por el esfuerzo y por consiguiente existe una deformación macroscópica asociada con la transformación. La transformación que se crea por el esfuerzo es equivalente a la inducida por el cambio de temperatura, por consiguiente, si se suprime el esfuerzo, la martensita inducida regresa a austenita. Esto se conoce como efecto superelástico.

Desde un punto de vista termodinámico, un esfuerzo externo puede modificar la posición de equilibrio y puede influir en la cinética de la transformación martensítica termoelástica [8]. Por encima de M_s , el esfuerzo necesario para inducir la martensita, aumenta linealmente con la temperatura. En este caso, el esfuerzo actúa como una variable termodinámica, relacionada con la ley de Clausius-Clayperon entre el esfuerzo aplicado σ y la temperatura de equilibrio (T_0) ([9],[10]). Esta ley de Clausius-Clayperon modificada está dada por la ecuación siguiente:

$$\frac{d\sigma}{dT_0} = \frac{\Delta H^{A \rightarrow M} \cdot \rho}{T_0 \cdot \varepsilon}$$

Donde $\Delta H^{A \rightarrow M}$ es la entalpía de la transformación martensítica sin aplicar esfuerzo. ε es la deformación macroscópica asociada a la transformación directa para una transformación total y ρ es la densidad.

El esfuerzo crítico σ_c en el cual se comienza a obtener la transformación martensítica inducida por esfuerzo. El esquema de la Figura 1.8 muestra cómo

crecen la temperatura M_s con el esfuerzo aplicado y el esfuerzo crítico contra la temperatura.

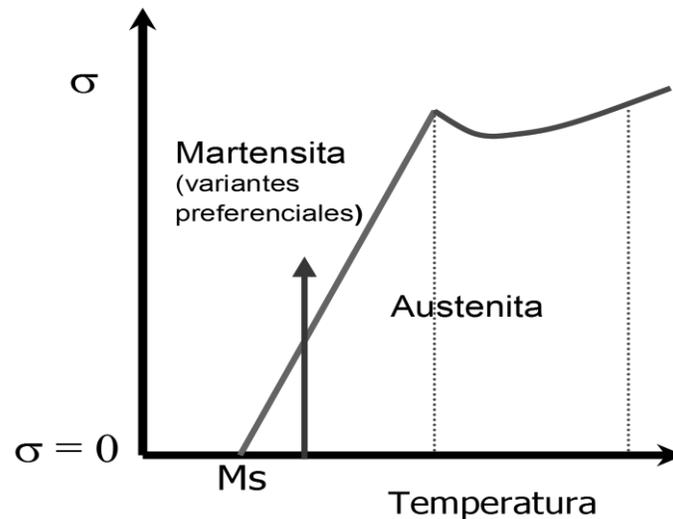


Figura 1.8. Dependencia del esfuerzo crítico con la temperatura, que permite inducir la martensita con esfuerzo.

1.4 Aleaciones tipo Heusler

Se consideran aleaciones tipo Heusler a los compuestos intermetálicos con una composición estequiométrica tipo X_2YM y XYM (half-Heusler) (Figura 1.9). En ellas cada especie atómica tiene un lugar casi exclusivo dentro de la estructura. Durante el proceso de solidificación las aleaciones tipo Heusler no cristalizan directamente en una estructura ordenada, por el contrario; el proceso comienza al formarse una estructura bcc desordenada (tipo A2) pudiendo pasar por una tipo B2 (CsCl) o directamente a una estructura $L2_1$.

En general, los elementos X, Y y M pueden ser cualquiera de los elementos metálicos, sin embargo; no todos los intermetálicos de estequiometría X_2YM forman una fase $L2_1$ estable. Asimismo aleaciones monofásicas que tienen la estructura $L2_1$ pueden tener composición no estequiométrica. Cabe señalar que no se conoce aún, una manera fehaciente de predecir en qué condiciones tres especies atómicas formarán una aleación tipo Heusler estable.

Algunas de las aleaciones tipo Heusler son ferromagnéticas, lo cual permite poder obtener efectos adicionales en estas aleaciones, principalmente por la diferencia en la magnetización entre la martensita y la austenita que modifica las condiciones de estabilidad entre las fases.

Las mayoría de las propiedades físicas y particularmente las propiedades magnéticas en las aleaciones tipo Heusler dependen del orden de sus átomos constituyentes en la estructura cristalina. Por ello, las propiedades en estas aleaciones son muy sensibles al historial térmico. Se debe hacer hincapié que ni la estequiometría X_2YM ni la estructura $L2_1$ son condiciones suficientes para tener un intermetálico ferromagnético.

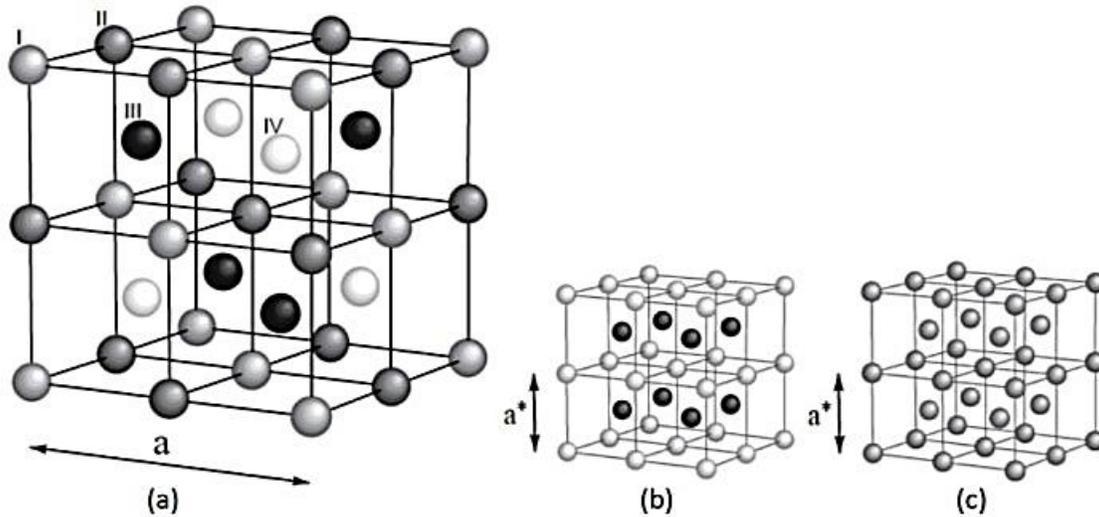


Figura 1.9. (a) Representación de la estructura característica $L2_1$ de las aleaciones Heusler (composición X_2YM), b) estructura tipo B2 (CsCl) y c) corresponde a la estructura desordenada A2 (bcc). Para b) y c) el parámetro de red es $a^* = a/2$ (la mitad del de $L2_1$).

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 M están desordenados y ocupan la otra posición en forma indistinta. Finalmente en la $L2_1$ existen sitios únicos para cada especie.

Algunos sistemas tipo Heusler no magnéticos (estequiométricos o no) como Au-Cu-Zn, Cu-Zn-Al, Ag-Au-Cd y Cu-Au-Cd son estables sólo a alta temperatura. Por ello, a bajas temperaturas sobreviene una transición estructural de tipo martensítica dando lugar a una estructura cristalina más compacta.

La aparición de la transformación martensítica en los sistemas tipo Heusler magnéticos se observa con menor frecuencia que en los no magnéticos. Esto permite inferir que el magnetismo juega un papel estabilizante de la fase $L2_1$.

A una temperatura dada el campo magnético puede favorecer la presencia de una de las fases sobre la otra. Es decir la fase puede ser inducida por la aplicación de campo magnético en la aleación. En el caso donde la magnetización más alta corresponde a la fase martensita, es ésta fase la que se obtiene al aplicar el

campo magnético y al suprimir el campo se regresa a la fase original. Este efecto se denomina “memoria de forma magnética”. Además de inducirse la transformación martensítica directa por influencia del campo magnético, éste también modifica la dirección en que crecen las variantes de martensita [11]. Este fenómeno da lugar a una deformación macroscópica en la dirección de aplicación del campo magnético. En el caso de monocristales de Ni-Mn-Ga, deformaciones de hasta 9.5% se obtienen aplicando un campo magnético $\Delta\mu_0H=1$ T [12]. Por otro lado la transformación martensítica inversa se puede inducir por campo magnético si la fase con magnetización mayor es la austenita y el fenómeno se llama metamagnetismo. Ya que la fase austenita no presenta variantes, la deformación corresponde únicamente a la magnetostricción (Ni-Mn-In-Co, 0.4%, a $\Delta\mu_0H = 7$ T) [13]. El efecto memoria de forma magnético y el metamagnetismo se han encontrado en el sistema Ni-Mn-Ga [14] y [15] ya que en este sistema la fase de mayor magnetización depende de la composición de la aleación. En contraste en los sistemas Ni-Mn-In y Ni-Mn-Sn los reportes indican el paso de una martensita paramagnética a austenita que puede ser ferromagnética o paramagnética en función de la concentración [16].

1.5 Efectos calóricos como una alternativa a la refrigeración convencional

El 20 % de la demanda energética mundial corresponde a refrigeración y aire acondicionado. Para ello se hace uso de químicos que dañan la capa de ozono. Gases de efecto invernadero (CFC's, HCFC's e HFC's) y químicos peligrosos (amoníaco) han sido utilizados por décadas, aunque su uso se ha reducido recientemente [17]. Actualmente existe un gran interés en utilizar tecnologías alternativas de refrigeración con mayor eficiencia y más amigables con el medio ambiente. En las tecnologías de refrigeración en estado sólido se aprovechan los efectos calóricos. Estos incluyen el efecto magneto-, electro-, elasto- y barocalórico. La definición general de estos efectos está dada por la variación de entropía isotérmica del sistema o su conjugado cambio de temperatura adiabática ocurrido al aplicar/liberar un estímulo externo. De este modo se busca utilizar la absorción/liberación de calor de un material usando como estímulo un campo magnético, un campo eléctrico, un esfuerzo uniaxial o bien una presión hidrostática, respectivamente. Aunque existen aplicaciones a temperaturas criogénicas (donde se usan sales paramagnéticas y el efecto magnetocalórico) hay especial interés en el intervalo de temperatura de 250-320 K por su potencial impacto en el ahorro de energía a temperaturas próximas al ambiente. La respuesta al estímulo externo puede ser determinada indirectamente mediante las

relaciones de Maxwell o de manera directa midiendo el cambio de temperatura adiabático, típicamente con un termopar.

1.5.1 Fundamento termodinámico de los efectos calóricos

La entropía de un material ferromagnético puede ser descrita en función de las variables temperatura (T), presión (P) y campo magnético (H).

$$S = S(T, p, H) \quad (1.1)$$

La entropía es una función de estado y la entropía total del sistema puede ser expresada en forma diferencial como

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H,p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,p} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,H} dp \quad (1.2)$$

El primer término de esta expresión es equivalente al cociente de la capacidad calorífica y la temperatura. La derivada parcial de la entropía respecto al campo magnético se puede relacionar con la magnetización del material y la temperatura utilizando la relación de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} \quad (1.3)$$

De forma análoga la derivada parcial de la entropía respecto a la presión puede ser sustituida en términos del volumen y la temperatura utilizando la relación de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,H} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,H} \quad (1.4)$$

Partiendo de estas definiciones la ecuación de estado puede ser reescrita como

$$dS = \frac{C_{H,p}}{T} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,H} dp \quad (1.5)$$

El primer término describe al calor latente, el segundo al efecto magnetocalórico y el tercero al efecto mecanocalórico general (barocalórico) en el sistema. Utilizando esta expresión puede determinarse el comportamiento magneto- y mecanocalórico

de un sistema magnético. El tercer término será igual a cero en un experimento isobárico y de forma similar el segundo término será cero en ausencia de campo magnético o bien para un sistema paramagnético. Se debe poner atención que la entropía total del sistema descrita en la expresión (1.5) es válida para cualquier sólido magnético independientemente del origen de sus interacciones magnéticas.

1.5.2 Relación entre propiedades de memoria de forma con los efectos calóricos

Las aleaciones con memoria de forma que presentan comportamiento ferromagnético tienen el potencial de convertirse en aleaciones multicalóricas, es decir, que pueden presentar más de un efecto calórico simultánea- o consecutivamente [18]. Teniendo en cuenta lo anterior, es de interés relacionar la entropía de un sistema con sus propiedades magnetocalóricas y elásticas como se esquematiza en la Figura 1.10 [19].

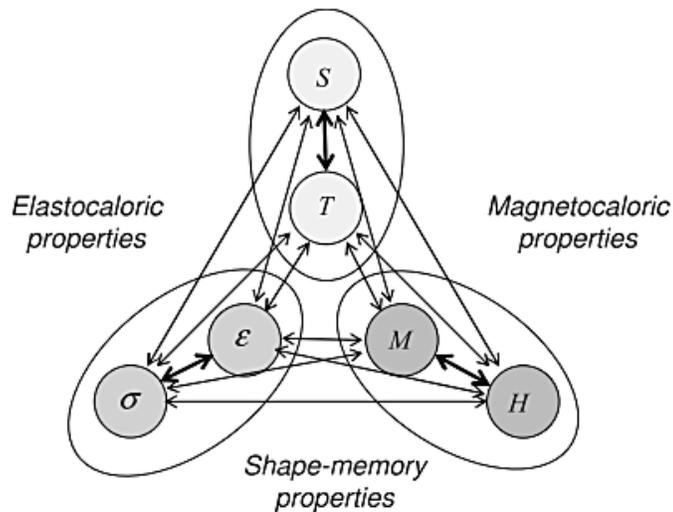


Figura 1.10. Relación entre propiedades de magneto- y elastocalóricas con las propiedades de memoria de forma.

Para correlacionar estas variables se puede describir el sistema en equilibrio termodinámico por las variables $\{x_i, Y_i, T\}$, que representan el desplazamiento generalizado, la fuerza o campo conjugado y la temperatura, respectivamente. Tanto el desplazamiento como el campo tienen el mismo carácter tensorial, sin embargo para describir la mayoría de los casos de interés se pueden aproximar a un escalar [20]. Entonces la expresión (1.2) en su forma generalizada se reescribe como

$$dS = \frac{C}{T}dT + \left(\frac{\partial S}{\partial Y_i}\right)_{T, Y_{j \neq i}} \quad (1.6)$$

Donde C es la capacidad calorífica. Haciendo uso de la relación general de Maxwell $(\partial S/\partial Y_i)_{T, Y_{j \neq i}} = (\partial x_i/\partial T)_{Y_j}$ el cambio de entropía se describe como,

$$dS = \frac{C}{T}dT + \sum_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial T}\right)_{Y_i} dY_i \quad (1.7)$$

El cambio de entropía isotérmico entre 0 e Y, o cambio de entropía inducido por campo estará dado por:

$$S(T, Y) - S(T, 0) = \Delta S(T, Y) = \int_0^Y \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_Y dY \quad (1.8)$$

Cuando el campo es aplicado de forma adiabática el correspondiente cambio en la temperatura estará dado por:

$$\Delta T = -\int_0^Y \frac{T}{C} \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_Y dY \quad (1.9)$$

Estas expresiones generalizadas se pueden particularizar según el esquema de la figura anterior para el efecto magneto- ($Y=H$ y $x=M$), baro- ($Y=-p$ y $x=V$), electro- ($Y=E$ y $x=P$) y elastocalórico ($Y=\sigma$ y $x=\epsilon$). Donde H es campo magnético, M magnetización, p presión hidrostática, V volumen, E campo eléctrico, P polarización, σ esfuerzo uniaxial y ϵ deformación uniaxial.

1.5.3 Efecto magnetocalórico

Una condición necesaria para que se presente el efecto magnetocalórico (MCE) es que exista una diferencia entre la magnetización de la fase madre y la fase producto. El MCE es un candidato fuerte para su uso en la refrigeración de estado sólido ([21], [22]) y está definido como el calentamiento o enfriamiento de un material magnético debido a la aplicación de un campo magnético. Por mucho tiempo al efecto se le llamó desmagnetización adiabática, sin embargo ésta representa sólo una de sus posibles manifestaciones. De hecho, es gracias a la aplicación de este efecto que se ha logrado alcanzar la temperatura experimental mínima (menor que la de He líquido). Utilizando este efecto se han desarrollado

prototipos de refrigeradores magnéticos [23]. A diferencia de los sistemas de refrigeración convencionales, los refrigeradores magnéticos emplean un sólido refrigerante (normalmente en forma de esferas o láminas delgadas) y líquidos comúnmente utilizados para transferencia de calor (e.g. agua, solución de alcohol y agua, aire o helio líquido). Otra diferencia importante es la cantidad de energía perdida durante el ciclo de refrigeración. Esto es más evidente si comparamos la eficiencia de enfriamiento de sistemas de refrigeración magnética trabajando con Gd que alcanzan un 60% de su límite teórico ([21], [24], [25]) contra el 40 % que alcanzan los mejores refrigeradores que trabajan por compresión de gas. Desde el punto de vista práctico existe otra ventaja: los refrigeradores magnéticos al utilizarse un sólido pueden ser más compactos.

La mayor parte de los estudios de refrigeración magnética se han conducido en materiales superparamagnéticos y en compuestos de tierras raras. Sin embargo, las tierras raras como el Gd son costosas, lo que alienta buscar alternativas.

La respuesta térmica en un material magnetocalórico es proporcional al tamaño de los dominios magnéticos, la histéresis (en caso de transiciones de primer orden) y la intensidad de campo magnético aplicado. De modo que el reto es desarrollar materiales más sensibles, de menor histéresis y menor costo [26].

La determinación del efecto magnetocalórico en las aleaciones estudiadas en este trabajo se realizó por un método semidirecto, que considera el uso de calorimetría diferencial de barrido en presencia de un campo magnético. El valor de la entropía es obtenido usando la expresión,

$$S(T, H) - S(T_0, H) = \int_{T_0}^T \frac{1}{T} \frac{Q(\dot{H}, T)}{\dot{T}} dT \quad (1.10)$$

Donde \dot{Q} y \dot{T} son el flujo de calor y la velocidad de enfriamiento, respectivamente. Entonces la entropía inducida por campo $[S(T, H) - S(T, 0)]$ está dada por la diferencia entre las curvas integradas obtenidas al medir a $H=0$ y un valor conocido de campo magnético (H'). La Figura 1.11 muestra un esquema del cálculo en el caso del efecto magnetocalórico inverso en la vecindad de una transición de primer orden. En líneas punteadas se señala el inicio de la transformación para $H=0$ y H' .

La fracción transformada en función de la temperatura puede ser calculada mediante

$$\chi(T) = \frac{1}{\Delta S_r} [S(T, H) - S(T_0, H)] \quad (1.11)$$

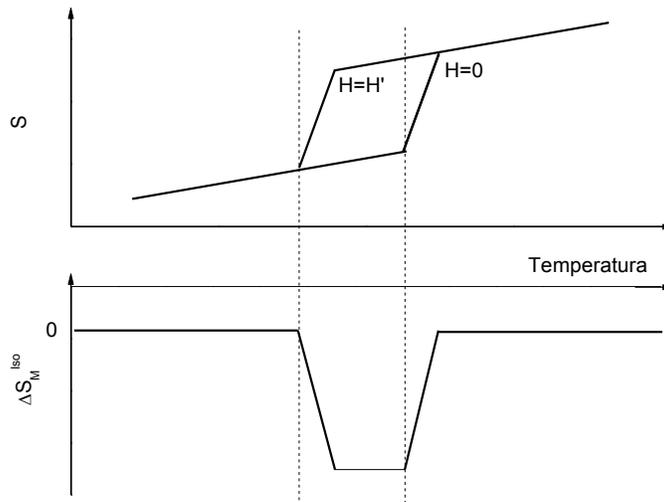


Figura 1.11. Esquema de entropía y cambio de entropía inducida por campo, para una aleación con MCE inverso en la transición estructural.

1.5.4 Efecto elastocalórico

Como se ha mencionado el efecto magnetocalórico ha recibido gran atención por sus posibilidades de aplicación en el área de refrigeración magnética. Desafortunadamente aún es necesario aplicar campos magnéticos altos para provocar cambios de temperatura de unos cuantos grados Kelvin [27].

De manera análoga al efecto magnetocalórico, existe el efecto elastocalórico (eCE) (también llamado piezocalórico). Se define como el cambio isotérmico de entropía o cambio adiabático de temperatura debido a la aplicación o liberación de un campo mecánico (esfuerzo).

Las aleaciones con memoria de forma presentan una alternativa para obtener valores altos de cambio de entropía mecanocalórica. utilizando el efecto superelástico se pueden alcanzar valores de ΔS_{me} del orden del cambio de entropía de transformación [28]. Gran parte de los reportes de este efecto se han realizado en aleaciones dúctiles como Ti-Ni [29], [30], [31], con resultados de $|\Delta T_{Ad}| \sim 20-40$ K para $|\Delta \sigma|$ hasta 800 MPa y aleaciones base cobre [32], [33], [28], [34], donde se han logrado $|\Delta T_{Ad}| \sim 12-15$ K con $|\Delta \sigma| \sim 100-275$ MPa. Las aleaciones con tierras raras como HoAs, $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ [35] and CeSb [36] también presentan el efecto elastocalórico. El estudio del efecto elastocalórico en aleaciones tipo Heusler es relativamente nuevo, habiéndose estudiado en aleaciones Ni-Mn-Ga-X

(X= Fe y Co) [37], [38], Ni-Mn-Sn-Cu [39] con $\Delta S_{me} \sim 2.5-5.5 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ para esfuerzos moderados $|\Delta\sigma| \sim 5-10 \text{ MPa}$ y recientemente en Ni-Mn-Sn-Co [40] hasta $\Delta S_{me} \sim 20 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ para $|\Delta\sigma| \sim 100 \text{ MPa}$. Además de estos sistemas, en Ni-Mn-In hay reportes recientes de efecto elastocalórico, estos serán mencionados más adelante.

Para la determinación del efecto elastocalórico en las aleaciones de este trabajo se hizo uso de las definiciones de densidad, deformación y esfuerzo para llevar la expresión particular para el efecto elastocalórico de

$$\Delta S(0 \rightarrow \sigma) = \frac{1}{\rho} \int_0^\sigma \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\sigma d\sigma \quad (1.12)$$

A una expresión que involucre únicamente variables de medición directa en el laboratorio:

$$\Delta S(T, \sigma) = \frac{1}{m} \int_0^F \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F dF \quad (1.13)$$

1.6 Efecto del cuarto elemento en la transformación martensítica y efectos calóricos en aleaciones tipo Heusler Ni-Mn-In-X

1.6.1 Sistema Ni-Mn-In

En 2004 fue reportada la presencia de transiciones martensítica y ferromagnética en los sistemas Ni-Mn-X (X= In, Sn, Sb) [2]. La fase Austenita del sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ tiene comportamiento ferromagnético entre $X=(16 \leq \text{at}\% \leq 15)$ lo que ha sido de interés para el estudio de la dependencia de las transiciones magnética y estructural en función de la concentración electrónica (e/a) [41]. Para $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ se ha reportado el cambio de resistencia eléctrica al aplicar campo magnético (magnetoresistencia). La magnetoresistencia alcanza hasta 65% entorno a la transición estructural debido a la inducción de fase por aplicación de campo magnético [42], en materiales fuertemente ferromagnéticos la magnetoresistencia presenta valores de un bajo porcentaje entorno a la transición de para- a ferromagnético (ej. Ni, 2%) [43]. En Ni-Mn-In también se ha reportado el arresto cinético de la transformación martensítica [44]. Este fenómeno consiste en la coexistencia de las fases martensita y austenita a temperaturas por debajo de M_F posterior a la magnetización de la austenita con alto campo. Dado que es un estado metaestable la liberación del campo magnético o fluctuación térmica tenderán a llevar al sistema al estado martensítico [45]. La estructura cristalina de

las fases madre y producto se ha reportado que la austenita presenta una estructura ordenada $L2_1$ [41] y la martensita muestra una modulación de tipo 10 o 14M. La modulación 10M y 14M se refiere al número de capas atómicas hasta repetir las posiciones cristalinas de los átomos en la celda unitaria. Esta celda unitaria modulada está construida a partir de bloques de martensita tetragonal no-modulada que se ordenan en nanomaclas [46] [47].

Los primeros reportes de efecto magnetocalórico entorno a la transformación martensítica aparecieron en 2007([48], [49], [50]) con valores de cambio de entropía entre 12 y 20 $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ para $\Delta H=5$ T. Los valores reportados recientemente para este sistema llegan a 25 $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ para $\Delta H=5$ T [51] logrando reversibilidad del $\sim 80\%$ para $\Delta H=6$ T. Diferentes trabajos reportan $|\Delta T_{ad}| \sim 1.5-2$ K para $|\Delta H| \sim 1.5-2$ T en aleaciones cercanas a $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{15}$ y $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ [52], [53], [54].

El efecto barocalórico también ha sido reportado en 24.4 $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 260 MPa [55]. En un trabajo de 2015 se reportaron valores entre 12 y 34 $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 250 MPa [56] para diferentes aleaciones del sistema Ni-Mn-In. El mismo reporte presenta valores de $|\Delta T_{ad}|$ entre 1 y 4 K a $|\Delta \sigma|=250$ MPa.

El efecto elastocalórico presenta un número de reportes notablemente menor al MCE. En 2015 se reportó $|\Delta T_{ad}|$ de 4 K debido a la liberación de 300 MPa [57], esto es similar en $|\Delta T_{ad}|$ y $|\Delta \sigma|$ al obtenido por BCE [56]. El mismo reporte aproxima $|\Delta S_{me}| \sim 4$ y 6.5 $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ para $|\Delta \sigma| \sim 50$ y 75 MPa. El eCE fue reportado para una aleación cuaternaria Ni-Co-Mn-In con respuesta de $|\Delta T_{ad}| \sim 3.5-4$ K a $|\Delta \sigma| \sim 100-150$ MPa [58], [59].

1.6.2 Sistemas Ni-Mn-In-X (X = Cu, Cr y Ga)

Este proyecto se enfoca en el efecto que presentan los elementos Cobre, Cromo y Galio como cuarto elemento en el sistema Ni-Mn-In, sin embargo, cabe señalar algunos resultados notables al agregar otro tipo de elementos al sistema.

La adición de Co en Ni-Mn-In ha sido ampliamente estudiada. El primer reporte fue hecho en 2006 [60]. La aleación de estudio fue un monocristal con composición $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{3.3}$ en este artículo se reportó la presencia de metamagnetismo, diferencia de magnetización entre martensita y austenita de 100 emu g^{-1} (7 T) y $\Delta S_M \sim 28$ $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 7 T. Una muestra policristalina de igual composición mostró un $\Delta S_M \sim 7$ $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ desde 4 hasta 6 T mostrando un “plateau” de 20 K a 6 T [61]. Uno de los efectos más evidentes de la adición de Co a Ni-Mn-In es la fuerte respuesta metamagnética y el incremento de T_{CA} que permanece invariable (310 K) en el

sistema ternario [13]. El primer reporte de efecto magnetocalórico gigante para aleaciones Ni-Co-Mn-In presenta un máximo de cambio de entropía magnética de $20.5 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ a $\Delta H = 5 \text{ T}$. Los valores de $|\Delta T_{ad}|$ reportados más relevantes para el sistema Ni-Co-Mn-In presentan 6.2 K [62] y 8 K , de los cuales 3 K son reversibles [63], ambos casos para $|\Delta H| \sim 2 \text{ T}$.

Asimismo se ha reportado una disminución de las temperaturas de transformación debida a la adición de otros elementos como Fe [64], Sb [65], Si [66], B [67].

Se tienen reportes del efecto magnetocalórico para aleaciones donde uno de los tres elementos ha sido sustituido por Fe [68] o B [69] resultando en 27 y $3 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ de ΔS_M en respuesta a $\Delta H = 5$ y 2 T , respectivamente. También trabajos con determinación directa del efecto magnetocalórico que presentan $|\Delta T_{ad}| \sim 2$ para Ge y Al [70] para $|\Delta H| \sim 2 \text{ T}$.

1.6.3 Adición de Cu al sistema Ni-Mn-In

El efecto en la transformación martensítica en presencia de campo magnético y presión hidrostática en la aleación $\text{Ni}_{49}\text{Cu}_1\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ fue estudiado mostrando desplazamientos en la temperatura de transformación ($T_M = (A_f + M_s)/2$) de -10 y $+28 \text{ K}$ para estímulos de 8 T y 800 MPa , respectivamente [71]. El efecto magnetocalórico para este sistema se ha reportado relativamente poco. La variación de entropía magnética mostrada está entre 8 y $25 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ en sustitución de Ni [72], [73] y $25 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ en sustitución del Mn [74] para $\Delta H = 5 \text{ T}$.

1.6.4 Adición de Cr al sistema Ni-Mn-In

Se ha reportado que sustituir Manganeso por Cromo en 2% at. eleva las temperaturas de transformación martensítica de la aleación madre en 55 K [64]. En contraste se reportó que después del incremento en T_M logrado con la adición de 2% at, aleaciones con 3 y 4% at muestran un decremento en T_M . Sin embargo, este resultado no es concluyente ya que en el mismo trabajo se reporta la presencia de una segunda fase debida a un tratamiento térmico muy breve de $1\text{h}/1073 \text{ K}$ comparado con el comúnmente utilizado para estas aleaciones de $24\text{h}/1173 \text{ K}$ [75]. Reportes del efecto magnetocalórico presentan $\Delta S_M \sim 18-24 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ para $\Delta H = 8$ y 5 T , respectivamente [76], [77].

1.6.5 Adición de Ga al sistema Ni-Mn-In

Se ha reportado que la sustitución de Indio por Galio presenta un incremento monótono en las temperaturas de transformación, desde la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}\text{Ga}_0$ hasta $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_0\text{Ga}_{16}$ [78]. La adición de Galio en pequeñas cantidades (2-5%at) sustituyendo al Indio, permite llevar las temperaturas de transición cercanas a la temperatura ambiente. Los valores reportados de cambio de entropía magnética en Ni-Mn-In-Ga están entre 8 y 35 $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ para $\Delta H = 5 \text{ T}$ [79], [80]. Además se ha utilizado Ga para inducir transformación martensítica en la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{33}\text{In}_{17}$ [81], esto tiene relevancia para el sistema ternario ya que para contenidos de In mayores a 16% at no hay indicios de transformación estructural [2], [41]. El $|\Delta T_{ad}| \sim 2\text{K}$ está reportado en la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14}\text{Ga}_2$ a $\Delta H = 5 \text{ T}$ [79].

1.7 Motivación

Dado el creciente interés en las aleaciones Heusler ferromagnéticas con memoria de forma y los reportes de efectos calóricos gigantes en el sistema Ni-Mn-In, se consideró estudiar el efecto de la adición de un cuarto elemento con las siguientes restricciones:

- ✓ El elemento sustituyente tendrá radio atómico y electronegatividad similar a los del elemento sustituido.
- ✓ Se estudiarán aleaciones que presenten temperaturas de transformación martensítica en el intervalo cercano a ambiente.
- ✓ El elemento sustituyente modificará la concentración de electrones de valencia en la aleación pero no el tamaño de celda unitaria, debido a que se aumentará un electrón por átomo sustituido con bajo efecto en el tamaño de celda unitaria.
- ✓ El elemento sustituyente disminuirá un electrón por átomo sustituido con bajo efecto en el tamaño de celda unitaria.
- ✓ Mantendrá el número de electrones por átomo variando el tamaño de la celda unitaria.

Hipótesis

El dopaje con Cu, Cr y Ga en aleaciones Ni-Mn-In aumenta la magnitud de los efectos magneto- y elastocalórico comparados con los presentes en aleaciones del sistema ternario con temperaturas de transformación similares.

Objetivo

Estudiar el efecto de la adición de Cu, Cr y Ga en pequeñas cantidades sobre los efectos magnetocalórico y elastocalórico en aleaciones del sistema Ni-Mn-In y comparar contra aleaciones del sistema ternario. Considerando aquellas composiciones que permiten obtener una transición martensítica a temperaturas cercanas a la ambiente, y que implican que la adición cambiará la concentración de electrones de valencia y/o el tamaño de celda unitaria.

Objetivos particulares

1. Estudiar el efecto de la sustitución de Ni por Cu, Mn por Cr e In por Ga en las temperaturas de transición estructural de los sistemas $(\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x)\text{-Mn}_{35}\text{In}_{15}$, $\text{Ni}_{50}\text{-}(\text{Mn}_{34-y}\text{Cr}_y)\text{-In}_{15}$ y $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{-}(\text{In}_{16-z}\text{Ga}_z)$.
2. Seleccionar aleaciones en los sistemas $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-w}\text{In}_w$, $(\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x)\text{-Mn}_{35}\text{In}_{15}$, $\text{Ni}_{50}\text{-}(\text{Mn}_{34-y}\text{Cr}_y)\text{-In}_{15}$ y $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{-}(\text{In}_{16-z}\text{Ga}_z)$ que presenten transformación martensítica en el intervalo cercano a ambiente ($260 \leq T_M \leq 310$ K)
3. Determinar y comparar los resultados del variación de entropía inducida por campo magnético y esfuerzo uniaxial presentes en las aleaciones seleccionadas.

Capítulo 2

Síntesis y trabajo experimental

Este capítulo detalla el criterio de selección de las aleaciones y describe los materiales y técnicas utilizadas para la síntesis, caracterización y estudio de los efectos magneto- y elastocalórico en las aleaciones.

2.1 Criterio de selección de las aleaciones

El proyecto doctoral contempla el estudio de aleaciones cuaternarias derivadas del sistema Ni-Mn-In que presenten transformación martensítica en el intervalo denominado “cercano a ambiente”. Este intervalo no está delimitado de manera formal de modo que para este estudio se ha definido entre 260 y 310 K. Las sustituciones propuestas son las siguientes:

- 1) Sustitución de Ni por Cu Sistema $Ni_{50-x}Cu_xMn_{35}In_{15}$
- 2) Sustitución de Mn por Cr Sistema $Ni_{50}Mn_{34-y}Cr_yIn_{16}$
- 3) Sustitución de Ga por In Sistema $Ni_{50}Mn_{34}In_{16-z}Ga_z$

La elección del cuarto elemento al sistema Ni-Mn-In se hizo basada en criterios de la Tabla periódica y leyes de Hume-Rothery. Cr, Mn, Ni y Cu pertenecen al mismo periodo. En ambos casos el elemento sustituido y el sustituto son vecinos inmediatos en la Tabla periódica, se espera que dada la proximidad entre ellos el cambio en el volumen de celda sea mínimo de tal forma que el efecto en la transformación martensítica con la adición del cuarto elemento se deba principalmente al incremento y la reducción de electrones de valencia en 1) y 2), respectivamente. En 3) ambos elementos pertenecen al grupo 3A, esto significa que son isoelectrónicos (mismo número de electrones en la capa de valencia) pero se encuentran en diferente periodo, de este modo se espera que el efecto en la transformación martensítica se deba únicamente al cambio de volumen de celda.

El intercambio de lugares entre el cuarto elemento y el elemento sustituido está propiciado por el empobrecimiento del elemento sustituido. No se realizó un estudio para demostrar que los átomos de cuarto elemento (sustituto) finalmente ocupen las posiciones cristalográficas que corresponden al átomo sustituido. Sin embargo las sustituciones se hacen tomando en cuenta las leyes de Hume-Rothery que plantean que para que haya una buena difusión entre especies son

necesarios radios atómicos y electronegatividad similares, así como compartir la misma estructura cristalina y número de oxidación.

2.2 Síntesis

La síntesis de las aleaciones se realizó a partir de las masas de elementos puros correspondientes (pureza $\geq 99.9\%$) según la estequiometría deseada en la aleación. Las aleaciones se sintetizaron mediante fusión de los elementos puros utilizando un horno de arco eléctrico, sobre un crisol de cobre enfriado con corriente de agua refrigerada a $\sim 12^\circ\text{C}$. El dispositivo es marca *Materials Research Furnace INC* y consta de una fuente de corriente variable y una bomba mecánica que permite hacer vacío hasta ~ 20 kPa en el interior de una cámara de atmósfera controlada. El arco eléctrico se genera en atmósfera inerte entre dos electrodos de Tungsteno-Torio, uno de ellos móvil que permite guiar el arco eléctrico hacia la aleación. Previo a la fundición de las aleaciones se hacen 3 purgas de gas inerte para arrastrar el oxígeno presente en la cámara, se inyecta Ar hasta ~ 50 kPa y ajusta la corriente entre 150 y 200 A para la fusión. La Figura 2.1 muestra el horno de arco, sistema de refrigeración y cámara de fundición.

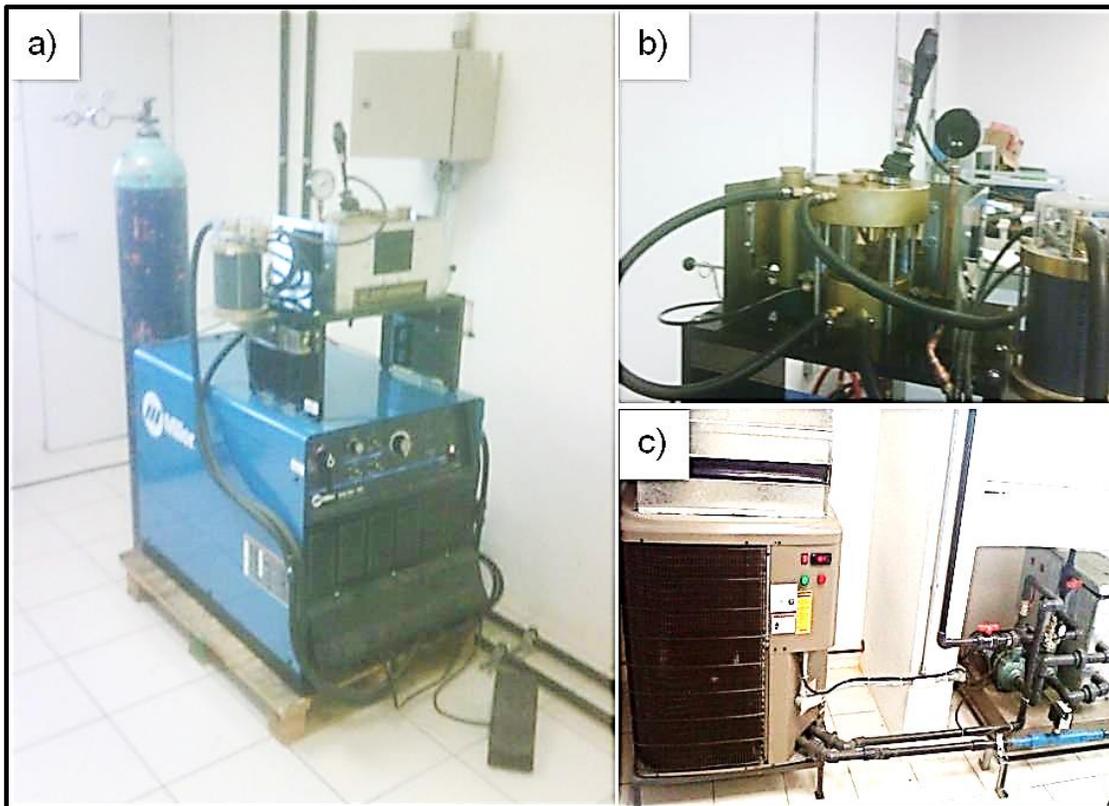


Figura 2.1. a) Horno de arco eléctrico, b) cámara de fundición y c) sistema de refrigeración de la corriente de agua.

Para garantizar aleaciones químicamente homogéneas fue necesario un procedimiento de fusión, giro y refundición en varias ocasiones. En la fabricación de las muestras de este estudio se repitió el proceso de fundición-giro-refundición-giro-refundición 3 veces, fracturando la aleación entre cada una de ellas. El criterio establecido respecto a la pérdida de masa aceptable durante la fabricación fue ~1%.

Las gotas de aleación resultantes del proceso de fundición fueron tratadas térmicamente dentro de una ampulla de cuarzo en atmósfera de Argón durante 24 horas a 1173 K y posteriormente templadas en mezcla de agua-hielo.

2.3 Caracterización inicial

El estudio está enfocado en aleaciones que presenten transformación martensítica en el intervalo cercano a la temperatura ambiente. Para la selección de aleaciones de estudio fue necesario determinar las temperaturas de transformación martensítica de las aleaciones, para lo cual se utilizó un calorímetro diferencial de barrido marca *TA Instruments* modelo *DSC Q200* con intervalo de operación de (-185, 820) K. Esta técnica determina la energía necesaria para mantener al mínimo la diferencia en temperaturas entre una sustancia y una referencia inerte sometidas al mismo régimen térmico. Así, la potencia suministrada es proporcional a los procesos térmicos que experimenta la sustancia.

En DSC la transformación martensítica se detecta como una campana cuya área bajo la curva corresponde la entalpía de transformación. Exotérmica en el sentido directo de la transformación y endotérmica en el paso de martensita a austenita. Mediante DSC las temperaturas características de transformación martensítica se pueden obtener a partir del 5 y 95% del área barrida bajo la curva para el inicio y final de la transformación, respectivamente o aproximar por el método de intersección de tangentes en el gráfico potencia vs temperatura. La Figura 2.2 muestra el equipo *TA DSC Q200* y una curva característica para una aleación con transformación martensítica. La determinación de las temperaturas de transformación se ha esquematizado en el inciso b.

2.4 Caracterización complementaria

La caracterización complementaria se realizó únicamente en las aleaciones con transformación martensítica en el intervalo de interés (270-310 K).

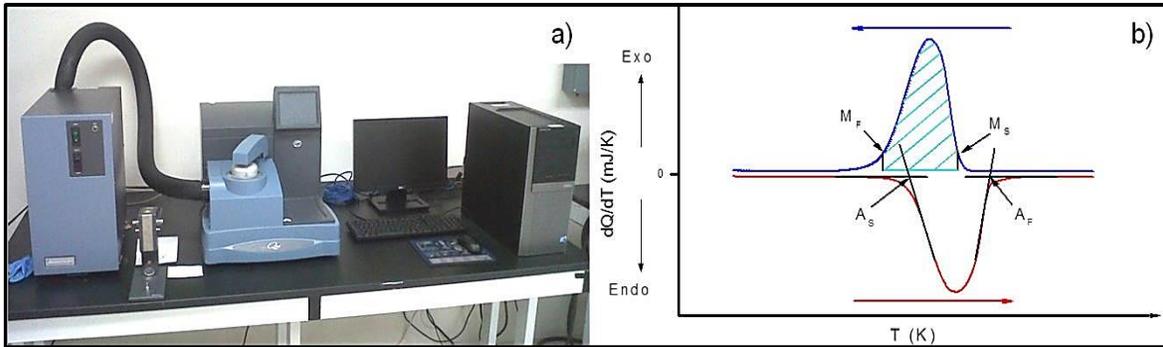


Figura 2.2. a) Calorímetro TA DSC Q200, b) Curva típica de calorimetría y temperaturas características para una aleación con memoria de forma.

2.4.1 Difracción de Rayos X

Emisión coherente de Rayos X

Los difractómetros de rayos X usan un tubo con un blanco de Cobre o algún otro metal. Cerca del 50 % de los rayos X característicos emitidos por el cátodo corresponden a la transición $K\alpha$. El haz o el detector tienen instalado un monocromador o un selector de energía, éste se encarga de discriminar la radiación no deseada y que la información colectada sólo sea la que corresponde a la transición $K\alpha$ [82].

La difracción de rayos X responde a la ley de Bragg, donde se supone una fuente coherente de rayos X que inciden con un ángulo θ sobre la superficie del material, un rayo difractado con un ángulo θ de la misma superficie y un detector que capta este rayo X difractado a 2θ de la dirección original del rayo, como se muestra en la Figura 2.3 [83].

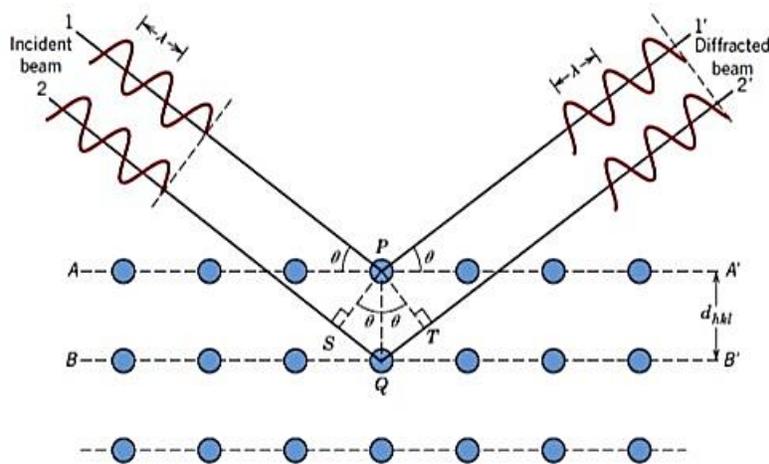


Figura 2.3. Difracción para la ley de Bragg [84].

Como condición general, la difracción sólo ocurre cuando la longitud de onda del haz incidente es del mismo orden de magnitud que la distancia entre los cuerpos que la dispersan [83]. Si un rayo X choca con un átomo, éste será dispersado débilmente en todas las direcciones. Si encuentra un arreglo periódico de átomos, las ondas dispersadas por cada átomo sufrirán interferencia constructiva en algunas direcciones y destructiva en otras.

En difracción de rayos aplicada a polvos la esencia es iluminar con rayos x un número grande de pequeños cristales, de los cuales el detector sólo colecta información de aquellos que difractan en su dirección (2θ), de esta manera el detector será capaz de captar un valor de intensidad cada uno de los planos que difracten durante su recorrido, la intensidad dependerá entonces de la abundancia relativa de los planos que difracten para cada valor de 2θ [82].

Las mediciones de difracción de rayos X en polvo fueron realizadas en un equipo *Rigaku SmartLab x-ray diffractometer* que trabaja con geometría Bragg-Brantano. Previo a las mediciones las muestras pulverizadas fueron tratadas térmicamente durante 2 h a 523 K y enfriadas al ambiente para relevar esfuerzos atrapados durante la trituration. La Figura 2.4 muestra el difractómetro empleado.

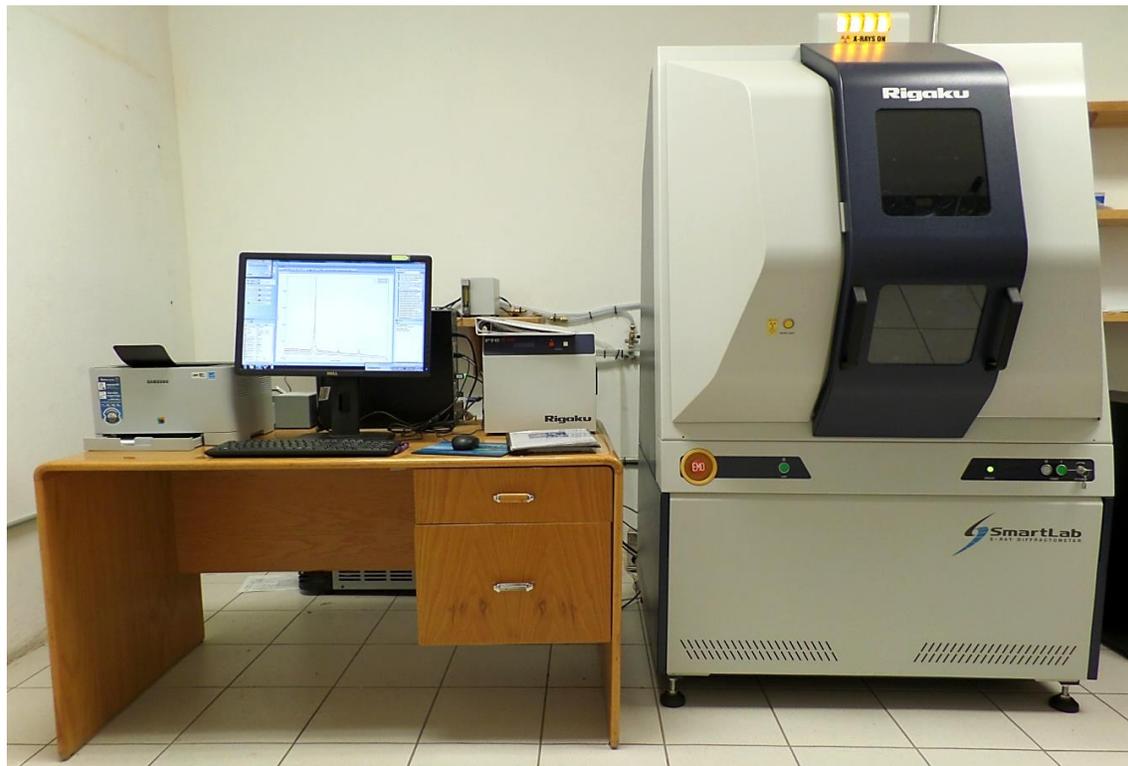


Figura 2.4. Difractómetro Rigaku SmartLab.

2.5 Estudio del efecto magnetocalórico

La determinación del efecto magnetocalórico se realizó de modo semi-directo (ΔS_m) y directo (ΔT_{ad}) de forma independiente en colaboración con el grupo de Física de los materiales de la Universidad de Barcelona, en Barcelona España y el grupo de Magnetismo y materiales magnéticos de la Universidad de País Vasco en Bilbao, España, respectivamente.

2.5.1 Variación de temperatura adiabática inducida por campo magnético

La variación de temperatura adiabática fue medida en colaboración con Pablo Álvarez, Volodymyr Chernenko y Javier López García. El equipo utilizado está descrito a detalle en la referencia [85]. El equipo está constituido por un electroimán, un pistón, un termopar insensible al campo magnético, un sistema de calefacción y un adquisidor-almacenador de datos. Un termopar tipo T es colocado entre dos piezas de aleación que son introducidas en un portamuestras en vacío. El portamuestras es colocado por el pistón en el centro de un electroimán capaz de generar un campo de hasta 1.7 T. El control de la temperatura se logra mediante una resistencia y flujo aire seco que se enfría con N_2 líquido. La adquisición de los datos hace en módulos *NI 9229* y *NI 9269* de *National instruments* y colectados con una rutina programada en *LabVIEW*. La Figura 5 presenta el sistema utilizado y esquema del portamuestras. La imagen y esquema señalan la ubicación de los componentes descritos.

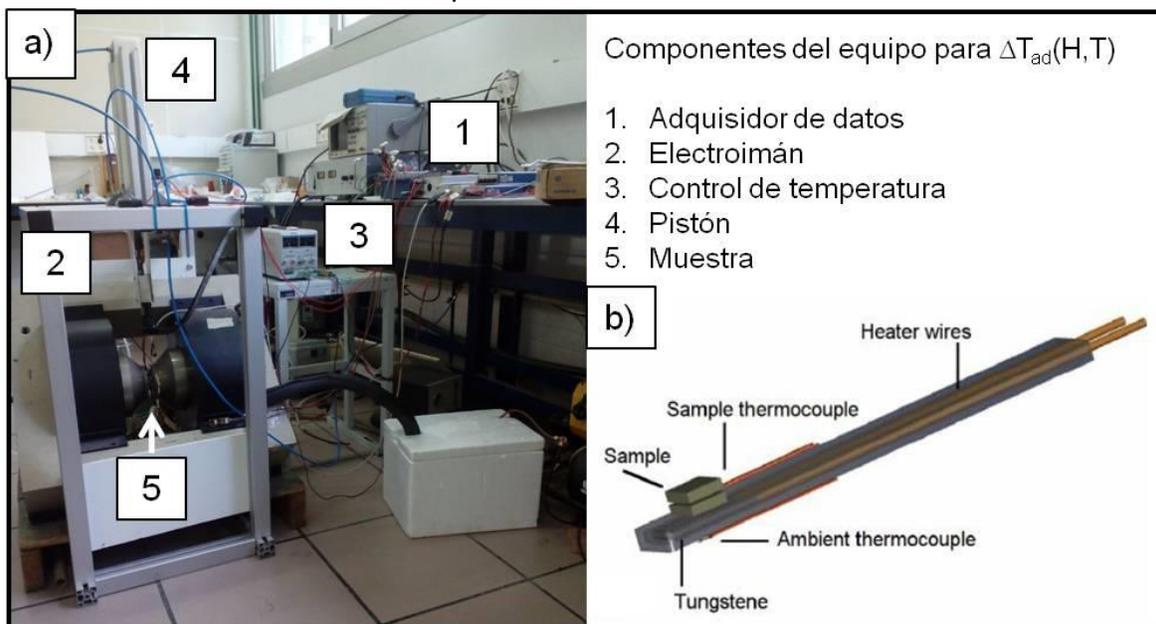


Figura 2.5. a) Equipo para medir variación de temperatura adiabática en función del campo magnético y temperatura, b) esquema del portamuestras. UPV-Bilbao.

En principio el equipo está diseñado para hacer mediciones en *Bulk*, aunque se pretende extender su uso a materiales fabricados con meltspinner. La aproximación a las condiciones adiabáticas se justifica con el vacío dentro del portamuestras que minimiza la transferencia de calor entre la muestra y su entorno. También se debe mencionar que el cambio de temperatura adiabático se mide en comparación con un segundo termopar situado en la parte posterior del portamuestras que mide la temperatura del ambiente. El espacio dentro del portamuestras permite que un arreglo muestra-termopar-muestra de hasta ~4mm de espesor.

2.5.2 Variación de entropía isotérmica inducida por campo magnético

La variación de entropía isotérmica fue determinada a partir de calorimetría diferencial de barrido en presencia de campo magnético o DSC(H) en colaboración con Antoni Planes, Lluís Mañosa y Enric Stren Taulats. El equipo utilizado está descrito a detalle en las referencias [86], [87]. El equipo consta de un calorímetro de estado sólido, un electroimán, un baño térmico y un adquisidor-almacenador de datos. El funcionamiento del calorímetro está basado en un circuito de peltiers (*Ferrotec TE 9502/ 031/012 M*) conectados en arreglo diferencial y calibrados de modo de poder cuantificar la energía disipada o absorbida por la muestra en comparación con una referencia inerte al protocolo térmico. Un porta muestras intercambia calor con el calorímetro y un fluido variando así la temperatura del calorímetro y muestra. La temperatura dentro del calorímetro es determinada con una *PT100*. El calorímetro se coloca en el centro de un electroimán *6T Cryogen-Free* marca *Cryogenic Ltd* capaz de aplicar un campo magnético de hasta 6 T. El protocolo térmico es aplicado por un baño térmico *Lauda Proline RP890* por recirculación de un fluido. La colección de datos se realiza con una rutina programada en *LabVIEW*. La Figura 2.6 muestra ubicación de los componentes del sistema y un calorímetro similar al utilizado para las mediciones. En el calorímetro se aprecian los peltier, muestra y referencia.

El espacio efectivo de los peltiers es de $\sim 1\text{cm}^2$, de modo que el tamaño de la muestra en general no representa un problema, la termalización de la muestra se supone basados en la baja velocidad de barrido (típicamente $\sim 0.6\text{Kmin}^{-1}$). Ya que el campo magnético puede alcanzar hasta 6 T se recomienda una relación Longitud/sección transversal ≥ 3 en la dirección del campo magnético para despreciar el efecto del campo desmagnetizante. Pese a tener alta sensibilidad las mediciones de calorimetría en presencia de campo magnético para este trabajo se han hecho con muestras de masa de 100 mg o más. Esto con la finalidad de obtener el comportamiento del material en volumen (*Bulk*).

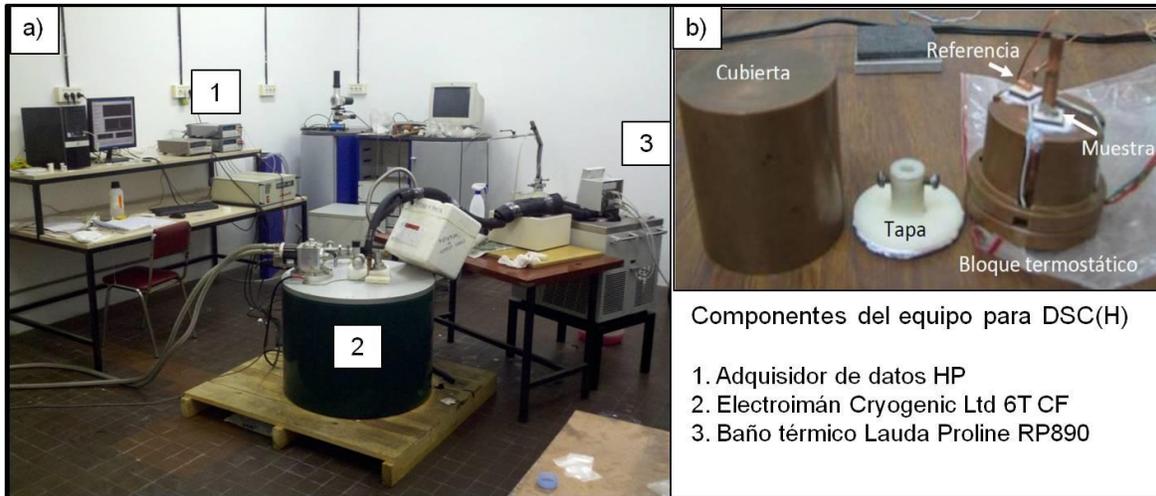


Figura 2.6. a) Equipo para medición de DSC con campo magnético aplicado, b) ejemplo de calorímetro de alta sensibilidad. UB-Barcelona

2.6 Estudio del efecto elastocalórico

La determinación del efecto elastocalórico fue hecha por el método indirecto (ΔS_m) y directo (ΔT_{ad}). El equipo utilizado para ambas mediciones se detalla en la referencia [38]. El equipo está compuesto de un vástago de aluminio con punta de acero, portamuestras de cobre que intercambia calor entre un fluido y la muestra, un baño recirculador, dos termopares tipo K, una masa conocida y un adquisidor-almacenador de datos.

2.6.1 Variación de entropía isotérmica inducida por esfuerzo

El cambio de entropía isotérmica fue calculado a partir de la relación de Maxwell utilizando mediciones de longitud vs temperatura a esfuerzo constante en compresión. El esfuerzo aplicado se logra a partir de $\sigma = \frac{mg}{A}$ donde m corresponde a una masa conocida que se coloca sobre la barra de aluminio, g es el valor de la aceleración de la gravedad y A es el área de la aleación sobre la cual se aplica el esfuerzo. La temperatura es medida tanto en la muestra como en el portamuestras con termopares tipo K de 0.13mm de diámetro (*Omega 5TC-TT-KI-36-1M*). El protocolo térmico se aplicó utilizando un baño térmico marca *PolyScience AP15R-30-A11B* recircula una mezcla de agua-etanol. La longitud se determina con conjunto transformador diferencial de variación lineal (LVDT) *Enerdis L20R* y generador/modulador *Chauvin Arnoux GDL* cuya resolución en la arquitectura del equipo experimental es $\sim 0.5 \mu\text{m}$. Ambas señales (longitud y temperatura) se adquieren en un módulo *NI 9216* y se procesan mediante una rutina de medición programada en el software *LabView* (*National Instruments*).

En el caso del estudio del eCE es necesaria una geometría regular en la sección transversal de la muestra, esto responde a conocer con certeza el área donde se aplicara la fuerza y determinar así el esfuerzo. Es recomendable que la longitud en la dirección del esfuerzo sea $\geq 3\text{mm}$ para facilitar la detección de la transformación martensítica, sin embargo la resolución del arreglo experimental permite medir muestras de longitud menor. Para alcanzar una termalización apropiada de la muestras se recomienda usar una velocidad en el barrido térmico relativamente baja ($\sim 0.7\text{ Kmin}^{-1}$), esto responde a que el área con que la muestra y el portamuestras intercambian calor es típicamente pequeña.

2.6.2 Variación de temperatura adiabática inducida por esfuerzo

El cambio adiabático de la temperatura fue medido durante la liberación de esfuerzo, para ello hubo que cargar y descargar la masa de forma manual dando tiempo a la estabilización térmica. Las mediciones se realizaron a diferentes esfuerzos y temperaturas lo cual se logró variando la masa sobre el vástago y ajustando la temperatura en el baño térmico. La Figura 2.7 muestra el arreglo experimental utilizado para el estudio, la ubicación de los componentes descritos y la posición de la muestra dispuesta para medición.

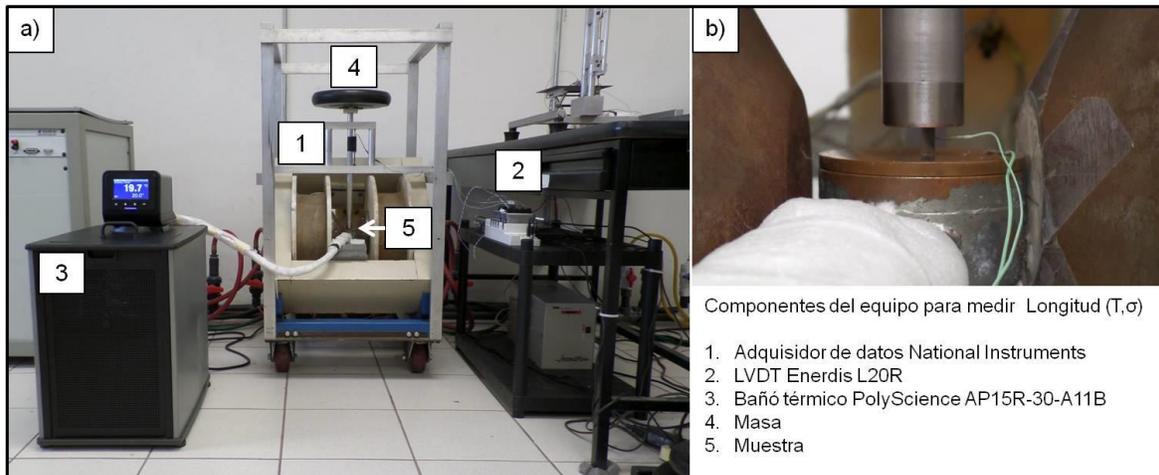


Figura 2.7. a) Equipo para medir longitud en función de temperatura, esfuerzo y campo magnético, b) Set-up de una aleación en el sistema. IPICYT- S. L. P.

Capítulo 3

Caracterización y selección de aleaciones para estudio de efectos calóricos

Como se ha mencionado anteriormente el intervalo de temperaturas de interés con el que se desarrolló el proyecto fue el denominado cercano a la temperatura ambiente (260 - 310) K. Teniendo esto en cuenta se seleccionaron aleaciones de los sistemas Ni-Mn-In, Ni-Mn-In-Cu, Ni-Mn-In-Cr y Ni-Mn-In-Ga que presentaran la transformación martensítica y comportamiento ferromagnético de la fase austenítica dentro de dicho intervalo. El objetivo de la investigación es encontrar aleaciones que con bajo contenido de Cr, Cu y Ga ofrezcan mejoras en los efectos magneto- y elastocalórico respecto del sistema madre Ni-Mn-In.

Para esta etapa se fabricaron 3 g de cada aleación de los cuales se utilizaron piezas de entre 15 y 35 mg para mediciones de calorimetría diferencial de barrido para determinar la existencia de la transformación martensítica y las temperaturas de transformación en los diferentes sistemas de estudio. Estas mediciones se realizaron en el *TA DSC Q200* a 10 K/min.

3.1 Calorimetría diferencial de barrido

En la Figura 3.1 se muestra el sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35-w}\text{In}_w$ para contenidos de W entre 11.5 y 16 at%. Se aprecia un descenso monótono en las temperaturas de transformación martensítica con la adición de Indio.

La Figura 3.2 muestra la respuesta en la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$ a la sustitución de Ni por Cu. Según lo reportado en Ref. [72] y lo obtenido para el sistema $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$ existe un incremento en las temperaturas de transformación martensítica cuando la sustitución es ~ 1 %at, sin embargo las temperaturas de transformación rápidamente decrecen con el aumento del contenido de Cu en la aleación esto evidencia una alta sensibilidad del sistema Ni-Mn-In al contenido de Cu. Este comportamiento ha sido reportado en otras aleaciones Heusler donde el aumento y reducción del e/a (número de electrones de valencia por átomo) provoca disminución en las temperaturas de transformación martensítica debido a la modificación en la hibridación entre los electrones 3d de Ni y Mn en exceso [88].

Basados en los resultados presentados en las Figuras 3.1, 3.2, reportes del efecto en la transformación martensítica con la adición de Cr, Cu y Ga en Ni-Mn-In [64], [79], [72] y resultados previos en laboratorio las aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ y

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ fueron seleccionadas como aleaciones madre para la sustitución por Cr-Ga y Cu, respectivamente.

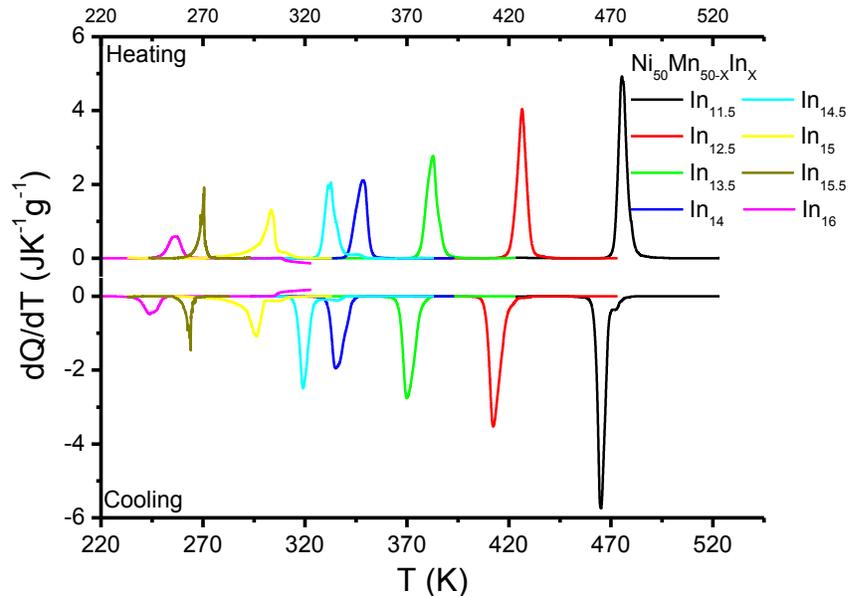


Figura 3.1. Transformación martensítica en el sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35-w}\text{In}_w$.

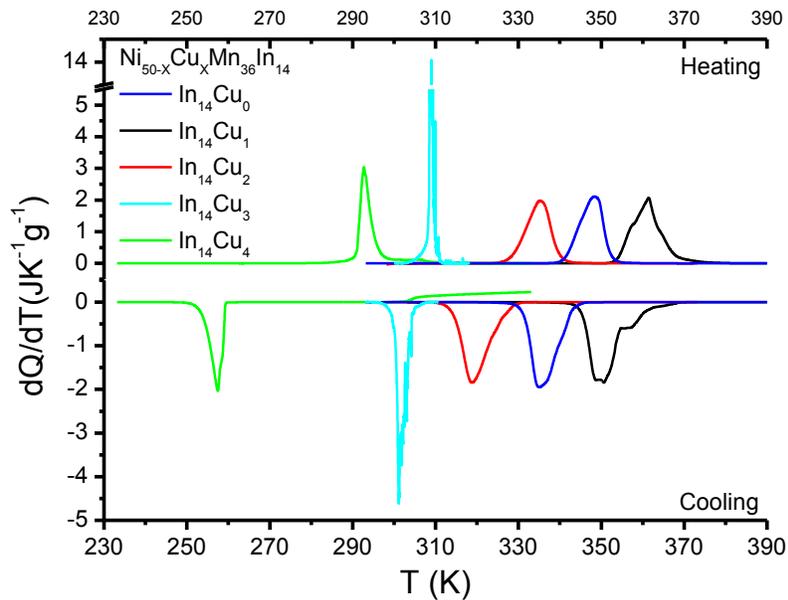


Figura 3.2. Dependencia de la transformación martensítica con la adición de cobre en el sistema $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$.

Además del desplazamiento en las temperaturas de transformación se puede apreciar el sensible incremento en la histéresis de la transformación con el contenido de Cu para contenidos mayores a 3 at%. Con la finalidad de trabajar con histéresis relativamente bajas se optó por utilizar la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ como aleación madre (Cu0) y contenidos de Cu entre 2-2.5 %at, la dependencia de las temperaturas de transformación se presenta en la Figura 3.3.

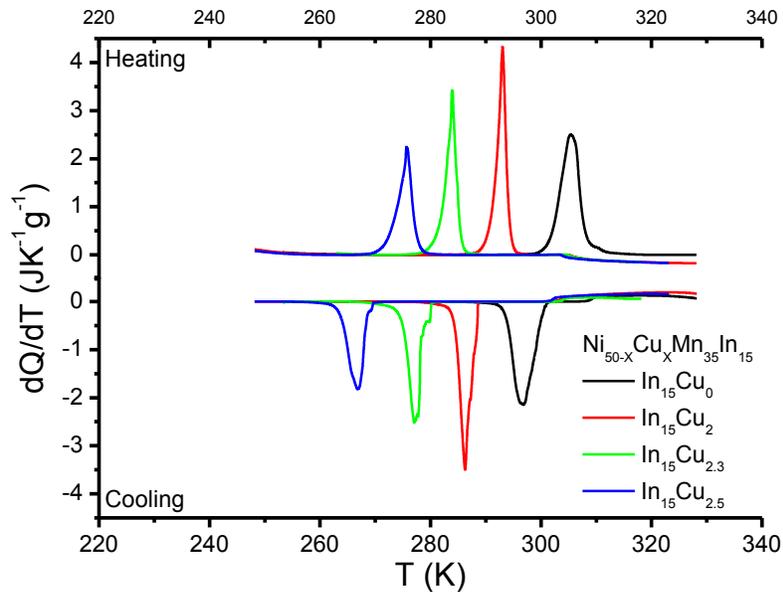


Figura 3.3 Dependencia de la transformación martensítica con la adición de cobre en el sistema $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$.

La sustitución de Manganeso por Cromo e Indio por Galio se hizo utilizando la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$. Para el caso de la sustitución por Cr las temperaturas de transformación martensítica suben para contenidos ≤ 2 at% y caen rápidamente al sustituir 3 at%, este resultado está en buen acuerdo con lo reportado en Ref. [64]. La temperatura de Curie en cambio muestra una tendencia monótona a decrecer al incrementar el contenido de Cr en $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34-y}\text{Cr}_y\text{In}_{16}$. En la Figura 3.4 se muestran las curvas de DSC donde se observa como T_C cambia desde 308 hasta 288 K para 0 y 3 at%.

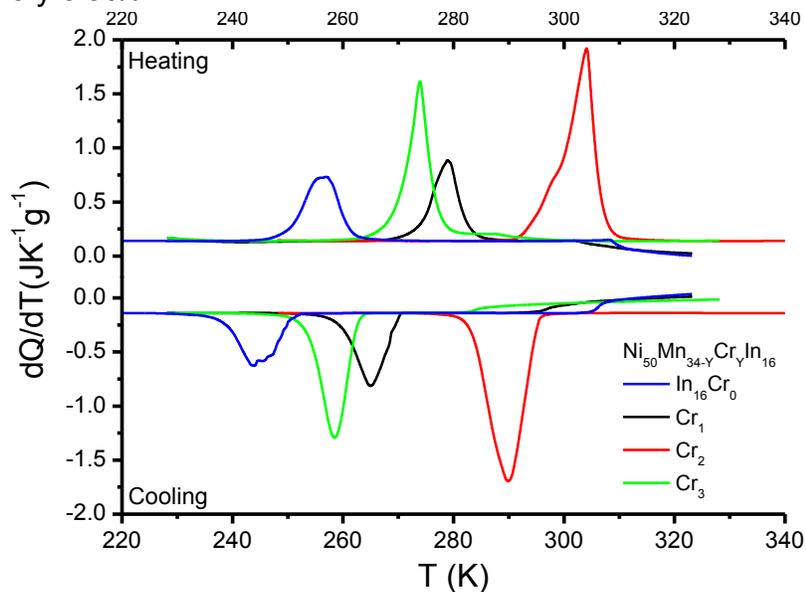


Figura 3.4. Dependencia de la transformación martensítica con la adición de cromo en el sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34-y}\text{Cr}_y\text{In}_{16}$.

La Figura 3.5 presenta la respuesta de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ a la sustitución de In por Ga. Las temperaturas de transformación martensítica en el sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-z}\text{Ga}_z$ aumentan con el contenido de Ga, este resultado es congruente con lo reportado en Ref. [78]. A diferencia de los casos anteriores la sustitución de In por Ga no varía el contenido de electrones de valencia en la aleación de modo que la modificación de las temperaturas de transformación martensítica se explica con la presión química producida por la diferencia de volumen entre el In y el Ga [78], [71], [80], [89] y [84]. La temperatura de Curie también se ve afectada y decrece conforme aumenta el contenido de Ga. En la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$ la proximidad entre los extremos superiores de la transformación martensítica y la T_C son similares. En el caso de Ga 4 at% ya se tiene una transformación de martensita paramagnética a austenita paramagnética.

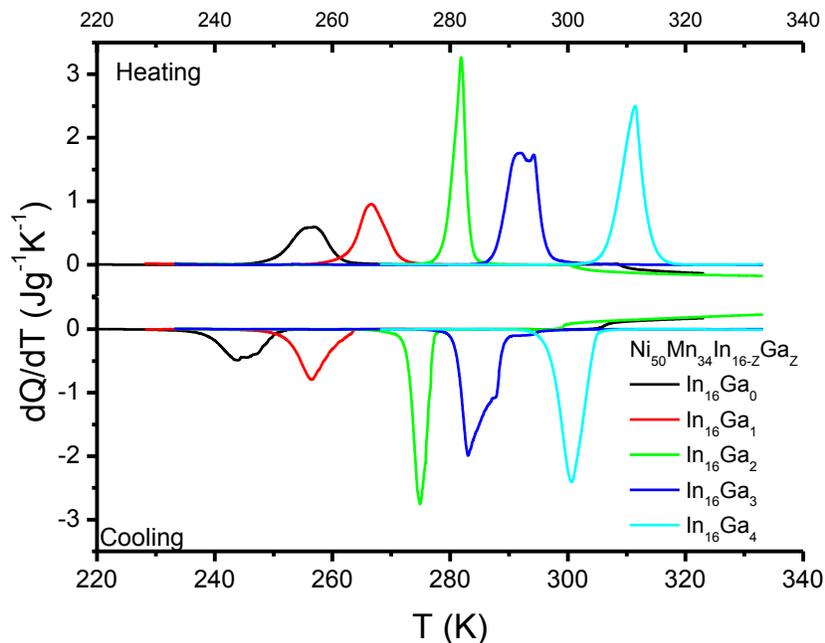


Figura 3.5. Dependencia de la transformación martensítica con la adición de Galio en el sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-z}\text{Ga}_z$.

Para mostrar las tendencias obtenidas en la dependencia de las temperaturas de transformación martensítica con el contenido de Indio en el sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-w}\text{In}_w$ y del cuarto elemento en $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34-y}\text{Cr}_y\text{In}_{16}$ y $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-z}\text{Ga}_z$ se empleó la T_M ($T_M = (A_F + M_S)/2$). Los resultados se presentan en la Figura 3.6 donde el rectángulo punteado representa la zona de temperatura de interés. Las líneas sólidas únicamente son para ayuda visual.

La selección de las aleaciones no depende únicamente de presentar transformación martensítica dentro del intervalo de temperatura de interés. Para garantizar la presencia del efecto magnetocalórico se debe tener en cuenta que la

fase austenita sea ferromagnética. En la Tabla 3.1 se lista las composiciones seleccionadas, temperatura de transformación martensítica, entalpía y entropía de transformación promedio.

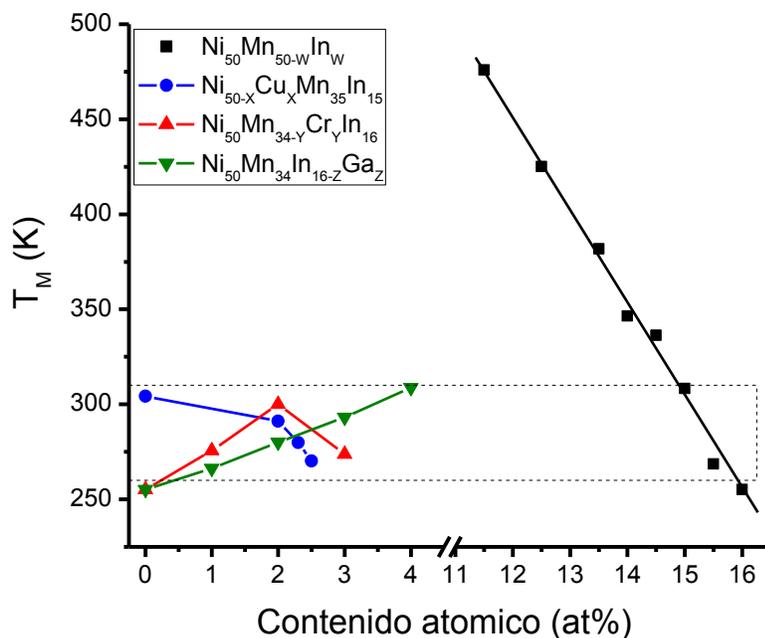


Figura 3.6. Tendencias en la temperatura de transformación martensítica en función del contenido atómico en los sistemas de estudio.

Aleación	M_s (K)	T_M (K)	ΔH (Jg ⁻¹)	ΔS (J K ⁻¹ kg ⁻¹)
Ni₅₀Mn₃₅In₁₅	307	308	11.1	37.6
Ni₅₀Mn_{34.5}In_{15.5}	265	269	6.7	23.4
Ni₄₈Cu₂Mn₃₅In₁₅	288	291	8.6	29.8
Ni_{47.7}Cu_{2.3}Mn₃₅In₁₅	279	280	7.6	27.2
Ni_{47.5}Cu_{2.5}Mn₃₅In₁₅	268	270	6.5	24.2
Ni₅₀Mn₃₄Cr₂In₁₆	294	300	11.4	38.7
Ni₅₀Mn₃₄In₁₄Ga₂	277	280	8.3	29.7
Ni₅₀Mn₃₄In₁₃Ga₃	290	293	11.3	39.0

Tabla 3.1. Información de aleaciones seleccionadas para estudio de MCE y eCE.

En una segunda etapa de síntesis basándose en estos resultados se fabricaron “Bulk” de aleación de 5 g de donde se obtuvo muestra para el estudio de los efectos magnético- y elastocalórico. Una dificultad conocida de la síntesis de aleaciones Heusler es la presencia de pequeños gradientes de composición, defectos e impurezas [41], [19], [90]. Algunos de estos factores se pertenecen a los materiales y al proceso de síntesis de modo que no pueden ser evitados. El resultado es que pueden existir pequeñas variaciones entre aleaciones con la misma composición nominal por la alta sensibilidad a la composición química.

3.2 Difracción de rayos X

En las aleaciones del grupo de estudio se realizó difracción de rayos X (XRD) para descartar la presencia de fases indeseadas y comprobar la fase presente a temperatura ambiente. La XRD se realizó en habitación de temperatura controlada a 295 K utilizando muestras pulverizadas. El polvo fue tratado térmicamente para relevar parcialmente los esfuerzos residuales causados por la molienda. El tratamiento térmico se realizó en ampulla de cuarzo a 523 K /2 h y dejó enfriar al aire. Las condiciones de medición en el equipo Rigaku SmartLab fueron de paso de 0.01° y 1s de colección. Se utilizó un filtro en el detector para eliminar la fluorescencia recomendado cuando se trabaja con compuestos con Mn y Fe.

En la Figura 3.7 (color rojo) se presenta el difractograma de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$. Ya que la medición fue tomada a temperatura menor a 307 K se esperaba la presencia mayoritaria de fase martensita pero no en su totalidad hasta temperaturas menores a 290 K. Dada la dificultad para simular la martensita modulada es común la identificación de la estructura y nombramiento de los picos de difracción utilizando una referencia. En negro se muestra el difractograma de una aleación con la misma composición nominal [41]. Se observa que hay un buen acuerdo entre ambos difractogramas y la presencia de una fracción de austenita en la aleación. Con estos resultados se presume que se tiene una mezcla de fase austenita L2_1 y martensita monoclinica modulada 10M.

A 295 K se espera que las aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$, $\text{Ni}_{48}\text{Cu}_2\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, $\text{Ni}_{47.7}\text{Cu}_{2.3}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, $\text{Ni}_{47.5}\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{Cr}_2\text{In}_{16}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14}\text{Ga}_2$ y $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$ presenten la fase austenita mayoritariamente. Los difractogramas se presentan en las Figuras 3.8, 3.9, 3.10 y 3.11. Un difractograma teórico de la estructura L2_1 se presenta en negro con los nombres de los planos difractados.

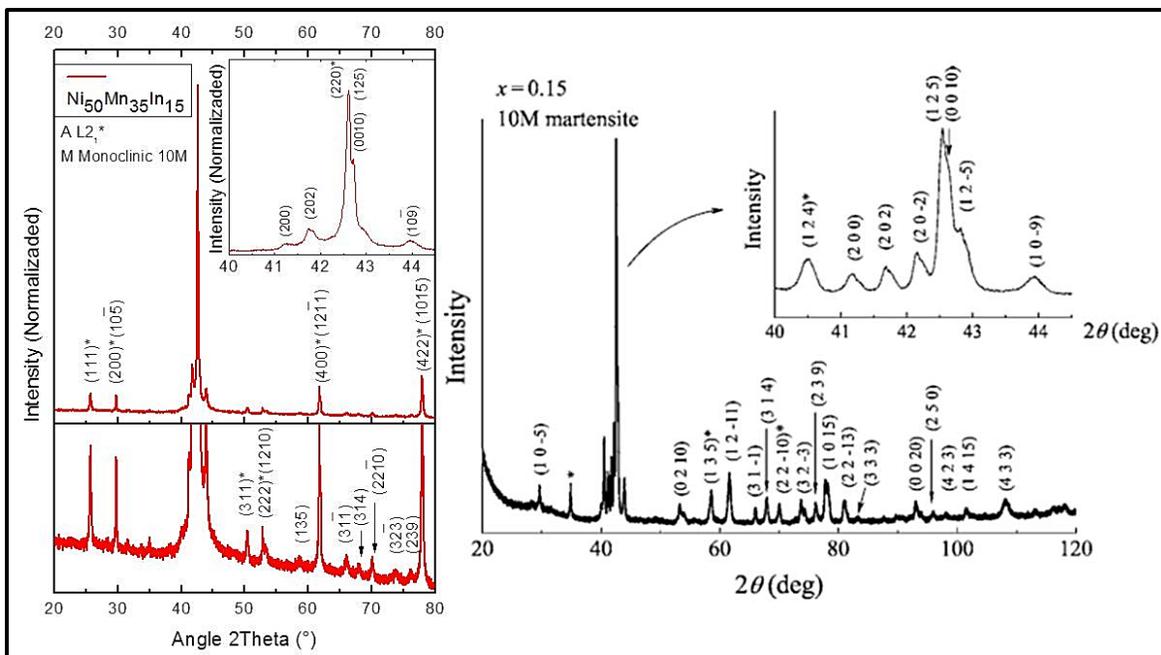


Figura 3.7. Difractograma de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ (Izquierda). Difractograma martensita modulada 10M Ref. [41] (Derecha).

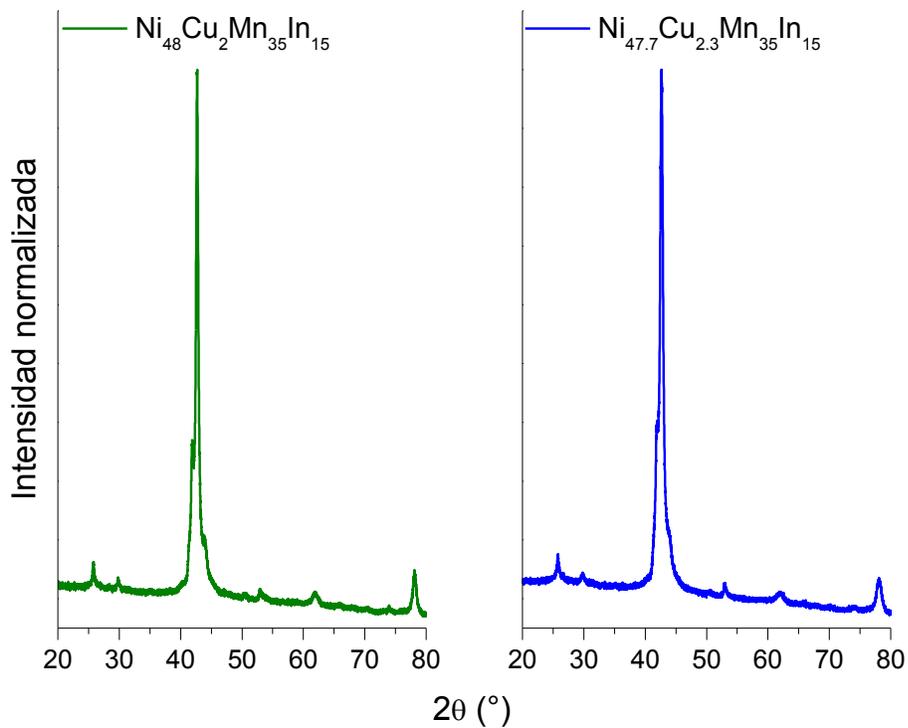


Figura 3.8. Difractogramas de las aleaciones $\text{Ni}_{48}\text{Cu}_2\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, $\text{Ni}_{47.7}\text{Cu}_{2.3}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$.

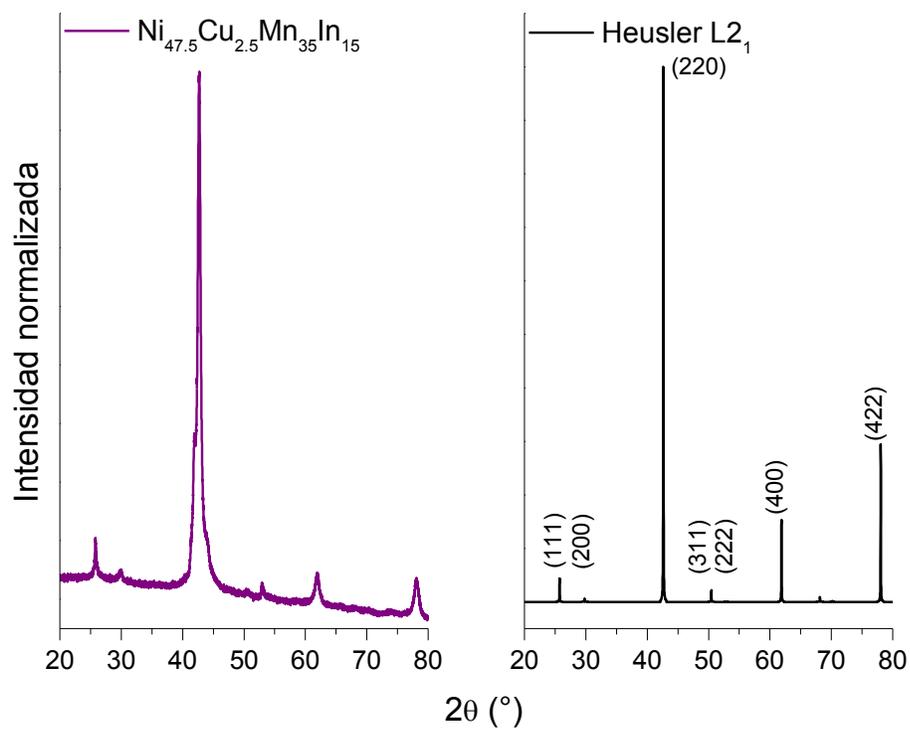


Figura 3.9. Difractogramas de la aleación $\text{Ni}_{47.5}\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ y simulación L2_1 .

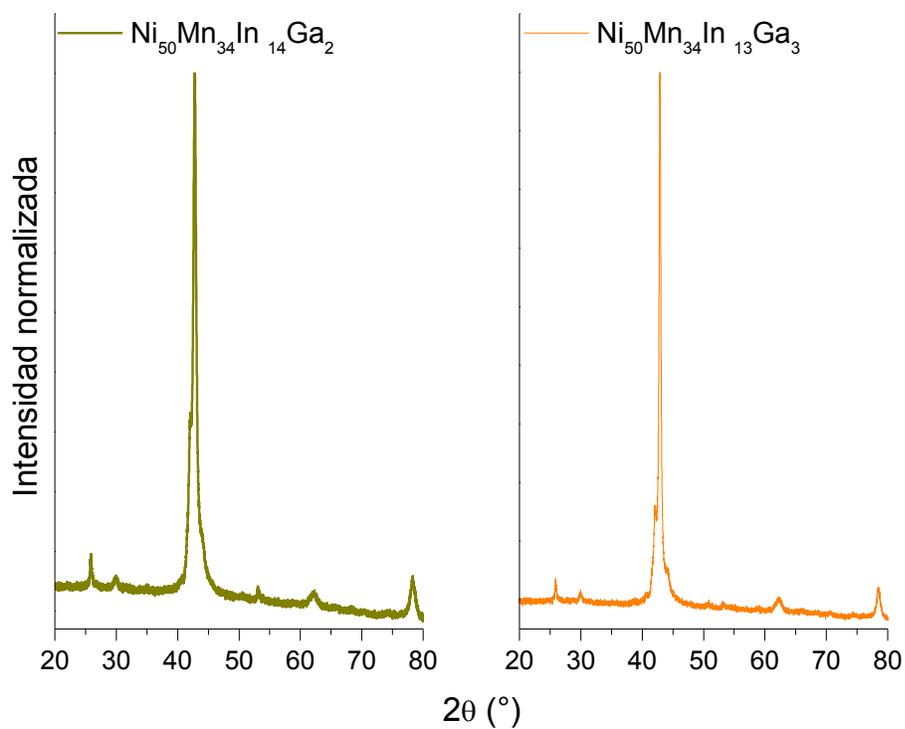


Figura 3.10. Difractogramas de las aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14}\text{Ga}_2$ y $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$

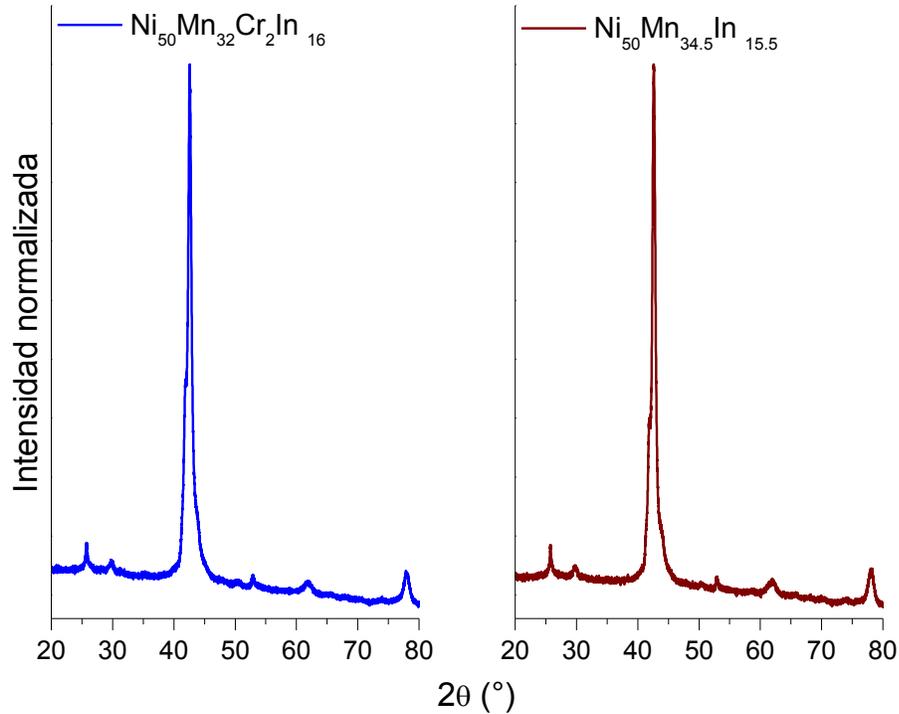


Figura 3.11. Difractogramas de las aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{Cr}_2\text{In}_{16}$ y $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$.

Comparando los difractogramas de las aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$, $\text{Ni}_{48}\text{Cu}_2\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, $\text{Ni}_{47.7}\text{Cu}_{2.3}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, $\text{Ni}_{47.5}\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{Cr}_2\text{In}_{16}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14}\text{Ga}_2$ y $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$ con el teórico de fase austenita ordenada L2₁ se observa que los planos difractados concuerdan. Sin embargo, es perceptible una segunda difracción cercana al plano (220), esta difracción pertenece a martensita que fue inducida con esfuerzo durante la molienda. Para recrystalizar por completo y evitar la presencia de martensita remanente serían necesarios 823-923 K y 1 h. Sin embargo el riesgo de desplazar las temperaturas de transformación sería alto ya que las aleaciones son altamente sensibles al historial térmico [91]. En el caso de las aleaciones $\text{Ni}_{48}\text{Cu}_2\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ y $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$ la proximidad entre M_s y la temperatura de la medición es otro factor que debe ser considerado.

El refinamiento de Rietveld permite determinar la fase y parámetros de red de las estructuras. Para obtener valores confiables el polvo y la medición requieren condiciones controladas como tamaño de partícula y tiempo de colección. Sin embargo se utilizó la técnica para obtener valores aproximados para la fase cúbica. Los resultados obtenidos para las aleaciones de trabajo se reportan en la Tabla 3.2 y en la Figura 3.12 se muestra un ejemplo del gráfico resultante del refinamiento utilizando el software *Powder Cell*. El refinamiento del resto de las aleaciones se presenta en la sección de anexos.

Aleación	Fase a 295 K	a	b	c	α	β	γ
		nm			°		
Ni₅₀Mn₃₅In₁₅*	Monoclínica 10M + L ₂₁	0.4391	0.5882	2.1184	90	88.93	90
		0.599	0.599	0.599	90	90	90
Ni₅₀Mn_{34.5}In_{15.5}	L ₂₁		0.600			90	
Ni₄₈Cu₂Mn₃₅In₁₅	L ₂₁		0.599			90	
Ni_{47.7}Cu_{2.3}Mn₃₅In₁₅	L ₂₁		0.599			90	
Ni_{47.5}Cu_{2.5}Mn₃₅In₁₅	L ₂₁		0.599			90	
Ni₅₀Mn₃₄Cr₂In₁₆	L ₂₁		0.600			90	
Ni₅₀Mn₃₄In₁₄Ga₂	L ₂₁		0.598			90	
Ni₅₀Mn₃₄In₁₃Ga₃	L ₂₁		0.596			90	

*Los valores correspondientes a la fase martensítica corresponden a la Ref. [41].

Tabla 3.2. Parámetros de red de aleaciones seleccionadas.

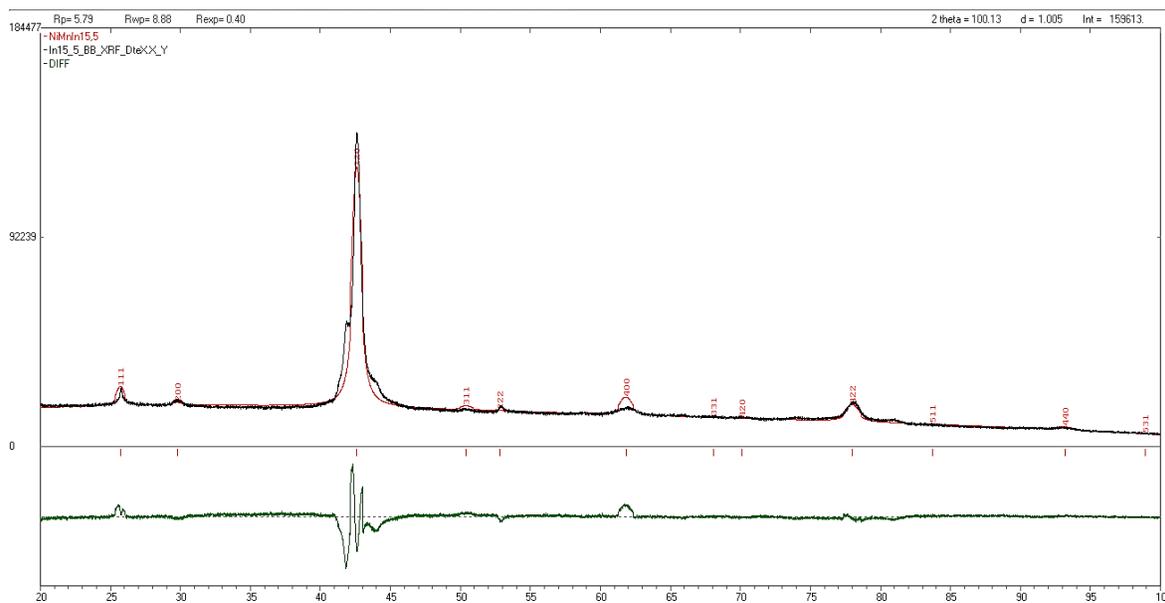


Figura 3.12. Refinamiento de Rietveld para la aleación Ni₅₀Mn_{34.5}In_{15.5}.

3.3 Análisis elemental por espectroscopia de energía dispersiva

El análisis elemental se llevó a cabo en un equipo Hitachi TM3000. Para garantizar la validez de los valores obtenidos se midieron 10 puntos a 100X durante 200 segundos en la dirección más larga (~13 mm) de un corte transversal de la pieza fabricada. El valor promedio y desviación estándar se muestran en la Tabla 3.3. La Figura 3.13 presenta una imagen de la muestra utilizando electrones secundarios (Izq.) y espectro de energía obtenidos para la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$ (Der).

Aleación	Ni % at	Mn % at	In % at	4to elemento % at
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$	50.1±1.0	35.3±1.1	14.6±0.4	NA
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$	50.7±0.8	34.4±0.7	14.9±0.2	NA
$\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_2$	49.4±1.1	33.9±0.9	14.8±0.3	1.9±0.2
$\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.3}$	49.0±1.0	33.8±0.7	15.0±0.2	2.2±0.2
$\text{Ni}_{47.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.5}$	48.5±0.9	34.3±0.8	14.5±0.4	2.7±0.2
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$	50±1.0	32.2±1.0	15.3±0.2	2.5±0.2
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14}\text{Ga}_2$	50.4±1.1	34.2±0.9	13.3±0.3	2.1±0.3
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$	51.4±1.0	33.6±0.7	12.1±0.2	2.9±0.3

Tabla 3.3. Composición atómica determinada por EDS en las aleaciones seleccionadas.

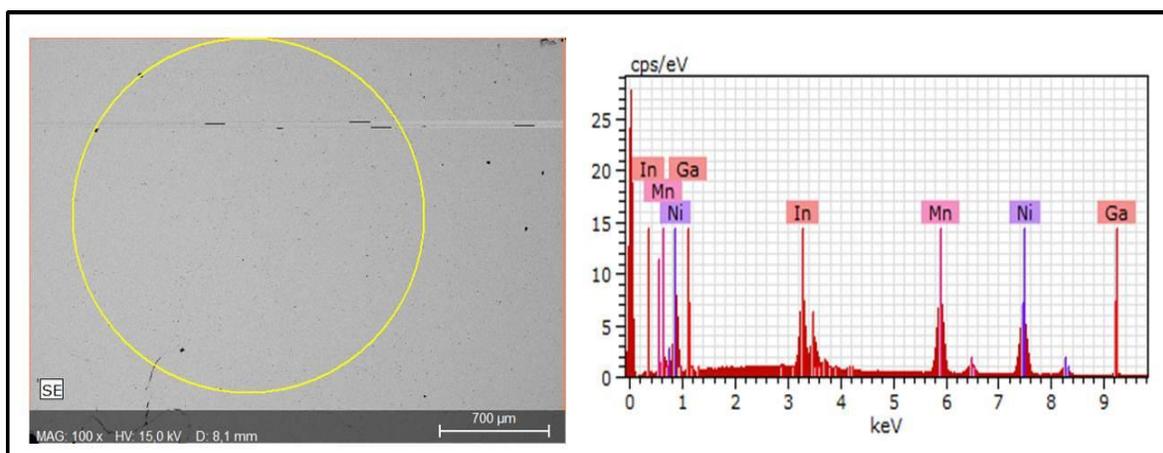


Figura 3.13. Imagen SEM y espectro de energía dispersada (EDS) en aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$.

Como se mencionó previamente lo pequeños gradientes de composición no pueden ser evitados pero sí minimizados mediante fractura durante la fundición y un tratamiento térmico apropiado. Los resultados obtenidos por EDS muestran diferencias cercanas a 1 at% para Ni y Mn (elementos más abundantes) y menores a 1 at% en In y 4º elemento.

3.4 Conclusiones

Se sintetizaron aleaciones de los sistemas $Ni_{50}Mn_{35-w}In_w$, $Ni_{50-x}Cu_xMn_{35}In_{15}$, $Ni_{50}Mn_{34-y}Cr_yIn_{16}$ y $Ni_{50}Mn_{34}In_{16-z}Ga_z$ que satisfacen los criterios de selección de temperaturas de transformación martensítica y comportamiento ferromagnético para el estudio de los efectos magneto- y elastocalórico.

Se determinó la compatibilidad entre la presencia de fase por difracción de rayos X y temperaturas de transformación por calorimetría diferencial de barrido. La difracción de rayos X confirma que las aleaciones presentan únicamente fase martensita y/o austenita.

El análisis elemental muestra un buen acuerdo entre las composiciones nominal y determinada por espectroscopia de energía dispersada (EDS).

Capítulo 4

Estudio del efecto magnetocalórico en las aleaciones seleccionadas

La evaluación del efecto magnetocalórico presentado por las aleaciones se llevó a cabo utilizando calorimetría diferencial de barrido en presencia de campo magnético (DSC(H)) y medidas directas de cambio de temperatura adiabática para algunas aleaciones. En este capítulo se muestra en detalle las curvas de DSC(H), la respuesta de la temperatura, entalpía y entropía de transformación martensítica al campo magnético. Se presentan los valores de cambio de entropía magnética, la capacidad refrigerativa y cambio de temperatura adiabática asociada al efecto magnetocalórico de las aleaciones seleccionadas.

Como se ha mencionado previamente, durante la síntesis de aleaciones Heusler con transformación martensítica, los pequeños gradientes de concentración son inevitables. Con el objetivo de describir el material considerando los efectos del gradiente de composición y defectos generales se utilizaron masas grandes (comparadas con las típicamente utilizadas en magnetometría ~15 mg). Las masas utilizadas para determinar el cambio de entropía magnética empleando DSC(H) se presenta en la Tabla 4.1.

Aleación	Masa (g)
Ni₅₀Mn₃₅In₁₅	0.133
Ni₅₀Mn_{34.5}In_{15,5}	0.143
Ni₄₈Cu₂Mn₃₅In₁₅	0.177
Ni_{47.7}Cu_{2.3}Mn₃₅In₁₅	0.396
Ni_{47.5}Cu_{2.5}Mn₃₅In₁₅	0.141
Ni₅₀Mn₃₄Cr₂In₁₆	0.147
Ni₅₀Mn₃₄In₁₄Ga₂	0.244
Ni₅₀Mn₃₄In₁₃Ga₃	0.165

Tabla 4.1. Masas empleadas para las mediciones de DSC(H).

4.1 Sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-z}\text{Ga}_z$

La técnica de calorimetría diferencial de barrido aplicando campo magnético (DSC(H)) permite calcular el efecto magnetocalórico (MCE) utilizando una señal vinculada directamente al calor absorbido/liberado durante la transformación martensítica. El primer indicio de la presencia de MCE en aleaciones metamagnéticas se observa como un desplazamiento en las curvas de DSC con el campo magnético. La Figura 4.1 muestra las curvas de DSC(H) para la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14}\text{Ga}_2$ para diferentes campos magnéticos aplicados hasta 6 T.

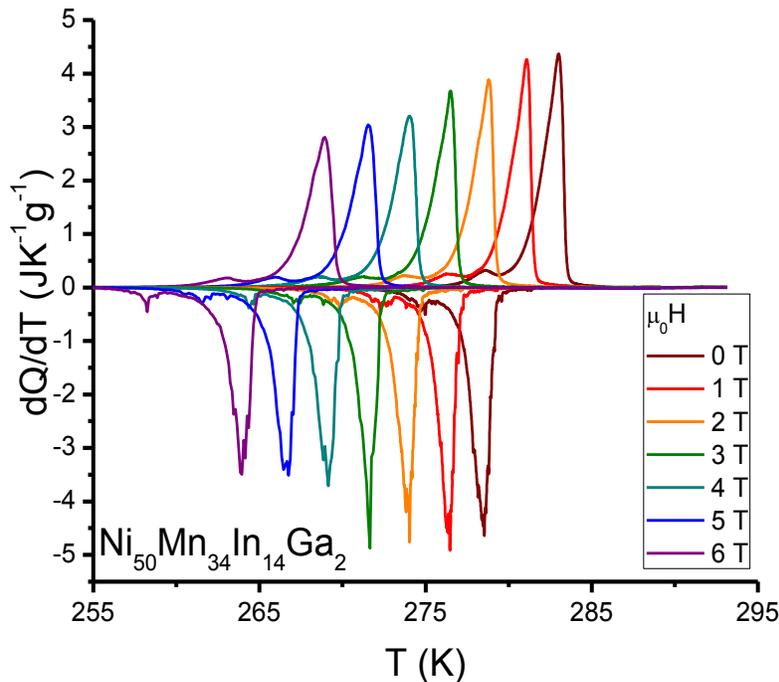


Figura 4.1. Curvas de calorimetría diferencial de barrido de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14}\text{Ga}_2$ a diferente campo magnético aplicado.

La disminución en las temperaturas de transformación martensítica es la huella digital de un efecto magnetocalórico inverso, que ocurre cuando la fase austenita tiene una magnetización mayor que la fase martensita. El área bajo la curva de DSC(H) vs T corresponde a la energía de transformación martensítica (entalpía) y al igual que la entropía de transformación decrecen al incrementar el campo magnético aplicado. Se ha encontrado que esto es consecuencia de la contribución positiva de la entropía magnética a la entropía total [92], [56], [93] y es común en todas las aleaciones de estudio. Las curvas análogas de DSC(H) para el resto de las aleaciones se presentan en el apartado de anexos. La velocidad de barrido en todos los casos corresponde a 0.6 Kmin^{-1} .

Utilizando curvas de calorimetría diferencial de barrido, la entalpía y la entropía de transformación para una transición de primer orden pueden ser determinadas por

$$\Delta H = \int_{T_0}^{T_F} \frac{dQ}{dT} dT; \quad \Delta S = \int_{T_0}^{T_F} \frac{1}{T} \frac{dQ}{dT} dT,$$

donde T_0 y T_F corresponden a la temperatura de inicio y final de la transición.

La dependencia de la entalpía y entropía de transformación en función de campo magnético aplicado se presenta en la Figura 4.2 para las aleaciones del sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-z}\text{Ga}_z$. La línea continua es sólo una guía para la vista que señala la tendencia general. Los colores rojo y azul representan los valores para calentamiento (*heating*) y enfriamiento (*cooling*), respectivamente.

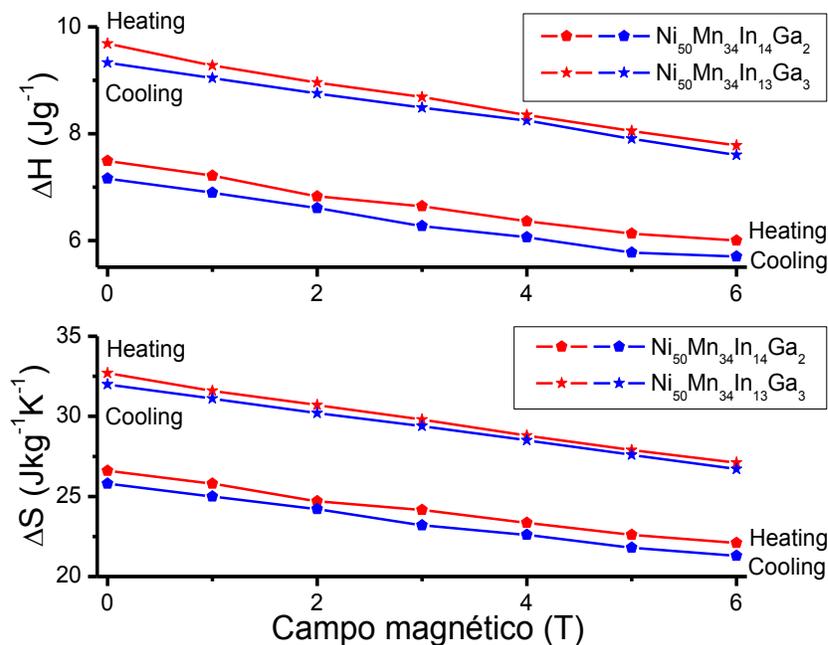


Figura 4.2. Dependencia de la entalpía y entropía de transformación con el campo magnético para $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14}\text{Ga}_2$ y $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$.

Como fue mencionado en el capítulo 1 a partir de la entropía de transformación la fracción transformada de fase está dada por

$$\chi(T) = \frac{1}{\Delta S_f} [S(T, H) - S(T_0, H)].$$

La dependencia de la fracción transformada durante el calentamiento en función de la temperatura y campo magnético aplicado para $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14}\text{Ga}_2$ se muestra en la Figura 4.3. A partir de este gráfico se pueden determinar las temperatura de inicio y final de la transición que corresponden a 5 y 95% (líneas punteadas).

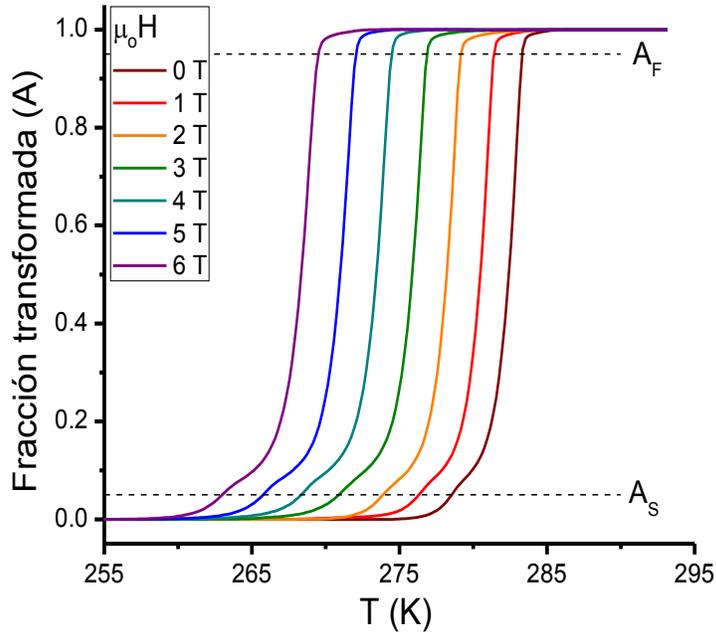


Figura 4.3. Fracción transformada en función de la temperatura y el campo magnético durante la transformación martensítica inversa de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14}\text{Ga}_2$.

Para mostrar el efecto en la temperatura de transformación debido al campo magnético se emplea la temperatura en que la transición está a la mitad ($T_{0.5}$) en ambos sentidos de la transformación martensítica. Los resultados para el sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-z}\text{Ga}_z$ son mostrados en la Figura 4.4.

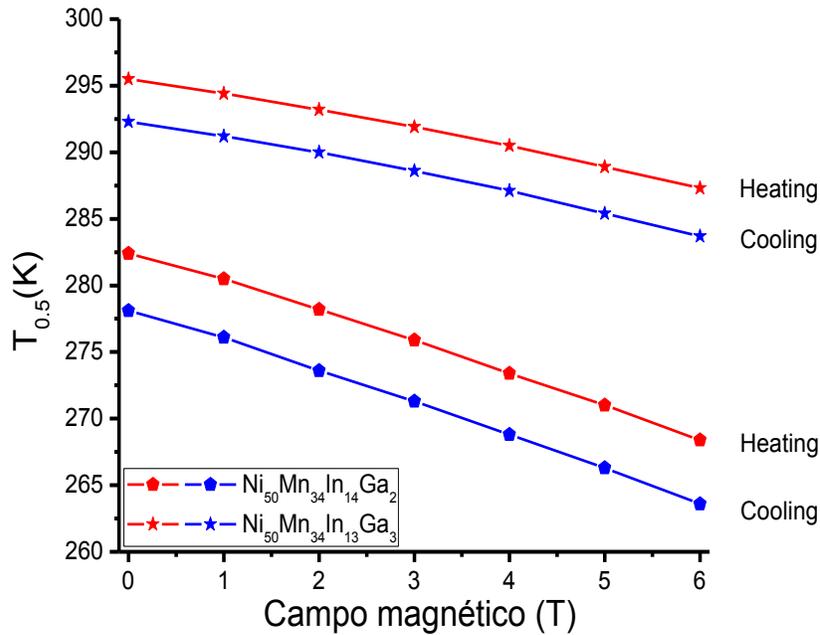


Figura 4.4. Dependencia de la temperatura de transición media de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14}\text{Ga}_2$ y $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$ con el campo magnético.

El cambio de entropía que ocurre durante la transformación de primer orden es la etapa final para determinar la variación de entropía magnética isotérmica. Esta curva se obtiene relacionando la fracción transformada y la entropía de transformación obtenida por DSC(H). El cambio de entropía relacionado con la transformación martensítica inversa (*IMT o heating*) en la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14}\text{Ga}_2$ es presentado en la Figura 4.5. La flecha negra corresponde a la variación de entropía magnética que ocurre a 275 K y 4 T.

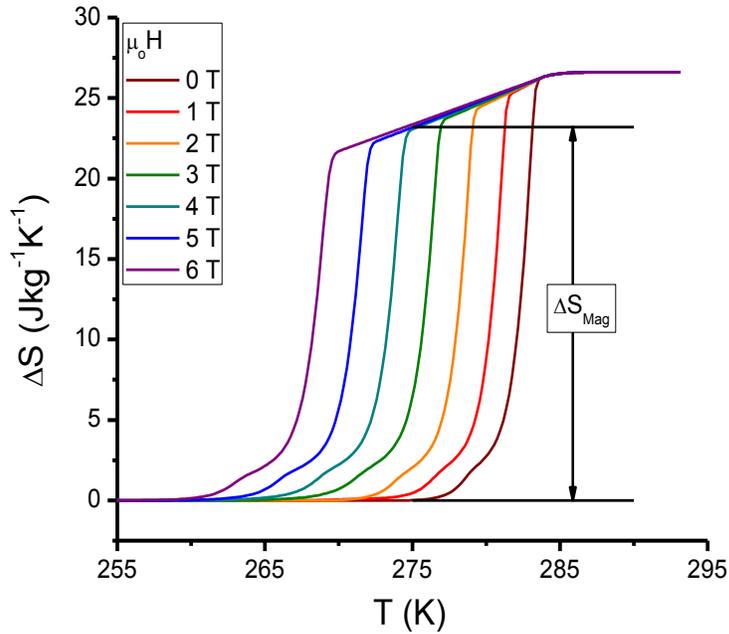


Figura 4.5. Dependencia del cambio de entropía con la temperatura durante la transformación martensítica inversa de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14}\text{Ga}_2$.

A partir del gráfico anterior la variación de entropía magnética se determina con

$$\Delta S_M \Big|_{H=0 \rightarrow H=H'} = \Delta S_i(T) \Big|_H - \Delta S_i(T) \Big|_{H=0}.$$

El procedimiento es invariable del sentido en que ocurre la transformación martensítica y las curvas obtenidas reciben el mismo tratamiento. Por este motivo en el resto del capítulo únicamente serán mostradas la dependencia de la entalpía, entropía y $T_{0.5}$ con el campo magnético por sistema de estudio e individualmente las curvas de variación de entropía magnética. Las curvas de fracción transformada y cambio de entropía durante la transformación martensítica son el procedimiento típico y por tanto sólo se presentan para este caso.

Las curvas de variación de entropía magnética que presentan las aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14}\text{Ga}_2$ y $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$ se muestran en las Figuras 4.6 y 4.7. Las curvas con valores positivos de cambio de entropía corresponden a la

transformación martensítica inversa (*heating*) y aquellas con valores negativos de cambio de entropía son las obtenidas en el sentido directo de la transformación (*cooling*). Sin embargo se debe hacer hincapié que en ambos casos el valor del cambio de entropía magnética tiene signo positivo y el gráfico es únicamente para representar ambos sentidos.

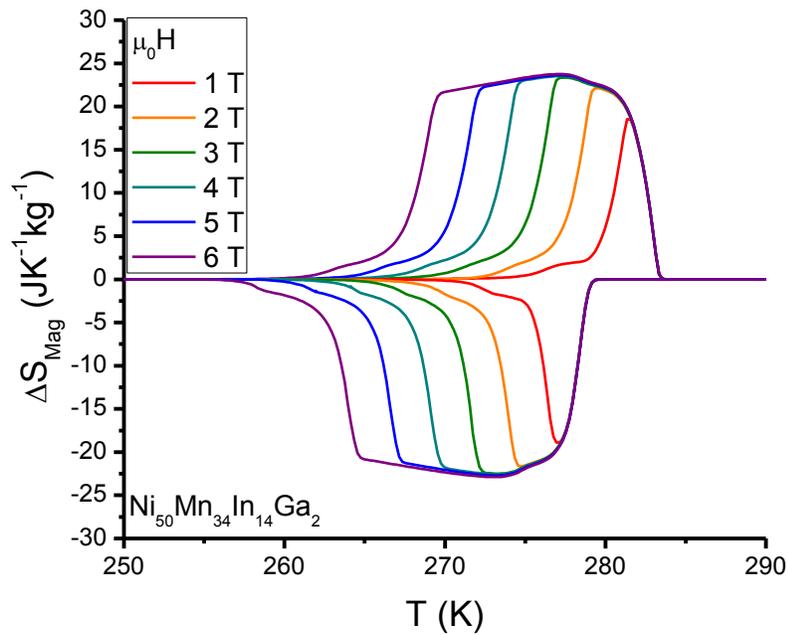


Figura 4.6. Variación de entropía magnética de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14}\text{Ga}_2$.

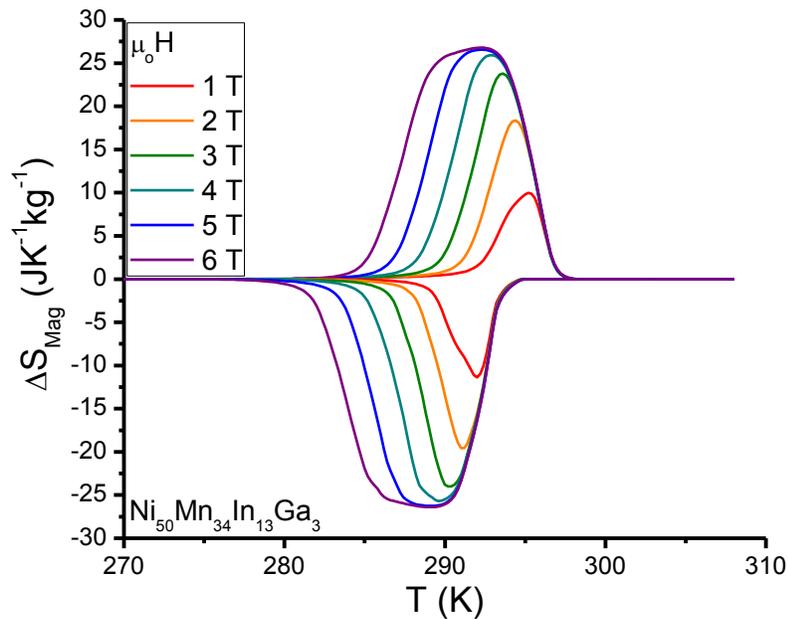


Figura 4.7. Variación de entropía magnética de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$.

La reversibilidad del efecto magnetocalórico tiene importancia para su potencial aplicación. Por definición la variación de entropía magnética isotérmica reversible es aquella que para dada temperatura tiene un valor reproducible durante ciclos de magnetización-desmagnetización. En la determinación del valor e intervalo de reversibilidad se emplea la Figura 4.8.

Durante de la IMT el intervalo entre el *calentamiento* para $H \neq 0$ y $H=0$ siempre tiene un valor de ΔS_{Mag} pero la respuesta ocurre de forma irreversible para $T \geq A_F^{H \neq 0} > M_S^0$ y $T \geq A_S^{H \neq 0} > M_F^0$ pues la fase austenita inducida por el campo magnético es termodinámicamente estable en esas condiciones de T , $\mu_0 H$ y P . De igual forma en la DMT ΔS_{Mag} es irreversible para toda $T < A_S^{H \neq 0}$. Obteniendo los máximos reversibles para la condición $A_F^{H \neq 0} < M_F^0$. Gráficamente el intervalo reversible de ΔS_{Mag} es la zona sombreada en verde. Así se puede concluir que la reversibilidad del efecto magnetocalórico y $dT_M/d\mu_0 H$ están estrechamente relacionadas.

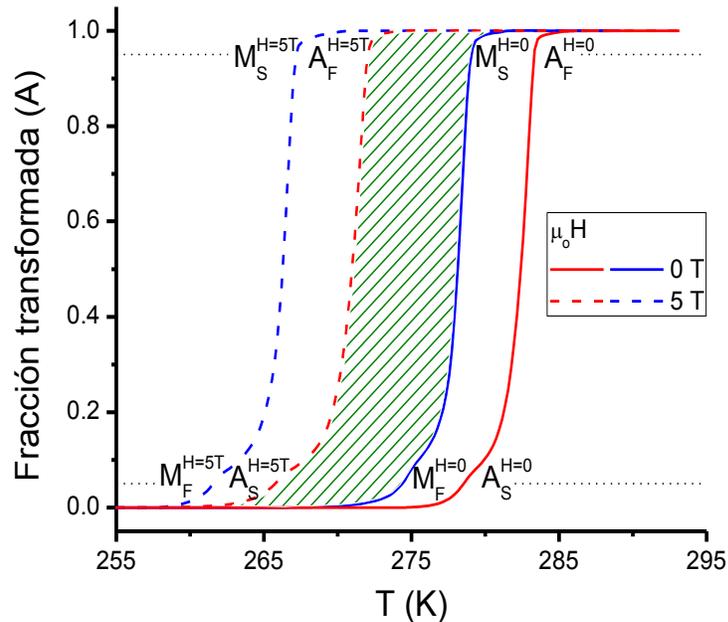


Figura 4.8. Relación de la fracción transformada/inducida con la reversibilidad del efecto magnetocalórico en función del campo magnético y la temperatura. El área sombreada representa el intervalo donde ΔS_{Mag} presenta reversibilidad.

El cálculo de ΔS_{Mag}^{Rev} se hace de manera análoga a ΔS_{Mag} utilizando la Figura 4.9 únicamente tomando en cuenta los límites de temperatura en la expresión

$$\Delta S_{Mag}^{Rev} = \Delta S_i(T) \Big|_{H'}^{Heating} - \Delta S_i(T) \Big|_0^{Cooling}$$

Físicamente los valores negativos de ΔS_{Mag} que se obtienen para $T \geq A_F^{H \neq 0} > M_S^0$ y $T \geq A_S^{H \neq 0} > M_F^0$ no representan efecto magnetocalórico convencional como sugiere el signo, y únicamente se podría interpretar como una medida del grado de irreversibilidad.

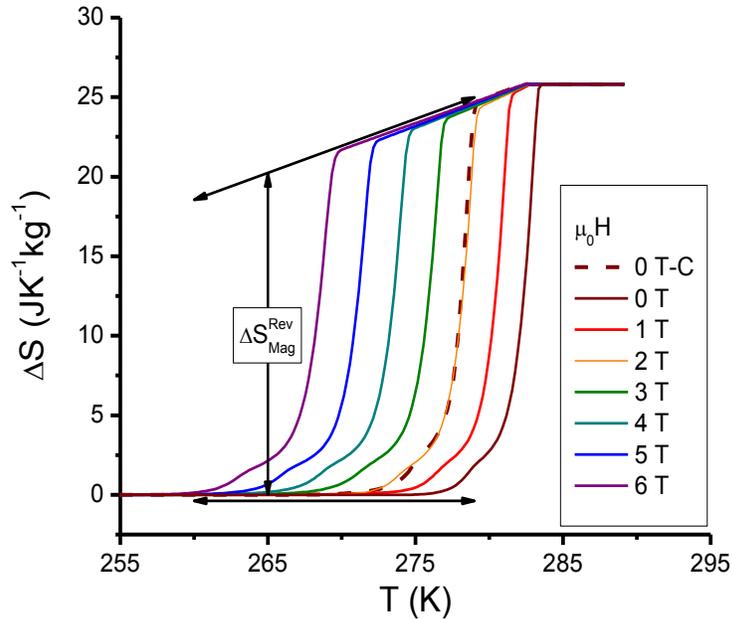


Figura 4.9. Determinación del cambio de entropía magnética reversible para la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14}\text{Ga}_2$.

El resultado de $\Delta S_{\text{Mag}}^{\text{Rev}}$ debe ser constante para los ciclos 2 al enésimo, independiente del sentido en que se alcanzó la temperatura y simétrico durante la magnetización ($+\Delta S_{\text{Mag}}$) y la desmagnetización ($-\Delta S_{\text{Mag}}$). Esta aseveración ha sido comprobada en otros trabajos [56], [94] y [51]. Incluida una publicación que deriva de este proyecto de tesis y que será discutida en el Capítulo 6.

En el caso de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14}\text{Ga}_2$ (Figura 4.9) se presenta la coincidencia en la entropía durante la transformación martensítica entre el sentido de *cooling* sin campo y *heating* para 2 T. Esto se interpreta como el límite de irreversibilidad y significa que para $\mu_0 H > 2$ T la aleación presenta reversibilidad. El desarrollo de una aleación óptima para refrigeración magnética basada en la transición de primer orden involucra entonces:

- i) Alta entropía de transformación (relacionada con el reservorio de calor que se puede intercambiar)
- ii) Valores de histéresis bajos (inconveniente intrínseco a la transición de primer orden)
- iii) Una alta sensibilidad al campo magnético ($dT_M/d\mu_0 H$), pues está limita el desplazamiento de las temperaturas de transformación.

Los últimos dos parámetros tienen el efecto más importante en la reversibilidad del efecto magnetocalórico. Si bien no se tienen modelos que predigan confiablemente la transformación martensítica y sus características (temperaturas de transformación, histéresis, estructura cristalina, etc.) sí hay antecedentes que

apuntan en la dirección de que la relación $dT_M/d\mu_0H$ crece con la diferencia entre las temperaturas de transformación y de Curie de la fase austenita [56], [95], [91] y [96].

Las Figuras 4.10 y 4.11 presentan la variación de entropía magnética reversible para las aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14}\text{Ga}_2$ y $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$ respectivamente. La comparación y análisis de los resultados será presentada al final del capítulo.

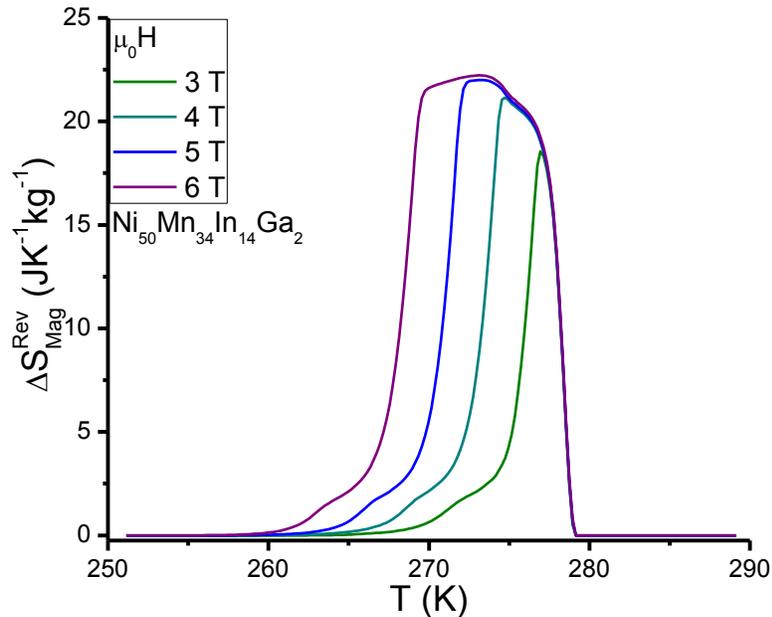


Figura 4.10. Cambio de entropía magnética reversible en aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14}\text{Ga}_2$.

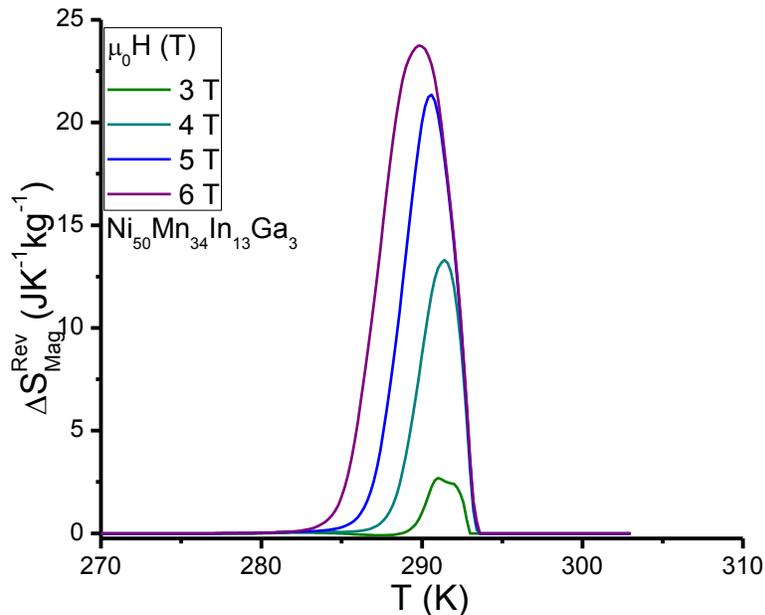


Figura 4.11. Cambio de entropía magnética reversible en aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$.

Un factor importante en la evaluación del efecto magnetocalórico para la aplicación en refrigeración magnética es la capacidad refrigerativa o *relative cooling power* (RCP). La RCP está relacionada con la cantidad de calor que puede ser intercambiada por la muestra y sus alrededores en cada ciclo de refrigeración. Existen tres criterios principales para su evaluación i) el área total bajo la curva de $\Delta S_{\text{Mag}}(T)$, ii) el área bajo la curva de $\Delta S_{\text{Mag}}(T)$ en el intervalo de T definido por el FWHM (*full width half maximum*) y iii) el área máxima del rectángulo inscrito en la curva $\Delta S_{\text{Mag}}(T)$ (Wood and Potter). Un cuarto criterio sería la RCP_{REV} que corresponde al área de la curva $\Delta S_{\text{Mag}}^{\text{REV}}(T)$ donde las irreversibilidades ya han sido sustraídas. El término RCP_{REV} es equivalente a la RC_{eff} .

En la Figura 4.12 se muestra de forma esquemática los criterios utilizados para reportar la capacidad refrigerativa en este estudio. Los valores de capacidad refrigerativa corresponden a la respuesta magnetocalórica a 5 T de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14}\text{Ga}_2$. La dependencia de la RCP con el campo magnético en las aleaciones de estudio será discutida al final del capítulo.

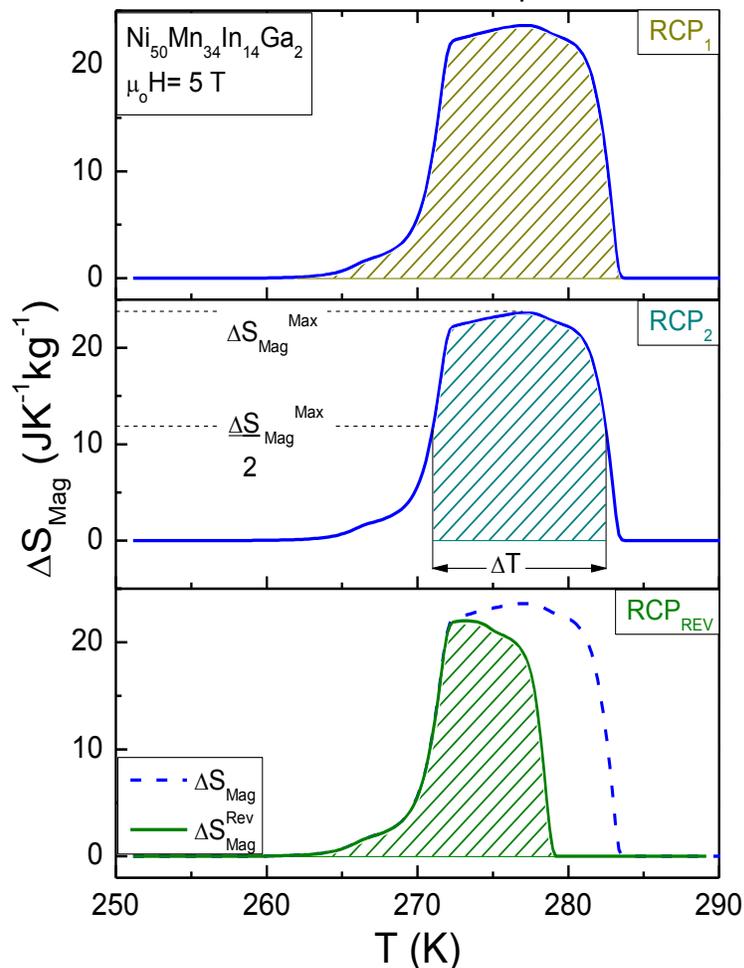


Figura 4.12. Esquema de los criterios de cálculo de la capacidad refrigerativa: RCP_1 , RCP_2 y RCP_{REV} .

4.2 Sistema Ni₅₀Mn_{50-w}In_w

Las gráficas presentan el efecto del campo magnético en las temperaturas de transformación (Figura 4.13), entalpía y entropía de transformación (Figura 4.14) en las aleaciones Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ y Ni₅₀Mn_{34.5}In_{15.5}.

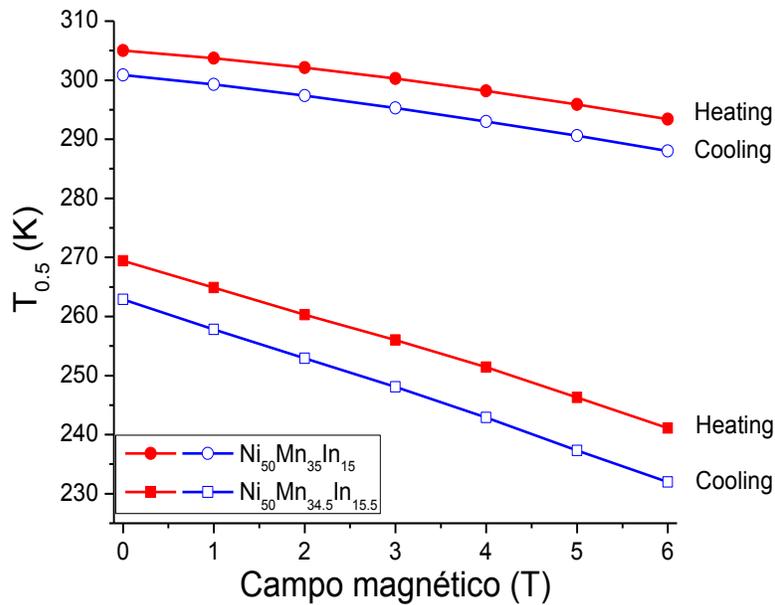


Figura 4.13. Dependencia de la temperatura de transición media de Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ y Ni₅₀Mn_{34.5}In_{15.5} con el campo magnético. Las figuras huecas corresponden a DMT.

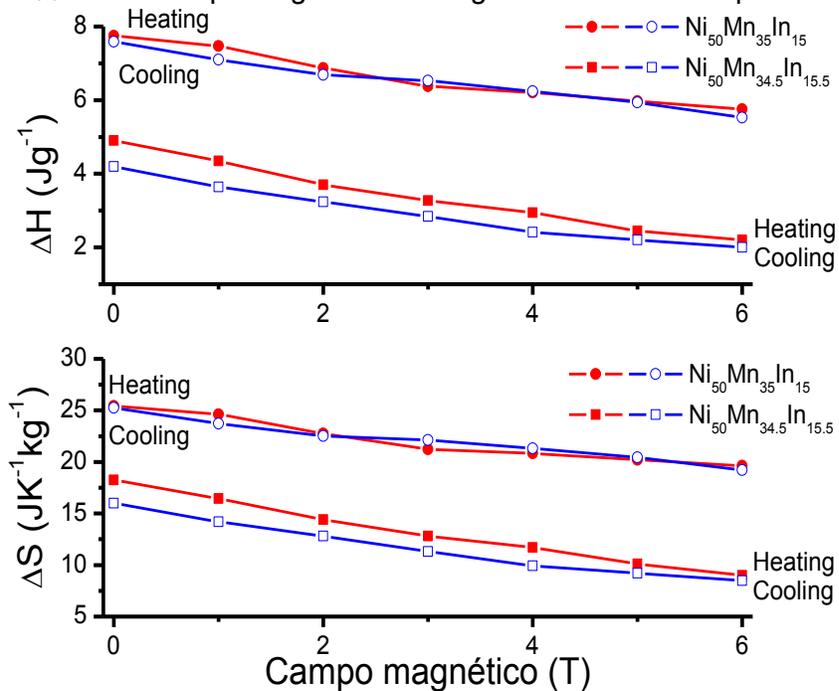


Figura 4.14. Dependencia de la entalpía y entropía de transformación con el campo magnético para Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ y Ni₅₀Mn_{34.5}In_{15.5}. Las figuras huecas corresponden a la transformación martensítica directa.

Las curvas de cambio de entropía magnética para las aleaciones del sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-w}\text{In}_w$ se muestran en las Figuras 4.15 y 4.16. Las curvas punteadas representan la variación de entropía magnética reversible en las aleaciones para el campo correspondiente. Nótese que $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$ muestra respuesta por un intervalo más amplio por ello el gráfico correspondiente de difiere en la escala.

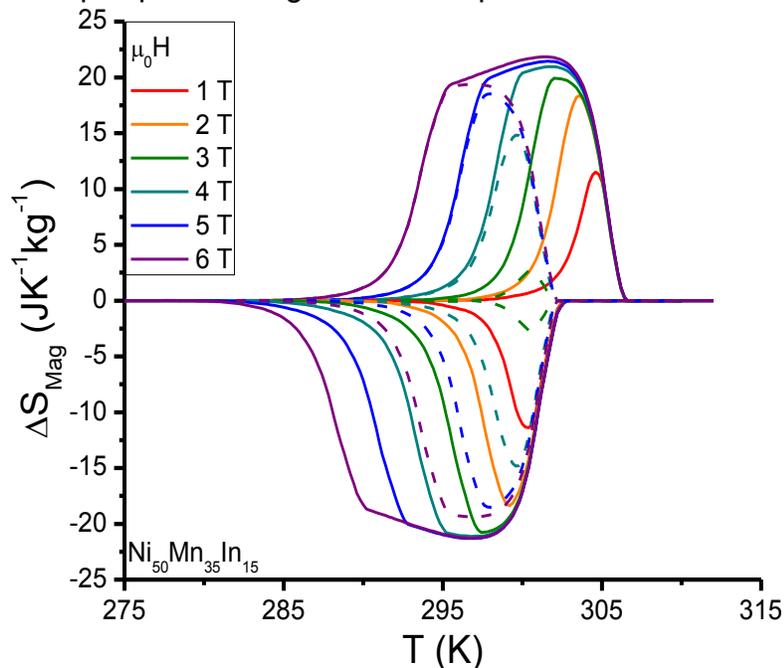


Figura 4.15. Variación de entropía magnética de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$. Las líneas punteadas corresponden a la variación de entropía magnética reversible.

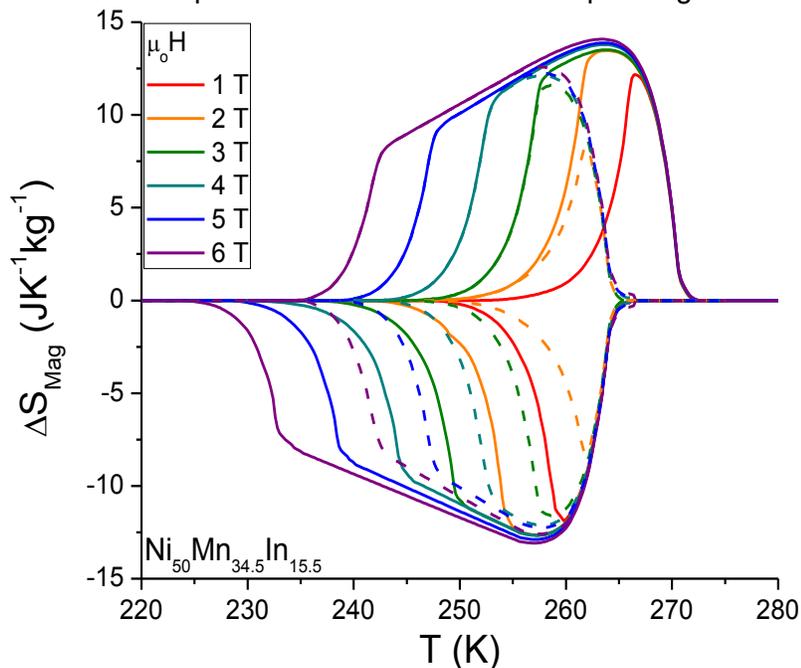


Figura 4.16. Variación de entropía magnética de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$. Las líneas punteadas corresponden a la variación de entropía magnética reversible.

4.3 Sistema $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$

Las Figura 4.17 y 4.18 presentan el efecto del campo magnético en temperatura, entalpía y entropía de transformación en aleaciones del sistema $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$.

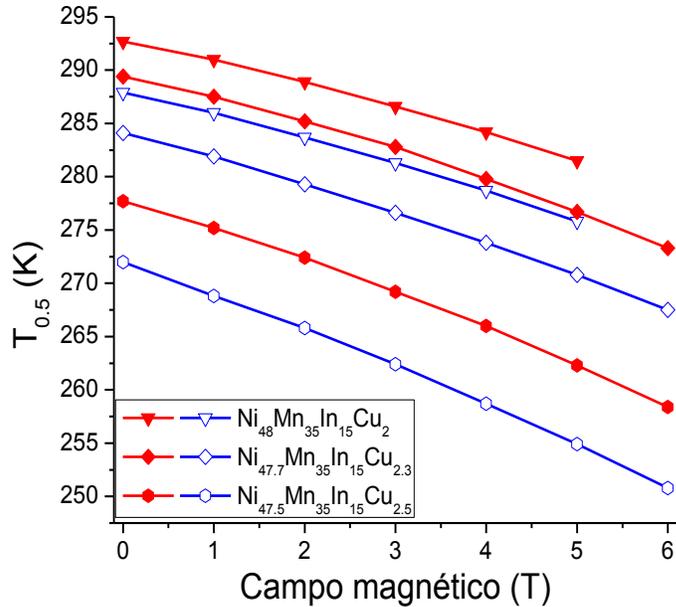


Figura 4.17. Dependencia de la temperatura de transición media de $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_2$, $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.3}$ y $\text{Ni}_{47.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.5}$ con el campo magnético. Las figuras huecas corresponden a la transformación martensítica directa.

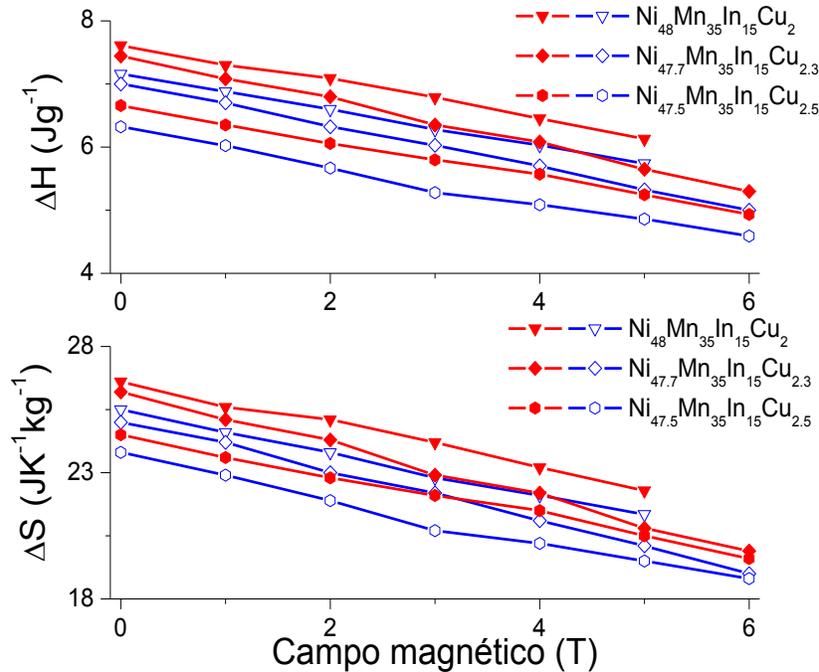


Figura 4.18. Dependencia de la entalpía y entropía de transformación con el campo magnético para $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_2$, $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.3}$ y $\text{Ni}_{47.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.5}$. Las figuras huecas corresponden a la transformación martensítica directa.

Las curvas de cambio de entropía magnética obtenidas por método semidirecto (DSC(H)) para las aleaciones del sistema $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ se muestran en las Figuras 4.19, 4.20 y 4.21. Las curvas punteadas representan la variación de entropía magnética reversible para el campo correspondiente. Estos resultados son congruentes con los obtenidos por relación de Maxwell (Ver capítulo 6).

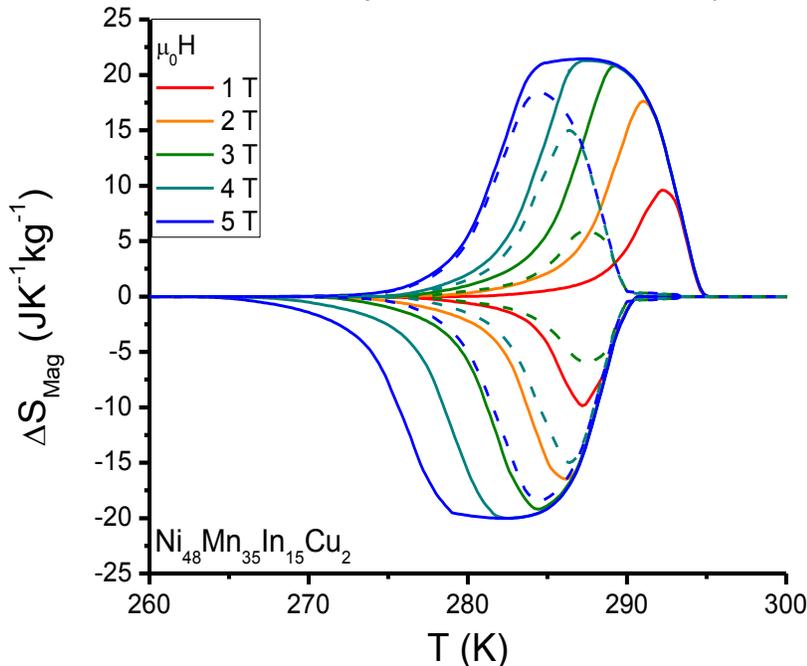


Figura 4.19. Variación de entropía magnética de la aleación $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_2$. Las líneas punteadas corresponden a la variación de entropía magnética reversible.

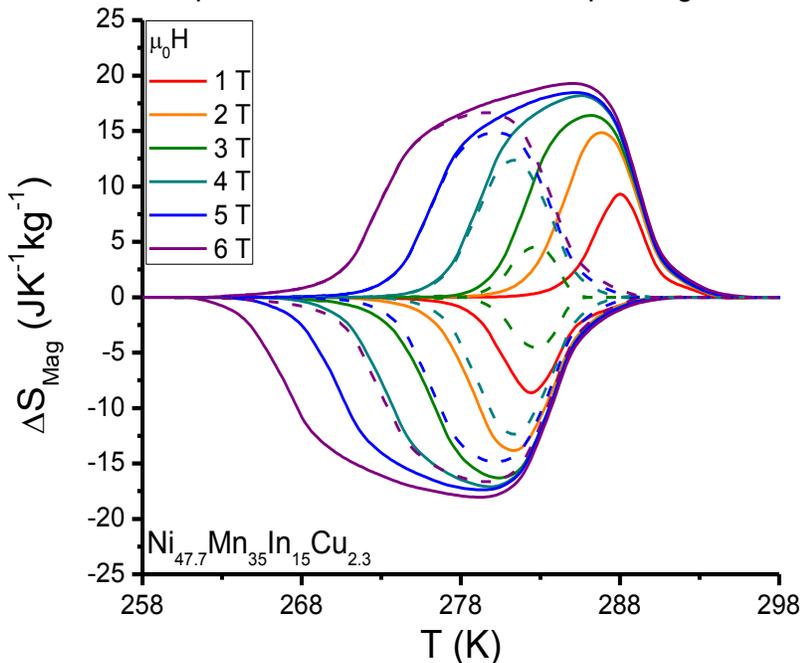


Figura 4.20. Variación de entropía magnética de la aleación $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.3}$. Las líneas punteadas corresponden a ΔS_{Mag} reversible.

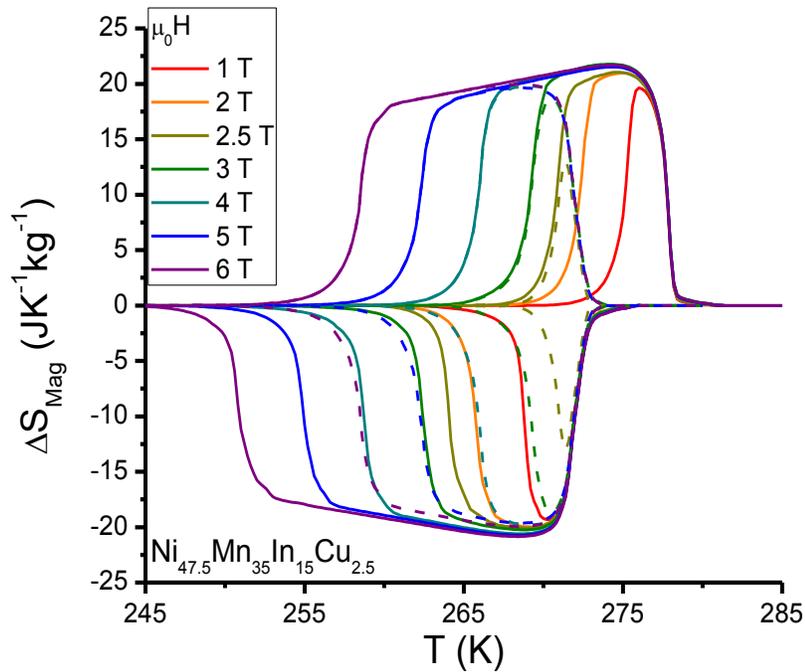


Figura 4.21. Variación de entropía magnética de la aleación $\text{Ni}_{47.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.5}$. Las líneas punteadas corresponden a ΔS_{Mag} reversible.

4.4 Sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34-y}\text{Cr}_y\text{In}_{16}$

Las Figuras 4.22 y 4.23 presentan el efecto del campo magnético en las temperaturas, entalpía y entropía de transformación de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$.

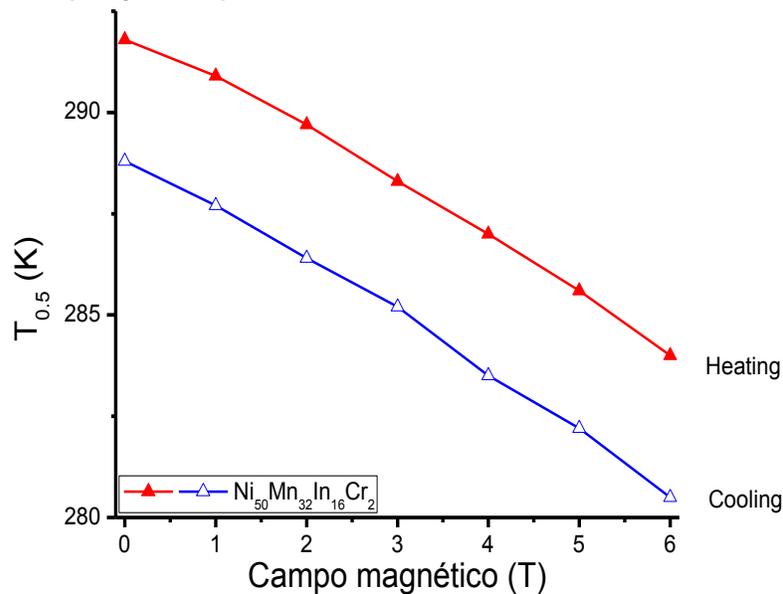


Figura 4.22. Dependencia de la temperatura de transición media de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$ con el campo magnético. Las figuras huecas corresponden a la transformación martensítica directa.

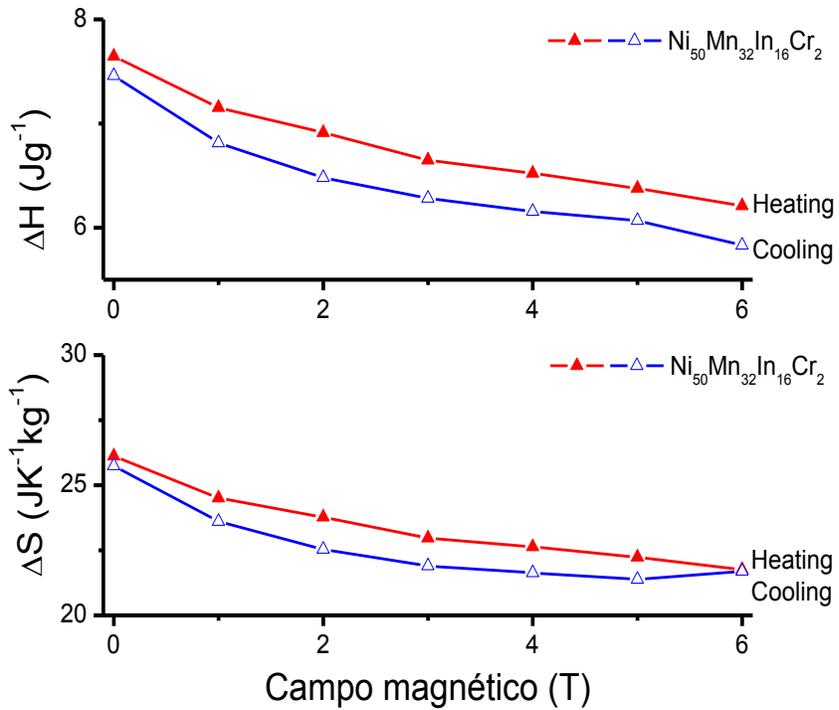


Figura 4.23. Dependencia de la entalpia y entropía de trasformación con el campo magnético para $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$. Las figuras huecas corresponden a la transformación martensítica directa.

Las curvas de cambio de entropía magnética para la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$ se muestran en la Figura 4.24.

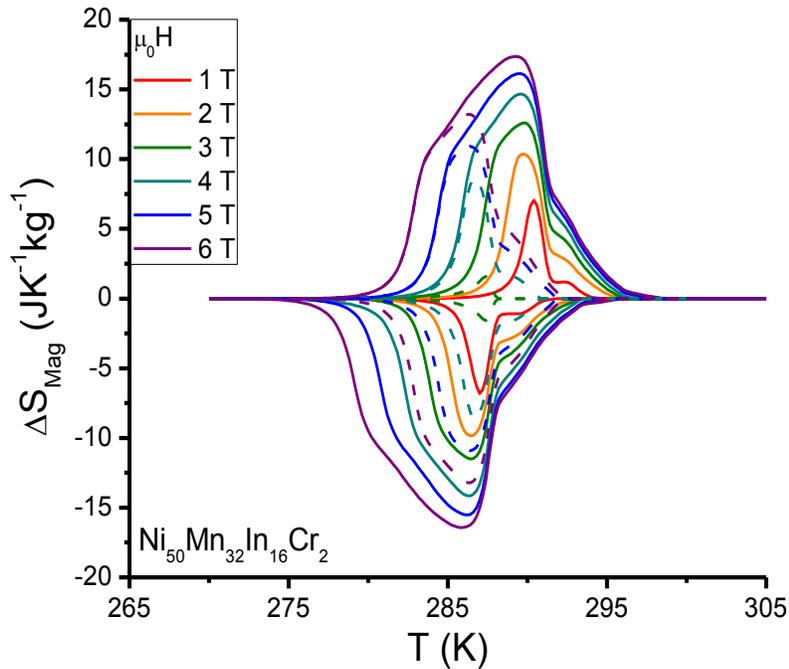


Figura 4.24. Variación de entropía magnética de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$. Las líneas punteadas corresponden a la variación de entropía magnética reversible.

4.5 Cambio de temperatura adiabático

Las mediciones directas del efecto magnetocalórico son poco comunes en la literatura ya que lograr las condiciones apropiadas complica el proceso de adquisición. Existen dos tipos de mediciones directas

- i) Cambio isotérmico de entropía
- ii) Cambio adiabático de temperatura

Para complementar los resultados obtenidos por el método semidirecto se midió cambio de temperatura adiabático en algunas de las aleaciones pasando de cero a un valor de campo magnético determinado.

Las mediciones de cambio de temperatura adiabático son un resultado compartido con el M. C. Javier López García quien utilizó los datos en el documento intitulado “*Martensitic transformation behavior under magnetic field and magnetocaloric effect in metamagnetic shape memory alloys*”, bajo la supervisión del Dr. Pablo Álvarez Alonso y la dirección del Prof. Volodymyr Chernenko [97]. En el artículo “*Simple set-up for adiabatic measurements of magnetocaloric effect*” se reporta el diseño del equipo con que se realizaron la mediciones y las medidas de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ (Figura 4.25) [85].

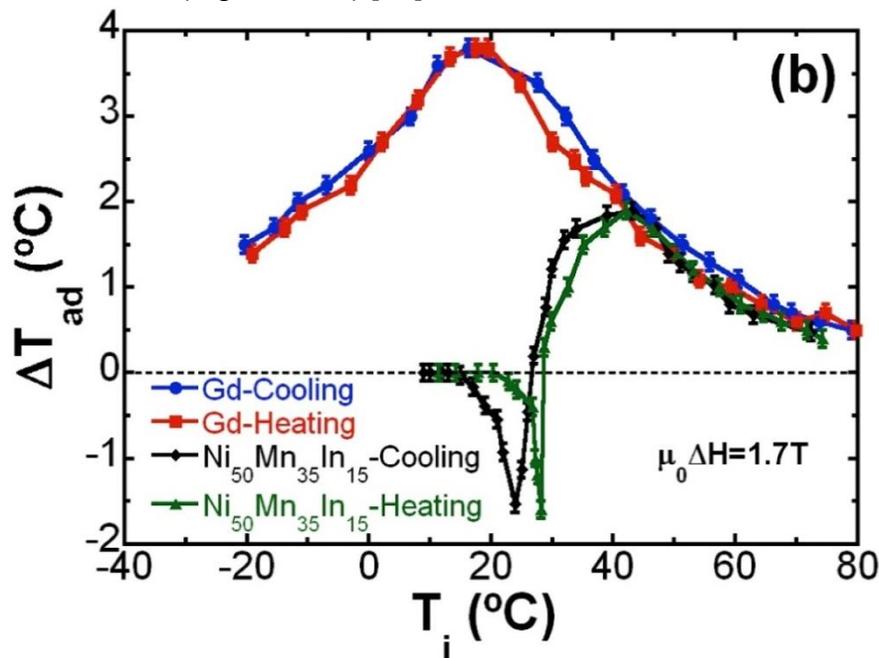


Figura 4.25. Cambio de temperatura adiabática en $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ y gadolinio en respuesta a aplicar 1.7 T Ref. [85]. Las curvas rojo y azul (MCE convencional) corresponden a mediciones en Gd para calentamiento y enfriamiento, respectivamente. Los datos obtenidos para $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ corresponden a la curva en color negro y verde para enfriamiento y calentamiento, respectivamente.

Los resultados de cambio de temperatura adiabática para las aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$ y $\text{Ni}_{47.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.5}$ se presentan en las figuras 4.26 y 4.27, respectivamente. En el recuadro del gráfico se especifica el sentido de medición y la variación de campo utilizada para cada curva. Ya que la técnica permite medir tanto el efecto magnetocalórico inverso ($-\Delta T_{ad}$) debido a la transformación martensítica como el convencional ($+\Delta T_{ad}$) debido a la transición de ferro- a paramagnético en la austenita las curvas señalan la temperatura de transición de primer (T_M) y segundo (T_C) orden.

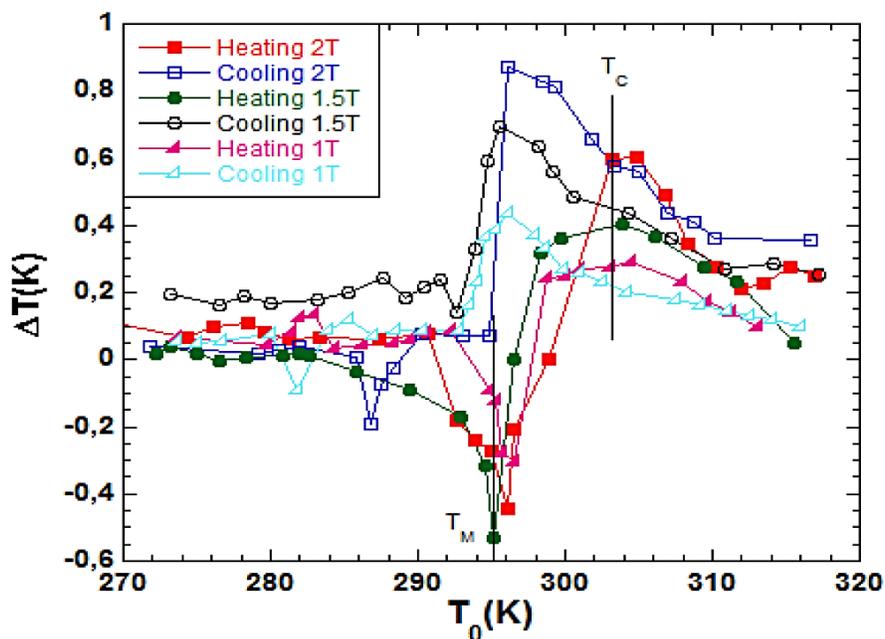


Figura 4.26. Cambio de temperatura adiabática en $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$ Ref. [97].

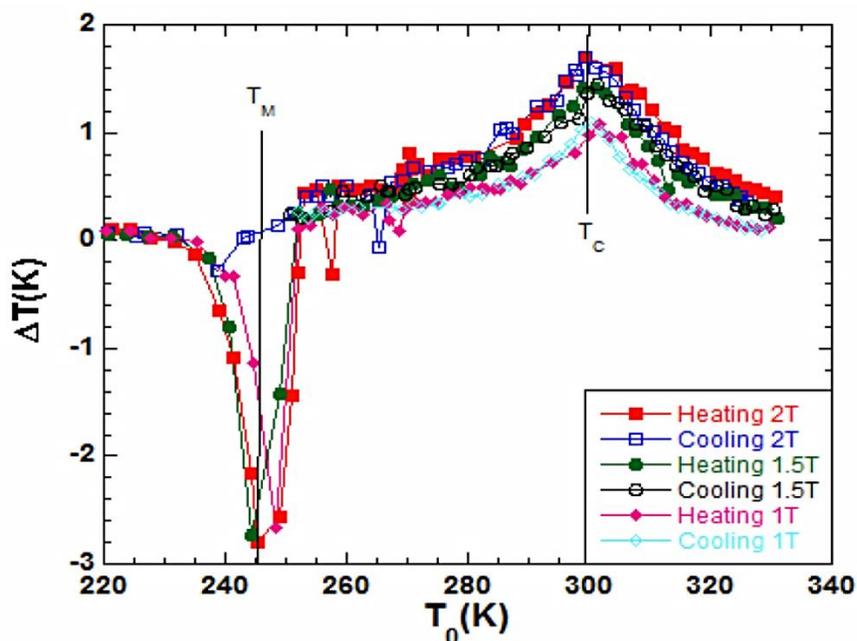


Figura 4.27. Cambio de temperatura adiabática en $\text{Ni}_{47.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.5}$ Ref. [97].

4.6 Discusión

La evaluación del efecto magnetocalórico en las aleaciones de estudio se concentra en 4 aspectos. El efecto del campo magnético aplicado en el i) valor máximo de variación de entropía magnética, ii) histéresis en la aleación, iii) sensibilidad de las temperaturas de transformación y iv) capacidad refrigerativa.

Los valores máximos de cambio de entropía magnética en función del campo magnético aplicado para las aleaciones de estudio se muestran en la Figura 4.28. Las curvas de la izquierda corresponden al sentido de inverso de la transformación martensítica (*heating*) y el sentido directo se presenta en las curvas de la derecha.

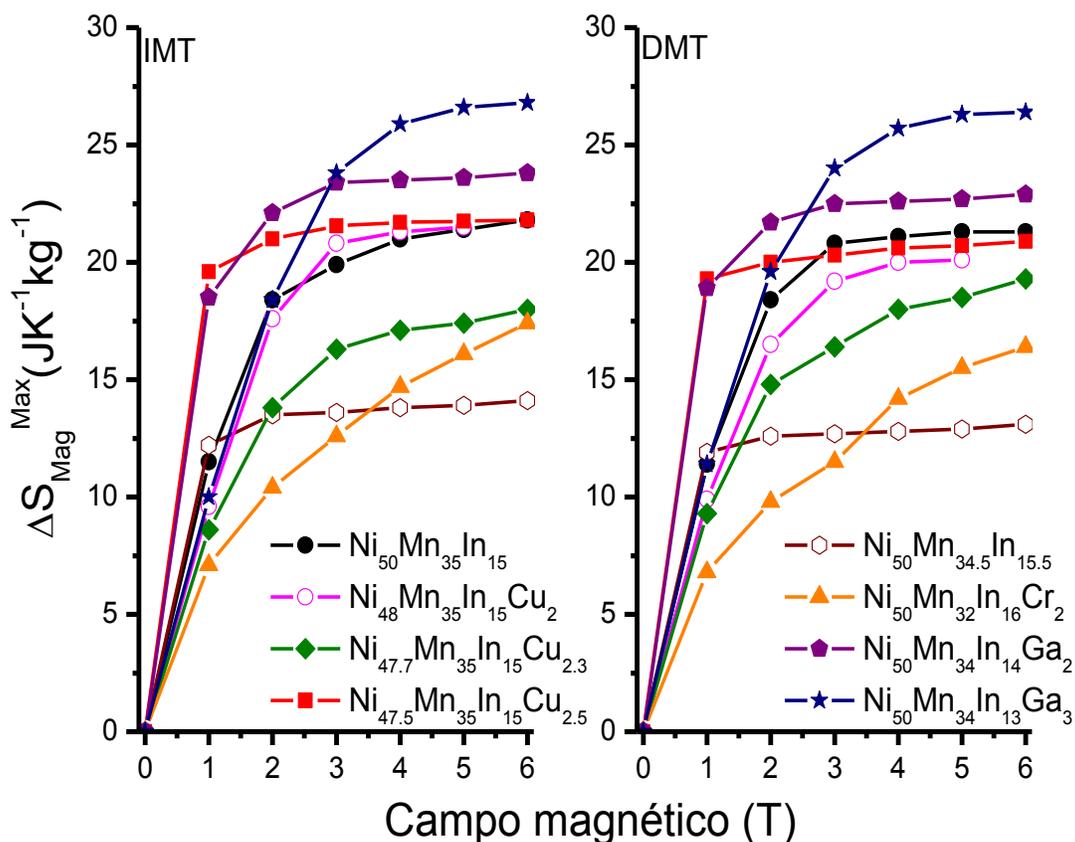


Figura 4.28. Dependencia entre máximo cambio de entropía magnético y el campo.

El valor máximo del cambio de entropía magnético depende principalmente del cambio de entropía de transición (ΔS_{Tr}), considerado el límite teórico, y de la sensibilidad de las temperaturas de transformación al campo magnético ($dT_M/d\mu_0 H$). En la práctica, los gradientes de composición, esfuerzo residual y otros defectos que contribuyan a ensanchar las curvas de transformación martensítica afectan la forma y valores máximos de las curvas. Un ejemplo de esto es el resultado obtenido para la aleación $Ni_{50}Mn_{32}In_{16}Cr_2$ donde ΔS_{Mag} es notablemente menor al máximo teórico ΔS_{Tr} .

La Tabla 4.2 presenta los valores de histéresis (ΔH_{yst}), temperatura de transformación martensítica (T_M), temperatura de Curie (T_C), la diferencia entre las dos previas, la sensibilidad de las temperaturas de transformación al campo magnético y la entropía de transformación ΔS_{Tr} .

Aleación	$\Delta H_{yst} _{OT}$	$T_M _{OT}$	T_C	$T_C - T_M$	$\frac{dT_M}{d\mu_0 H}$	$\Delta S_{Tr} _{OT}$
	K				KT ⁻¹	JK ⁻¹ kg ⁻¹
Ni₅₀Mn₃₅In₁₅	4.1	304	310.6*	6.6	2.1	25.3
Ni₅₀Mn_{34.5}In_{15.5}	6.5	269	311	42	4.9	17.1
Ni₄₈Mn₃₅In₁₅Cu₂	4.8	292	306.6*	14.6	2.3	25.6
Ni_{47.7}Mn₃₅In₁₅Cu_{2.3}	5.3	285	305.5*	20.5	2.7	25.1
Ni_{47.5}Mn₃₅In₁₅Cu_{2.5}	5.7	276	304.4*	28.4	3.4	23.7
Ni₅₀Mn₃₄In₁₆Cr₂	3.0	297	301	4	1.4	25.9
Ni₅₀Mn₃₄In₁₄Ga₂	4.3	281	302	22	2.4	26.2
Ni₅₀Mn₃₄In₁₃Ga₃	3.2	296	299	3	1.4	32.4

Tabla 4.2. Valores característicos de las aleaciones de estudio.

*Valores obtenidos por magnetometría.

En el caso de curvas de DSC(H) prácticamente simétricas y anchos típicos de transformación (~6 K), lo cual es el caso de la mayoría de las aleaciones de este estudio, la interpretación puede hacerse con base en (ΔS_{Tr}) y ($dT_M/d\mu_0 H$). La interpretación tiene dos enfoques, i) obtención de efecto magnetocalórico gigante y ii) valor máximo del cambio de entropía magnético.

Se considera que un material exhibe efecto magnetocalórico gigante (GMCE) cuando la variación de entropía magnética es igual o mayor a 20 JK⁻¹kg⁻¹. Con este criterio las aleaciones Ni₅₀Mn₃₅In₁₅, Ni₄₈Mn₃₅In₁₅Cu₂, Ni_{47.5}Mn₃₅In₁₅Cu_{2.5}, Ni₅₀Mn₃₄In₁₄Ga₂ y Ni₅₀Mn₃₄In₁₃Ga₃ presentan GMCE. Los valores más altos de ΔS_{Tr} se corresponden con los de T_M por tanto cabría esperar que el valor máximo de cambio de entropía magnética lo tenga Ni₅₀Mn₃₄In₁₃Ga₃ y el mínimo Ni₅₀Mn_{34.5}In_{15.5} tal como se reporta. Sin embargo el máximo teórico (ΔS_{Tr}) no es suficiente para predecir los valores. Un valor alto de $dT_M/d\mu_0 H$ permite inducir la austenita por acción del campo a temperaturas por debajo de A_s , esto a su vez permite alcanzar el máximo ΔS_{Mag} de cada aleación a menor campo magnético. Así se explica el comportamiento de Ni₅₀Mn_{34.5}In_{15.5} ($dT_M/d\mu_0 H = 4.9$ KT⁻¹) que

prácticamente toma un valor constante de ΔS_{Mag} a partir de 1 T en contraste con $Ni_{50}Mn_{34}In_{13}Ga_3$ ($dT_M/d\mu_0H = 1.4 \text{ KT}^{-1}$) que logra “saturar” a partir de 5 T.

La importancia de lograr la saturación en el máximo de ΔS_{Mag} para un intervalo mayor de temperatura (relacionado con el campo magnético) tiene el objetivo de buscar una zona “plateau” o meseta que maximice la capacidad refrigerativa en el ciclo de refrigeración. La “distancia” entre las temperatura de Curie y de transformación martensítica influencia el valor de $dT_M/d\mu_0H$ [56], [95], [91] y [96]. Esta aseveración se sustenta en los resultados mostrados para T_C-T_M en la tabla 2. Así pues, los valores máximos de ΔS_{Mag} a bajo campo serán obtenidos para las aleaciones que tengan mayor $dT_M/d\mu_0H$ y estarán limitados por ΔS_{Tr} . Como es el caso de las aleaciones $Ni_{47.5}Mn_{35}In_{15}Cu_{2.5}$ y $Ni_{50}Mn_{34}In_{14}Ga_2$ presentan GMCE a partir de 2 T y $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ que alcanza la saturación a 1 T pero está limitado a $17 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$.

Dado que la refrigeración es un proceso cíclico los valores de mayor relevancia en la valoración del efecto magnetocalórico son los reversibles. Como se presentó durante este capítulo, el intervalo de temperatura donde la variación de entropía magnética es reversible depende de la histéresis a campo cero (ΔH_{yst}) y la sensibilidad de las temperaturas de transformación al campo magnético. El límite de irreversibilidad se puede expresar como el campo magnético n que cumple;

$$\Delta H_{yst} \cong n \frac{dT_M}{d\mu_0H}$$

Entonces para todo $\mu_0H > n$ se tendrán valores de reversibles del efecto magnetocalórico. El máximo de cambio de entropía magnética reversible para las aleaciones de estudio en función del campo se presenta en la Figura 4.29.

La reversibilidad en el efecto magnetocalórico se da por i) alto $dT_M/d\mu_0H$ o ii) baja ΔH_{yst} como es el caso de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ y $Ni_{50}Mn_{34}In_{13}Ga_3$, respectivamente. La discusión de los valores máximos de cambio de entropía magnética se hace con los obtenidos a 2 y 5 T considerados los valores típicos de comparación. Para 5 T se observa en el gráfico anterior que la aleación $Ni_{50}Mn_{34}In_{14}Ga_2$ tiene un valor ΔS_{Mag}^{Rev} mayor que $Ni_{50}Mn_{34}In_{13}Ga_3$ opuesto al valor antes de sustraer las irreversibilidades. Esto sugiere que a valores moderados de campo magnético la influencia de la ΔS_{Tr} en la ΔS_{Mag}^{Rev} se ve superada por $dT_M/d\mu_0H$. Esta idea se refuerza con los resultados de $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ donde 2 T permiten alcanzar reversibilidad ~65% del máximo obtenido a 5 T de ΔS_{Mag} pese a tener la histéresis más alta del grupo de aleaciones de estudio.

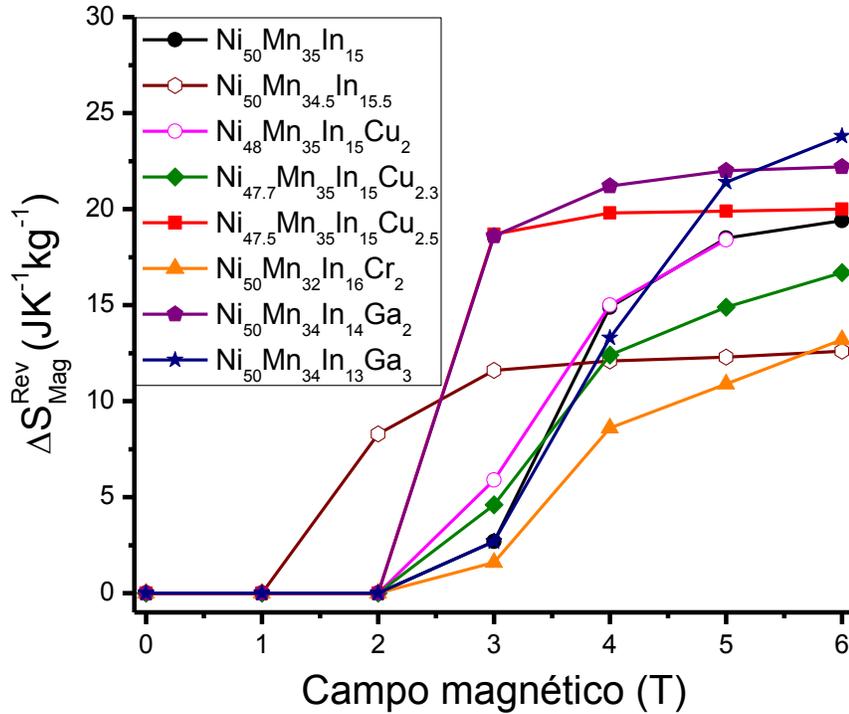


Figura 4.29. Variación de entropía magnética reversible en las aleaciones de estudio.

La valoración y comparación de las propiedades magnetocalóricas entre aleaciones cuaternarias y ternarias de este estudio se hace principalmente en función de i) la variación máxima de entropía magnética y ii) la capacidad refrigerativa. El énfasis está en la respuesta obtenida cuando se aplica campo magnético de 2 y 5 T. El resumen de valores se presenta en la Tabla 4.3. Dado que el criterio RCP_1 muestra un valor que no considera efectos de irreversibilidad no se hace hincapié en él.

Aleación	ΔS_{Mag}	ΔS_{Mag}^{Rev}	RCP_1	RCP_2	RCP_{REV}
	(2 T / 5 T)	(5 T)	(2 T / 5 T)	(2 T / 5 T)	(2 T / 5 T)
	$JK^{-1}kg^{-1}$		Jkg^{-1}		
Ni₅₀Mn₃₅In₁₅	18.4 / 21.3	18.5	70 / 210	51 / 186	0 / 97
Ni₅₀Mn_{34.5}In_{15.5}	13.1 / 13.5	12.3	133 / 288	110 / 268	38 / 192
Ni₄₈Mn₃₅In₁₅Cu₂	17.0 / 20.8	18.4	95 / 255	68 / 218	0 / 131
Ni_{47.7}Mn₃₅In₁₅Cu_{2.3}	14.3 / 18.0	14.9	88 / 233	65 / 201	0 / 122
Ni_{47.5}Mn₃₅In₁₅Cu_{2.5}	20.5 / 21.1	19.9	122 / 330	110 / 315	0 / 192

Ni₅₀Mn₃₄In₁₆Cr₂	10.2 / 15.8	10.9	35 / 115	21 / 90	0 / 50
Ni₅₀Mn₃₄In₁₄Ga₂	22.0 / 23.1	22	107 / 272	86 / 250	0 / 166
Ni₅₀Mn₃₄In₁₃Ga₃	19.0 / 27.1	21.4	65 / 182	50 / 158	0 / 83

Tabla 4.3. Resumen del cambio entropía magnética y capacidad refrigerativa evaluadas a valores de campo magnético de referencia.

Como se describió en la introducción, en literatura se tienen numerosos reportes para la variación de entropía magnética en aleaciones del sistema Ni-Mn-In y Ni-Mn-In-X (X=Ga, Cr, Cu, Co, B, Fe, B, Si, etc.). Los valores oscilan entre 8 y 35 JK⁻¹kg⁻¹. Dado que el valor máximo teórico en el grupo de aleaciones es ~30 JK⁻¹kg⁻¹, para la aleación en el límite superior del intervalo de temperatura de interés, es de esperar que los valores de cambio entropía magnética máximos sean menores al máximo reportado en literatura.

En sistema ternario los valores máximos encontrados son similares a los reportados en la literatura [98], [99], [100]. Sin embargo la $\Delta S_{\text{Mag}}^{\text{Rev}}$ a 5 T que se presenta en las aleaciones Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ y Ni₅₀Mn_{34.5}In_{15.5} de este estudio es superior a lo reportado para 6 T en Ni₅₁Mn_{33.4}In_{16.6}, la cual fue diseñada para este fin [51]. Obteniéndose valores de 92 y 87% vs 80%, respectivamente.

En el sistema Ni-Mn-In-Ga el cambio de entropía magnético (durante el calentamiento) de la aleación Ni₅₀Mn₃₄In₁₄Ga₂ había sido previamente reportado como 8.0 JK⁻¹kg⁻¹ [79]. El resultado obtenido (ΔS_{Mag}) en este estudio para la misma composición nominal es ~200% mayor (23.6 JK⁻¹kg⁻¹). Una diferencia importante entre la síntesis de ambas aleaciones es la duración del tratamiento térmico, sólo 2 h en Ref. [79], lo cual sugiere que la mejora es debida al ordenamiento químico logrado en este estudio. El valor máximo de (ΔS_{Mag}) reportado en este sistema es 35.0 JK⁻¹kg⁻¹ para una aleación Ni₅₀Mn_{34.5}In_{12.5}Ga₃ [80] comparado con 23.1 y 27.1 JK⁻¹kg⁻¹ de las aleaciones Ni₅₀Mn₃₄In₁₄Ga₂ y Ni₅₀Mn₃₄In₁₃Ga₃, respectivamente obtenidos en este estudio. Todos los valores fueron evaluados aplicando un campo magnético de 5 T.

La ΔS_{Mag} de aleación Ni₅₀Mn₃₂In₁₆Cr₂ previamente reportada en 17.7 JK⁻¹kg⁻¹ [76] es ligeramente mayor al 15.8 JK⁻¹kg⁻¹ (5 T) obtenido en este estudio para la misma composición nominal. El valor es sensiblemente menor al máximo teórico para esta aleación de ~26 JK⁻¹kg⁻¹. Como factor responsable de esta diferencia se propone el ancho de la transformación martensítica que es afectado por gradientes de composición, esfuerzos residuales y otros defectos.

Se tienen pocos reportes de dopaje a Ni-Mn-In con Cu. La comparación más cercana que al sistema Ni_{50-x}Cu_xMn₃₅In₁₅ se tiene en las referencias [72] y [74].

Donde se reportan ΔS_{Mag} de $\sim 25.5 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ (5 T) para aleaciones $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}\text{Cu}_1$ y $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{In}_{16}\text{Cu}_{1.3}$. Este valor es ligeramente mayor al obtenido para las aleaciones $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_2$, $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.3}$ y $\text{Ni}_{47.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.5}$ de este estudio. Sin embargo cabe mencionar que $\Delta S_{\text{Mag}}^{\text{Rev}}$ para este sistema está entre 83 y 94 % del máximo obtenido para campo aplicado de 5 T.

Como se mencionó previamente, otra variable importante en la evaluación de un material magnetocalórico es la capacidad refrigerativa. Entre los criterios presentados la RCP_2 y RCP_{REV} son los valores más representativos y con los que se hace la comparación con lo reportado en literatura. La dependencia de la capacidad refrigerativa con el campo magnético aplicado se muestra en las Figuras 4.30 y 4.31. Los colores azul, rojo y verde representan el sentido de enfriamiento, calentamiento y valores reversibles, respectivamente. Las líneas son guía para la vista. Las líneas punteadas corresponden a RCP_1 y sólidas a RCP_2 .

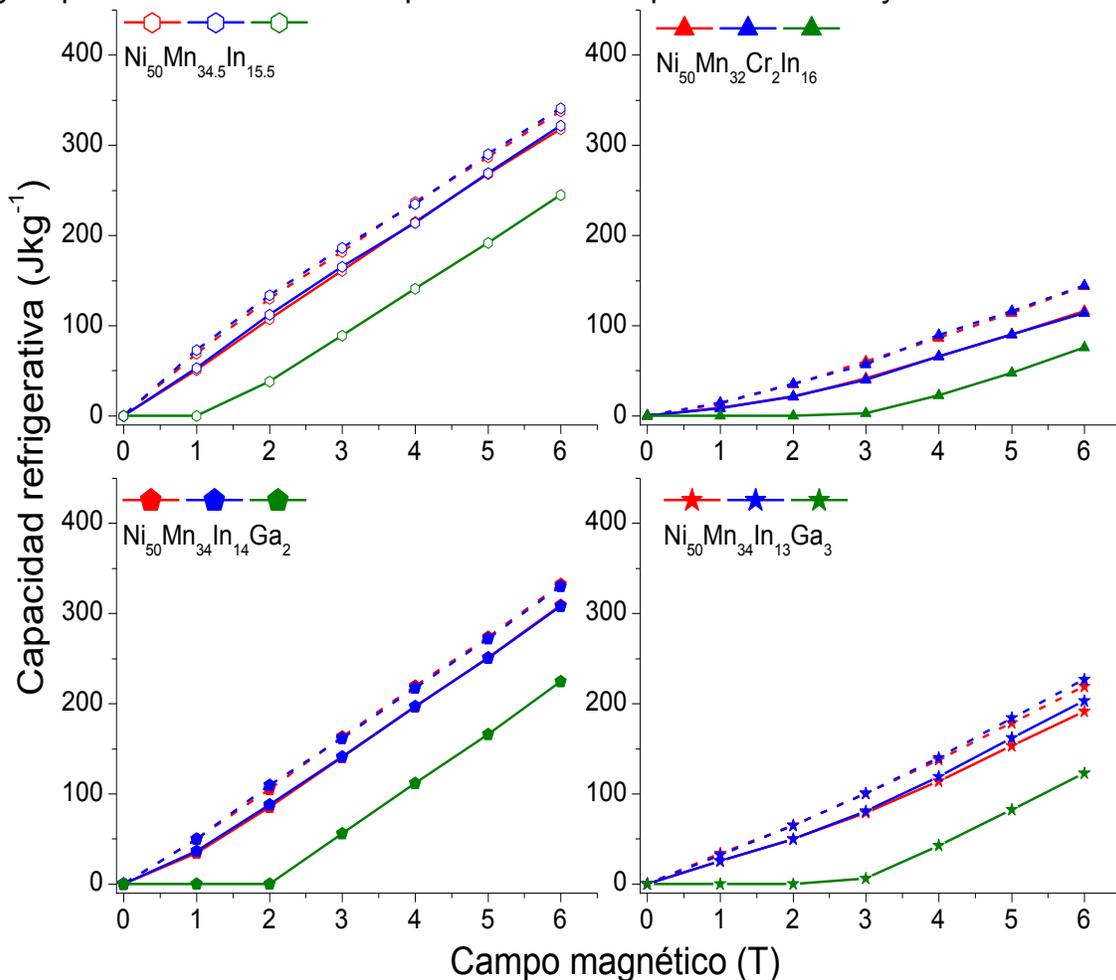


Figura 4.30. Capacidad refrigerativa en función del campo magnético en las aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14}\text{Ga}_2$ y $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$. Las líneas punteadas corresponden al criterio RCP_1 , las líneas sólidas a RCP_2 y la línea color verde (parte inferior del gráfico) a la RCP reversible o eficiente.

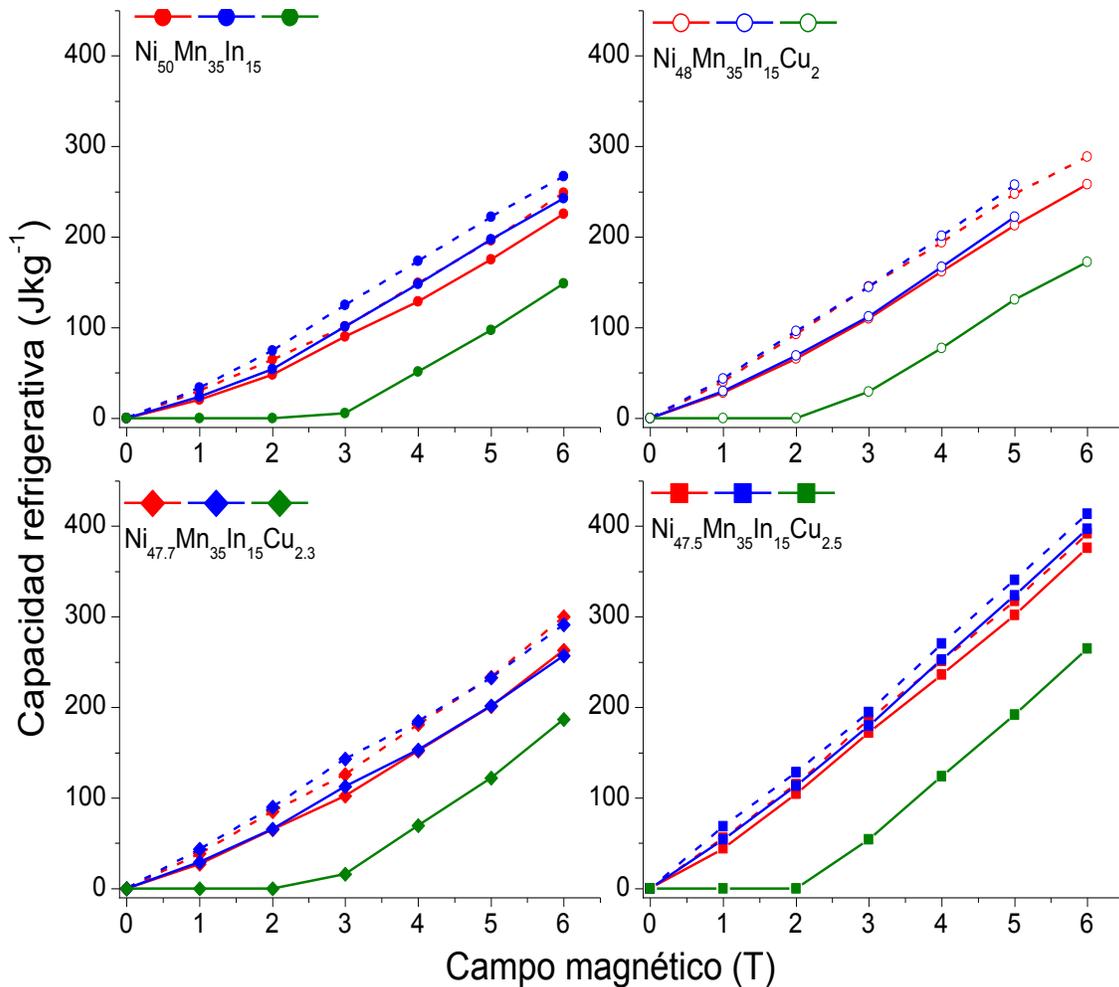


Figura 4.31. Capacidad refrigerativa en función del campo magnético en las aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_2$, $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.3}$ y $\text{Ni}_{47.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.5}$. Las líneas punteadas corresponden al criterio RCP_1 , las líneas sólidas a RCP_2 y la línea color verde (parte inferior del gráfico) a la RCP reversible o eficiente.

La comparación de la capacidad refrigerativa entre las aleaciones del grupo de estudio brinda un top 3 (decreciente) evaluado a 2 T $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$, $\text{Ni}_{47.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.5}$ y $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14}\text{Ga}_2$, de forma análoga a 5 T $\text{Ni}_{47.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.5}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$ y $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14}\text{Ga}_2$. Como es de esperarse los resultados más bajos los tiene la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$. Debe ponerse atención en que todas las aleaciones estudiadas del sistema $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ muestran una RCP_{REV} favorable independientemente de la temperatura de transformación.

Para validar la valoración debe hacerse una comparación utilizando el estado del arte. La aleación tipo Heusler que ha reportado el valor más alto de capacidad refrigerativa efectiva a 5 T es $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ [95] con 251 Jkg^{-1} y una ventana de operación de 33 K. La Figura 4.32 un mapeo de a) RCP_1 y b) RCP_{eff} evaluada a 5 T para diferentes materiales reportadas en la Ref. [95].

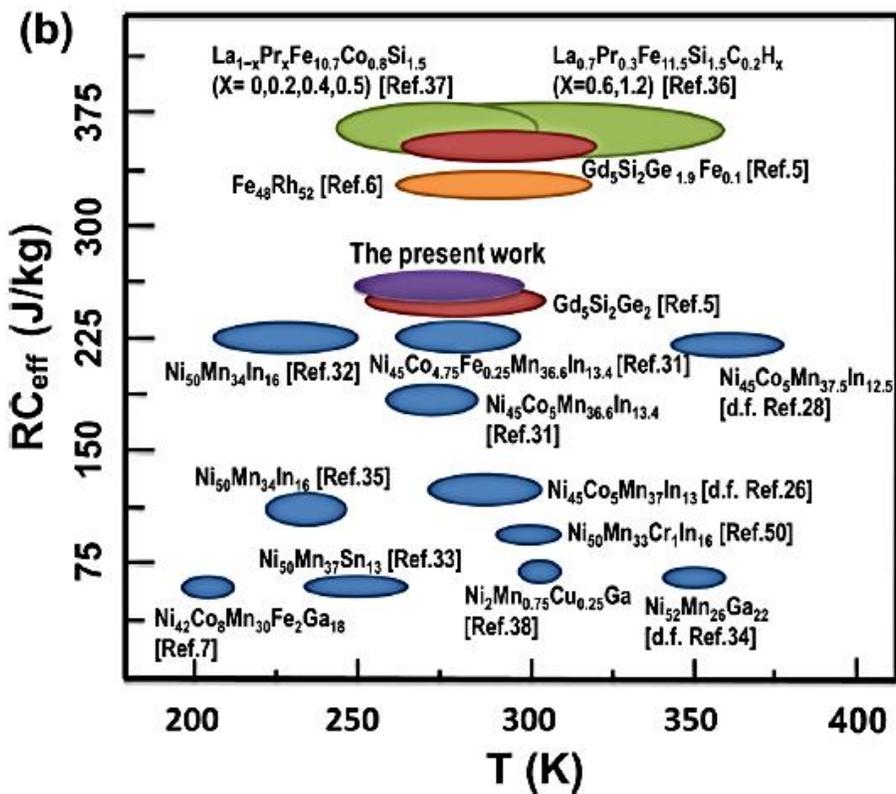
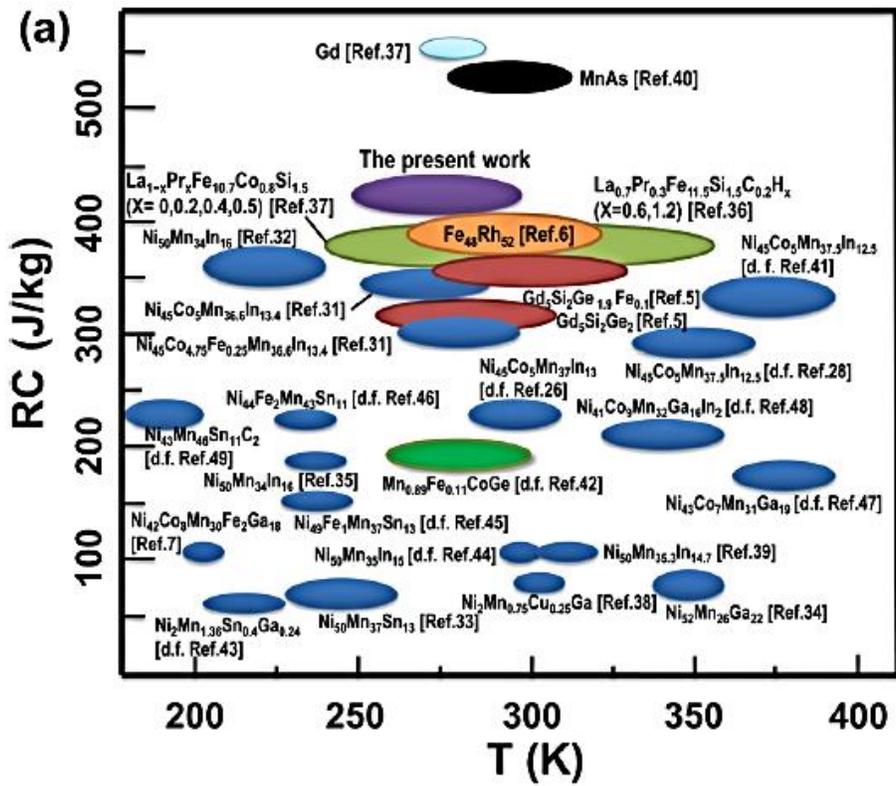


Figura 4.32. Capacidad refrigerativa en función de la temperatura para diferentes materiales evaluados a 5 T. Diagrama de referencia Ref. [95].

Para la apropiada comparación se debe recordar que este trabajo está enfocado en aleaciones cuya transformación de fase de primer orden se encuentra en el intervalo de temperatura cercano a la ambiente ($260 \leq T_M \leq 310$ K). En esta región se reportan los valores más altos de capacidad refrigerativa la mayoría en aleaciones con tierras raras con excepción de las aleaciones $Ni_{45}Co_{4.75}Fe_{0.25}Mn_{36.6}In_{13.4}$ y $Ni_{40}Co_{10}Mn_{40}Sn_{10}$. Las aleaciones $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$, $Ni_{47.5}Mn_{35}In_{15}Cu_{2.5}$ y $Ni_{50}Mn_{34}In_{14}Ga_2$ ofrecen valores de RCP_1 y RCP_{REV} muy competitivos en la región de interés sólo por debajo de los reportados para la aleación $Ni_{40}Co_{10}Mn_{40}Sn_{10}$ y cercanos a lo presentado por $Ni_{45}Co_{4.75}Fe_{0.25}Mn_{36.6}In_{13.4}$ [101].

La comparación de la capacidad refrigerativa reversible entre las aleaciones de estudio y el valor de $Ni_{40}Co_{10}Mn_{40}Sn_{10}$ se muestra en la Tabla 4.4 mediante el cociente $R = RCP_{REV} / RCP_{eff}(Ni_{40}Co_{10}Mn_{40}Sn_{10})$. A partir del cociente propuesto se puede concluir que si bien el valor máximo reportado no es alcanzado la adición de Cu a la aleación $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ sí brinda una mejora sustancial en la capacidad refrigerativa. La adición de Ga a la aleación $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ pese a producir una disminución de 226 a 166 Jkg^{-1} ayuda a situarla dentro de la zona de interés en comparación con la aleación madre ($T_M = 250$ K).

Aleación	RCP_{REV} (5 T)	R	Aleación	RCP_{REV} (5 T)	R
	Jkg^{-1}			Jkg^{-1}	
$Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$	97	0.39	$Ni_{47.5}Mn_{35}In_{15}Cu_{2.5}$	192	0.77
$Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$	192	0.77	$Ni_{50}Mn_{34}In_{16}Cr_2$	50	0.20
$Ni_{48}Mn_{35}In_{15}Cu_2$	131	0.52	$Ni_{50}Mn_{34}In_{14}Ga_2$	166	0.66
$Ni_{47.7}Mn_{35}In_{15}Cu_{2.3}$	122	0.49	$Ni_{50}Mn_{34}In_{13}Ga_3$	83	0.33

Tabla 4.4. Comparación entre capacidad refrigerativa mostrada por las aleaciones de estudio y el valor máximo reportado en Ref. [95].

Como se ha mencionado la baja sensibilidad de las temperaturas al campo magnético y el ancho de la transformación martensítica en la aleación $Ni_{50}Mn_{32}In_{16}Cr_2$ son condiciones que desfavorecen al efecto magnetocalórico. Esto se refleja en el valor pequeño del cambio de temperatura adiabático (0.6 K). La primera comparación entre las aleaciones $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ y $Ni_{47.5}Mn_{35}In_{15}Cu_{2.5}$ debe ser considerando que la segunda responde a una sustitución de Cu por Ni en la primera. De manera que es destacable como el máximo obtenido es cercano a una relación 2:1 entre la aleación dopada y libre de Cu. En la Tabla 4.5 se muestran valores reportados con los que se busca comparar la respuesta magnetocalórica.

Los valores de cambio de temperatura adiabática más altos (en valor absoluto) en aleaciones Ni-Mn-In se presentan con la adición de Co. Esto se debe a que la adición de Co desplaza la temperatura de Curie de la austenita (T_{CA}) hacia alta temperatura incrementando la diferencia $T_{CA}-T_M$ (lo cual está relacionado con $dT_M/d\mu_0H$). Otro factor que debe ser tomado en cuenta es la temperatura de medición (T_i) haciendo énfasis en el interés de mantener el intervalo de temperatura cercano a ambiente. Teniendo en cuenta estas condiciones sólo las aleaciones $Ni_{45.7}Mn_{36.6}In_{13.5}Co_{4.2}$ y $Ni_{45.2}Mn_{36.7}In_{13}Co_{5.1}$ presentan una ΔT_{ad} más favorable que la aleación $Ni_{47.5}Mn_{35}In_{15}Cu_{2.5}$ evaluada a campo magnético aplicado similar. Cabe destacar que entre las aleaciones cuaternarias libres de Co la más cercana el valor máximo de ΔT_{ad} es -1.9 K ($Ni_{50}Mn_{35}In_{14}Al$) comparado con -2.8 K que presenta la aleación $Ni_{47.5}Mn_{35}In_{15}Cu_{2.5}$. La comparación final debe realizarse respecto al material de referencia en refrigeración magnética, el Gadolinio (Gd), que a campo similar alcanza 4 K. Este valor supera la respuesta obtenida por las aleaciones evaluadas en este estudio para el efecto magnetocalórico, sin embargo el costo de este material y la alta pureza requerida para una óptima respuesta es un inconveniente aparentemente infranqueable.

Aleación	ΔT_{ad} (K)	T_i (K)	$\Delta\mu_0H$ (T)	Ref.
Gd*	4.0	293	1.7	[85]
Ni₅₀Mn₃₄In₁₆	-0.6	233	1.3	[52]
Ni₅₀Mn₃₄In₁₆	-9.0	248	8.0	[102]
Ni₄₈Mn₃₅In₁₅Co₂	-3.5	270	5.0	[103]
Ni₅₀Mn₃₅In₁₅	-1.8	298	1.8	[70]
Ni₅₀Mn₃₅In₁₄Al	-1.9	302	1.8	
Ni₅₀Mn₃₅In₁₄Ge	-1.5	309	1.8	
Ni_{50.0}Mn_{35.3}In_{14.7}	-1.8	296	5.0	[53]
Ni_{51.3}Mn_{32.9}In_{15.8}	-1.4	251	3.0	
Ni_{49.8}Mn₃₅In_{15.2}	-5.2	192	2.0	[104]
Ni_{50.4}Mn_{34.8}In_{15.8}	-3.7	235	2.0	
Ni_{45.2}Mn_{36.7}In₁₃Co_{5.1}	-6.5	317	2.0	
Ni₅₀Mn_{33.4}In_{15.6}	-2.0	291	2.0	[105]
Ni_{45.7}Mn_{36.6}In_{13.5}Co_{4.2}	-8.0	287	2.0	[106]
Ni₅₀Mn₃₅In₁₅	-1.6	300	1.7	Este trabajo [97] y [85]
Ni_{47.5}Mn₃₅In₁₅Cu_{2.5}	-2.8	245	1.5	
Ni₅₀Mn₃₄In₁₆Cr₂	-0.6	295	1.5	

Tabla 4.5. Variación de temperatura adiabática en diferentes aleaciones tipo Heusler. *Corresponde al valor en Gadolinio policristalino de pureza 99.9%.

Capítulo 5

Estudio del efecto elastocalórico en las aleaciones seleccionadas

La determinación del cambio de entropía inducida por esfuerzo en las aleaciones de estudio se realizó por el método indirecto, utilizando la relación de Maxwell $(\partial S/\partial\sigma)_T=(\partial\varepsilon/\partial T)_\sigma$, a partir de los resultados de las mediciones de longitud en función de la temperatura aplicando esfuerzo constante. El cambio de temperatura adiabática fue medido en algunas de las aleaciones. En este capítulo se muestran en detalle las curvas $L(T, \sigma)$, la respuesta al esfuerzo en compresión en la temperatura de transformación martensítica, la deformación inducida y la histéresis térmica. Se presentan también los valores del cambio de entropía inducida por esfuerzo, la capacidad refrigerativa y la variación de temperatura adiabática relacionada con el efecto elastocalórico en algunas aleaciones.

La geometría y masa de las muestras utilizadas responde a i) la necesidad de precisar el área transversal (donde será aplicado el esfuerzo) y ii) la inclusión de los efectos del gradiente de composición y defectos generales en el resultado final. Es necesario considerar la fragilidad que caracteriza a las aleaciones Heusler durante la preparación de la muestra haciendo hincapié en el paralelismo entre las caras que soportan la carga. La geometría utilizada para las muestras en el estudio fue la de un paralelepípedo, cuyas dimensiones y masas se presentan en la Tabla 5.1.

Aleación	Longitud (mm)	Área transversal (mm ²)	Masa (g)
Ni ₅₀ Mn ₃₅ In ₁₅	7.83	7.04 ± 0.06	0.4442
Ni _{47.7} Cu _{2.3} Mn ₃₅ In ₁₅	6.69	5.71 ± 0.05	0.3055
Ni _{47.5} Cu _{2.5} Mn ₃₅ In ₁₅	7.77	7.33 ± 0.06	0.4544
Ni ₅₀ Mn ₃₄ Cr ₂ In ₁₆	3.16	5.06 ± 0.05	0.1294
Ni ₅₀ Mn ₃₄ In ₁₄ Ga ₂	8.73	7.57 ± 0.06	0.5316
Ni ₅₀ Mn ₃₄ In ₁₃ Ga ₃	3.31	4.97 ± 0.05	0.1300

Tabla 5.1. Dimensiones de las muestras en las que se determinó el efecto elastocalórico. El error instrumental en longitud es de 0.01mm, y de 0.0001 g en la masa.

La configuración actual del equipo de magneto-deformación utilizado durante este estudio utiliza como control de temperatura un baño térmico recirculador *PolyScience AP15R-30-A11B* que permite bajar la temperatura del fluido hasta 243 K. Sin embargo, debido a la transferencia de calor entre las líneas de circulación y el portamuestras con el entorno, la temperatura mínima que puede alcanzar la muestra es ~ 268 K. Debido a esto, no fue posible realizar la medición para la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$, así mismo, sólo fue posible medir durante el calentamiento a la aleación $\text{Ni}_{47.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.5}$.

El barrido de temperatura durante la colección de datos se realizó a ~ 0.7 Kmin⁻¹ en cada medición. La temperatura en los extremos de la medición es llevada a una temperatura T tal que se garantiza la transformación completa, $T \gg A_F$ y $T \ll M_F$ en los sentidos inverso y directo de la transformación martensítica, respectivamente.

5.1 Sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-z}\text{Gaz}$

El efecto elastocalórico en estos sistemas es tipo convencional, el primer indicio se manifiesta en las curvas de dependencia de longitud con temperatura y esfuerzo ($L(T, \sigma)$) como un desplazamiento hacia mayores temperaturas en la transformación martensítica. Las curvas de longitud en función de la temperatura para esfuerzos entre 0 y 100 MPa obtenidas de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$ se presentan en la Figura 5.1. La transformación martensítica ocurre en el intervalo con deformación no lineal, lo que evidencia la presencia de un fenómeno diferente a la expansión (o contracción) térmica.

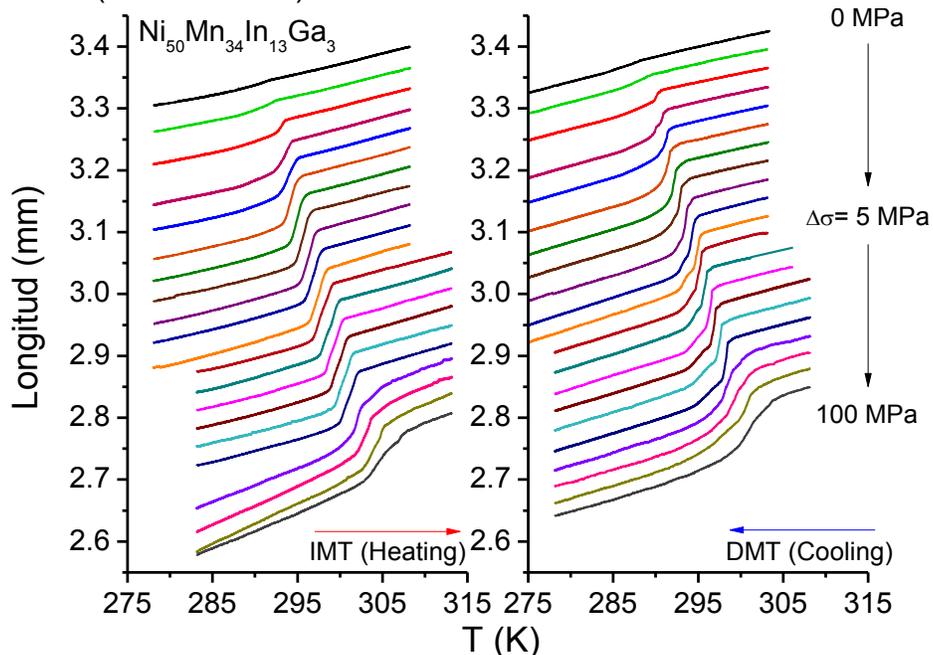


Figura 5.1. Curvas de Longitud en función del esfuerzo y temperatura en la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$. El sentido de la transición se especifica en el gráfico.

El espaciado entre curvas fue ajustado a un valor constante respecto a la longitud inicial para resaltar el efecto del esfuerzo en la deformación y desplazamiento de las temperaturas de transformación martensítica.

En la determinación de la variación de entropía inducida por esfuerzo se hace la consideración de que la diferencia en el área transversal de la muestra entre los estados martensítico y austenítico es despreciable. Esto implica que el esfuerzo permanece constante durante la medición de $L(T)$. La curva de la derivada de la longitud respecto a la temperatura (a esfuerzo constante) permite observar el desplazamiento de las temperaturas de transformación martensítica, además de ser procedimiento para calcular el cambio de entropía mecanocalórica con la expresión;

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

La curva $dL/dT(T, \sigma)$ puede ser tratada de forma análoga a la curva $dq/dT(T, \mu_0 H)$ para obtener la deformación y aproximar las temperaturas de transición. Mediante una integración respecto la temperatura se puede determinar la deformación debida sólo a la transformación martensítica. La integración se hace utilizando una línea base que elimina la contribución de la dilatación térmica. Los datos de la integración permiten obtener la dependencia de la deformación con la temperatura. A partir de estos datos se puede definir $T^*_{0.5}$ como la temperatura donde se logra la mitad de la deformación total (análoga a $T_{0.5}$ utilizada en el Capítulo 4). Aunque $T^*_{0.5}$ y $T_{0.5}$ son cantidades que serán tratadas de forma similar se debe hacer hincapié en que no son equivalentes ya que $T_{0.5}$ se obtiene a partir de una señal vinculada directamente al calor latente de transformación.

Para describir el cambio de longitud respecto a la temperatura y el esfuerzo en compresión de la aleación $Ni_{50}Mn_{34}In_{13}Ga_3$ se presenta la Figura 5.2. El gráfico presenta curvas $L(T)$ para esfuerzos seleccionados de modo tal que permita la comparación entre ellas. Sin embargo en la determinación de la variación de entropía inducida por esfuerzo se utilizan el total de los datos. En los gráficos $dL/dT(T, \sigma)$ se representa $-dL/dT$ y $+dL/dT$ para el sentido inverso y directo de la transformación martensítica (*heating* y *cooling*), respectivamente. Es importante hacer hincapié en que dL/dT es positivo en ambos casos ya que el efecto elastocalórico en estas aleaciones es convencional y la medición se lleva a cabo en compresión. El gráfico muestra la curva correspondiente al cambio de longitud sin esfuerzo aplicado ($L(T, 0)$) de mayor espesor para facilitar su ubicación ya que la deformación (área bajo la curva $dL/dT(T, \sigma)$) a bajo esfuerzo se espera que sea pequeña por la autoacomodación de las variantes de martensita.

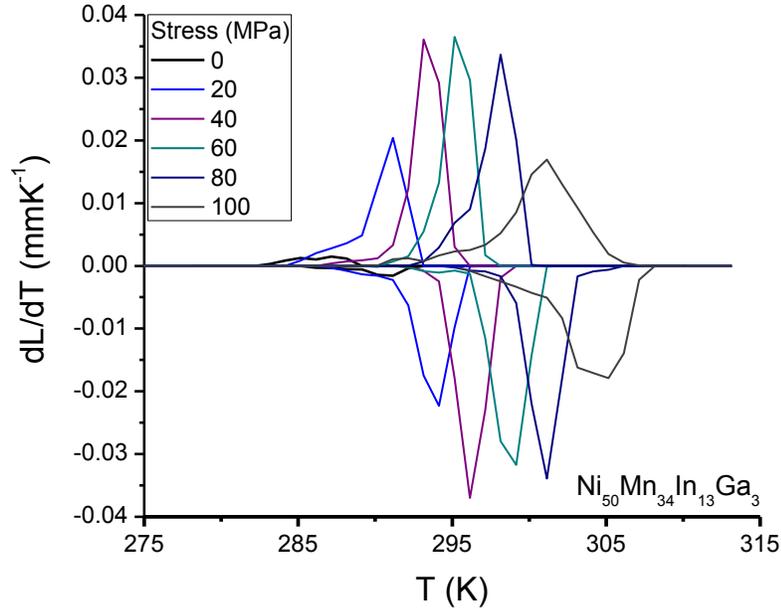


Figura 5.2. Cambio de longitud en función de la temperatura evaluada a esfuerzos seleccionados en la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$.

Del gráfico anterior destacan dos características i) La deformación en la muestra parece tomar un valor límite a partir de 40 MPa y ii) el final de la transformación martensítica se desplaza ~ 18 K aplicando 100 MPa en compresión. La forma en la curva dL/dT (T , 100 MPa) responde a que (en contraste con las curvas con esfuerzo menor a 80 MPa) la transición ocurre en un intervalo de temperatura más extenso, lo cual puede ser observado en la Figura 5.1. Esta diferencia puede ser debida a que las curvas entre 85 a 100 MPa fueron adquiridas en una segunda etapa de medición pudiendo haber alguna diferencia de posición al colocar la muestra, modificando así el efecto de las variables favorecidas con el esfuerzo

La Figura 5.3 presenta el efecto sobre la temperatura $T^{*0.5}$ debido a la aplicación de esfuerzo en compresión en las aleaciones del Sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-z}\text{Gaz}$. Se debe hacer hincapié en que los valores de $T^{*0.5}$ correspondientes a esfuerzos menores a 10 MPa, deben ser tratados con reserva puesto que la autoacomodación aún tiene un efecto importante en la deformación total. Las líneas continuas en la tendencia únicamente son guía visual. De forma análoga al Capítulo 4 los colores representan el sentido de la transformación martensítica, rojo para calentamiento (*heating*) o transformación martensítica inversa (*IMT*) y azul para enfriamiento (*cooling*) o transformación martensítica directa (*DMT*). El desplazamiento en las temperaturas de transición con la aplicación de esfuerzo (*stress*) obedece la ley de Clausius-Clapeyron, de forma $dT_i = -(\Delta\varepsilon/\Delta S_i)d\sigma$. Independientemente del sentido de transformación martensítica. Sin embargo la pendiente entre ambos sentidos puede no ser igual.

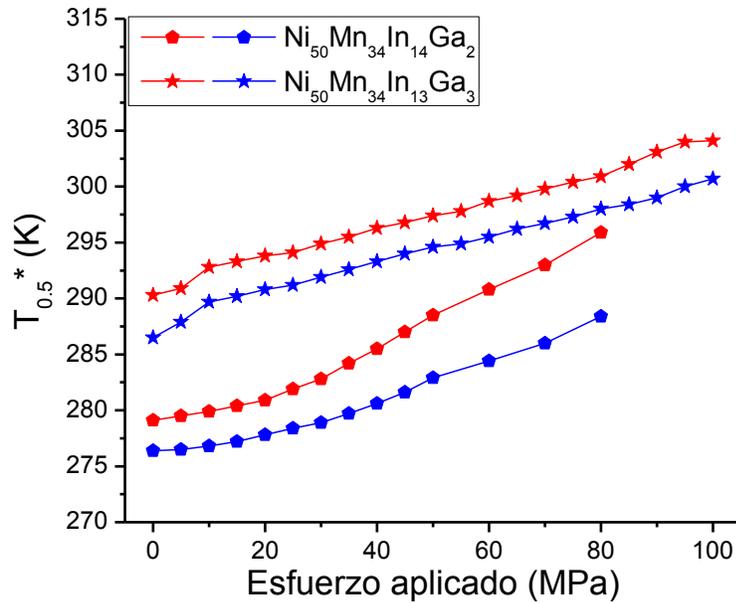


Figura 5.3. Dependencia de la temperatura de transición media de $Ni_{50}Mn_{34}In_{14}Ga_2$ y $Ni_{50}Mn_{34}In_{13}Ga_3$ con el esfuerzo aplicado.

Tal como $\Delta Hyst = (T_{0.5}^H - T_{0.5}^C)$ se puede definir $\Delta Hyst^* = (T_{0.5}^{*H} - T_{0.5}^{*C})$, nuevamente los valores $\Delta Hyst$ y $\Delta Hyst^*$ no son equivalentes pero sí similares. La histéresis térmica ($\Delta Hyst^*$) en función del esfuerzo (La Figura 5.4) permite ver la diferencia en las pendientes entre el sentido inverso y directo de la transformación martensítica.

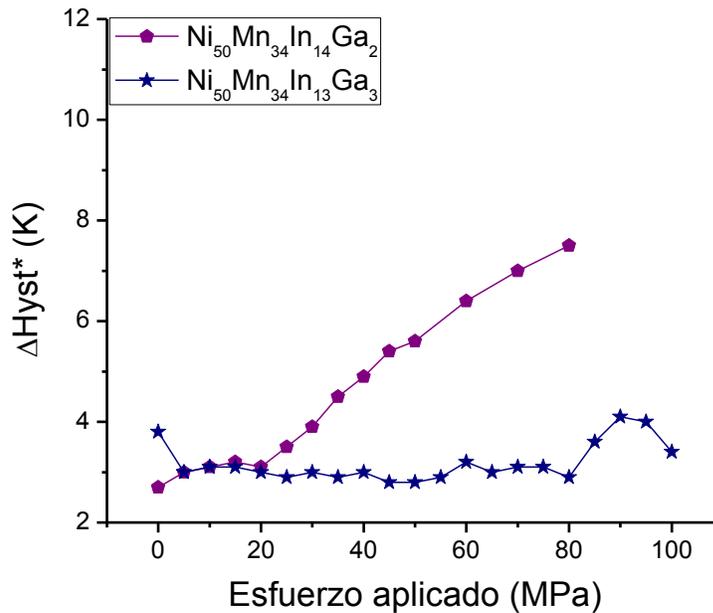


Figura 5.4. Dependencia de la histéresis térmica de $Ni_{50}Mn_{34}In_{14}Ga_2$ y $Ni_{50}Mn_{34}In_{13}Ga_3$ con el esfuerzo aplicado.

El incremento en la histéresis térmica respecto al esfuerzo muestra que en las temperaturas de transformación martensítica inversa (*heating*) se presenta un desplazamiento mayor que el sentido directo. Este fenómeno podría estar relacionado con la compatibilidad entre la dirección que es aplicado el esfuerzo y los planos cristalinos en la muestra, así como con la aparición de sitios de nucleación para la martensita durante el enfriamiento.

En forma análoga al efecto magnetocalórico, en el efecto elastocalórico la histéresis térmica evaluada a estímulo cero y el desplazamiento en las temperaturas de transformación ($dT/d\sigma$) influyen en la magnitud de ΔS_{me} e intervalo de temperatura donde el efecto presenta reversibilidad. A diferencia del efecto magnetocalórico inverso (Capítulo 4) donde el intervalo reversible se encuentra limitado por el área entre el $\Delta S_{Heating}^{\mu_0 H} - \Delta S_{Cooling}^0$ el efecto elastocalórico convencional tendrá dicho intervalo entre $\Delta S_{Cooling}^{\sigma} - \Delta S_{Heating}^0$. Dado que la determinación del cambio de entropía inducida por esfuerzo se hace por método indirecto no es posible sustraer las irreversibilidades utilizando el mismo método. El método típico para el cálculo de las pérdidas por histéresis es utilizando isotermas, sin embargo el equipo utilizado en este trabajo no está diseñado para la obtención de isotermas de carga-descarga controlada. Por otro lado, la comparación entre la histéresis térmica (ΔH_{yst}^*) y el desplazamiento en las temperaturas de transformación ($dT/d\sigma$) ofrece una aproximación para catalogar las aleaciones valoradas en función de su reversibilidad. Esta discusión se desarrollará al final del capítulo.

Para evaluar la respuesta de un material es importante definir los parámetros de operación. Esto permite discernir si un material es sensible al estímulo y/o si es capaz de soportar un estímulo intenso. En el estudio del efecto elastocalórico no se han delimitado los valores de operación de referencia a diferencia del efecto magnetocalórico donde la comparación se hace a 2 y 5 T. En aleaciones dúctiles como Ti-Ni y aleaciones base Cu es común encontrar reportes para esfuerzos entre 150 y 800 MPa ([29], [30], [31], [32], [33], [28], [34]). Inicialmente los reportes para aleaciones tipo Heusler utilizaron esfuerzos entre los 5 y 10 MPa debido a la fragilidad característica del material ([37], [38], [39]). Recientemente se han publicado trabajos con reporte de efecto elastocalórico gigante en aleaciones Ni-Mn-Sn-Co y Ni-Mn-In y Ni-Mn-In-Co ([40], [57], [58], [59]) para esfuerzos entre 100 y 300 MPa. A diferencia de las referencias ([57], [58], [59]) las aleaciones de este estudio no son sometidas a un proceso especial para inducir textura en el material y ayudar así a mejorar la resistencia mecánica. Teniendo en cuenta los antecedentes, este estudio busca mantener el esfuerzo aplicado en valores moderados ≤ 100 MPa. En los casos donde el esfuerzo final reportado es menor a 100 MPa es debido a la fractura prematura de la muestra.

El cambio de entropía inducida por esfuerzo se presenta en las Figuras 5.5 y 5.6 para las aleaciones del sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-z}\text{Ga}_z$. La variación de entropía mecanocalórica es representada “positiva” en el sentido directo y negativa en el sentido inverso de la transformación martensítica, sin embargo se debe dejar claro que ambos casos el valor es negativo ya que corresponde a un efecto calórico convencional. Nótese que en la Figura 5.6 la escala del cambio de entropía inducida es hasta $35 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ debido a la respuesta de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$.

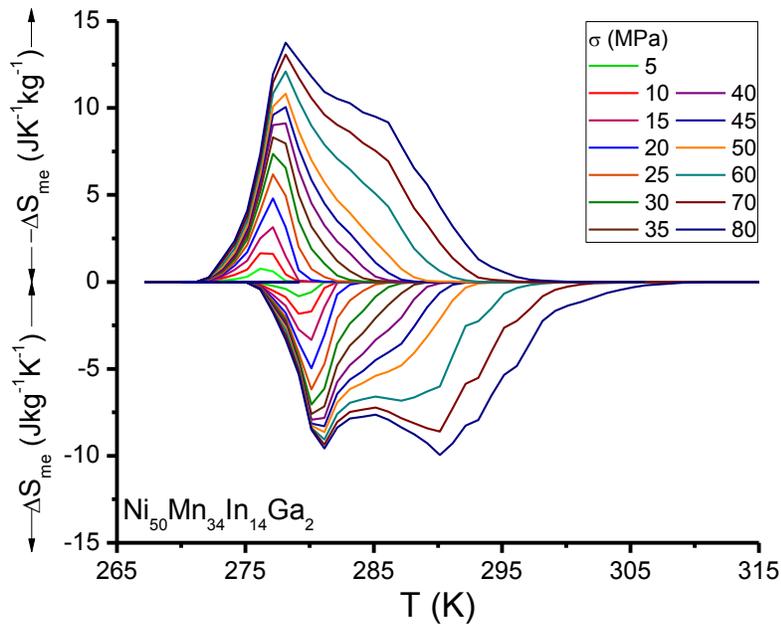


Figura 5.5. Cambio de entropía inducido para diferentes esfuerzos en función de la temperatura en $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14}\text{Ga}_2$.

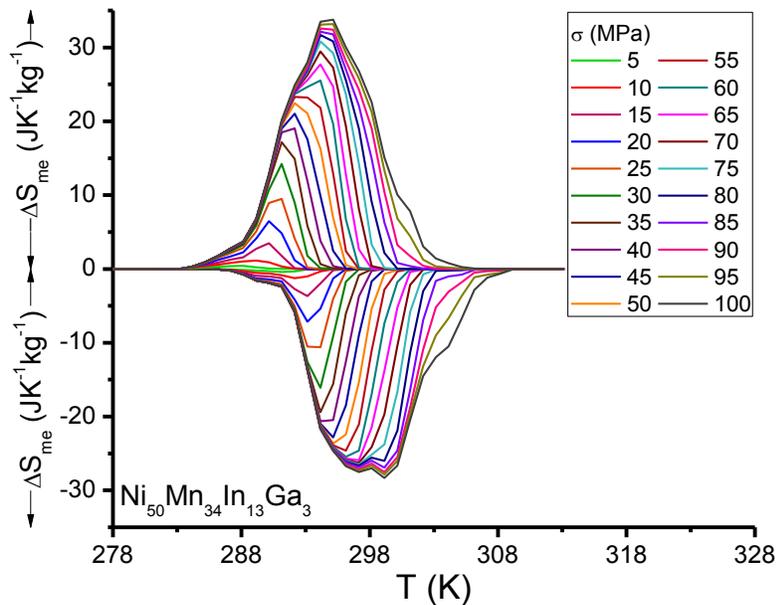


Figura 5.6. Cambio de entropía para diferentes esfuerzos en función de la temperatura en $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$.

Durante el procedimiento para determinar el cambio de entropía inducida por esfuerzo se hace una interpolación de los valores para ajustar a un paso constante y reducir el número de datos ya que la colección se hace cada 0.5 s y la velocidad de barrido es $\sim 0.7 \text{ Kmin}^{-1}$. La determinación de este paso es especialmente importante en una transición de primer orden (típicamente abrupta) ya que puede influir en la obtención de valores particularmente altos pero sin sustento físico. Para el cálculo del cambio de entropía mecanocalórica en este estudio el paso de interpolación-derivación-integración (típicamente $\Delta T = 1 \text{ K}$) se seleccionó de forma tal que no haya variaciones importantes a razón del paso en los valores máximos e intervalo de la curva resultante de cambio de entropía inducida.

De forma análoga a lo presentado en el Capítulo 4 la descripción del cálculo de cambio de entropía inducida por esfuerzo se presenta en extenso para una aleación ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$) y se presenta el resultado para el resto de aleaciones. Las curvas de Longitud en función de la temperatura y esfuerzo de las aleaciones no presentadas en este capítulo pueden ser consultadas en la sección de anexos y las curvas $dL/dT (T, \sigma)$ las cuales son consideradas procedimiento.

5.2 Sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-w}\text{In}_w$

Las curvas de cambio de entropía mecanocalórica en función del esfuerzo aplicado en compresión para la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ se muestran en la Figura 5.7.

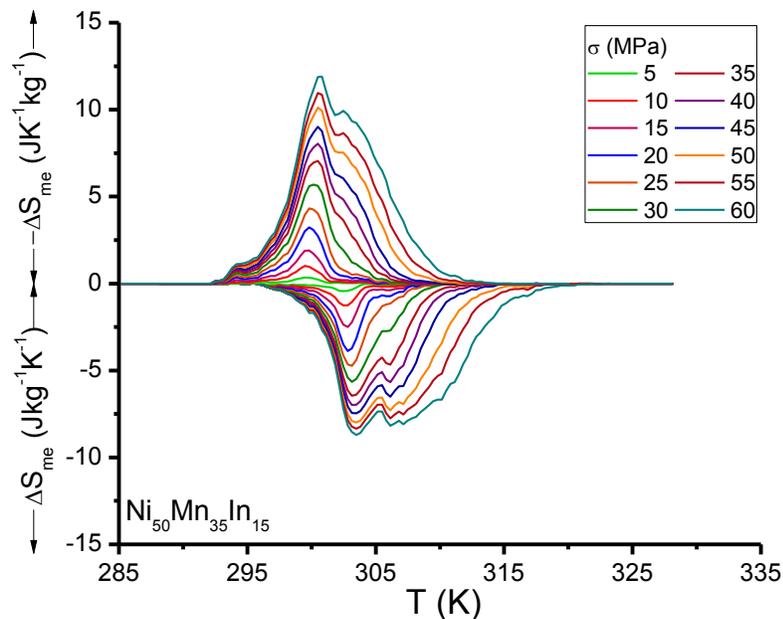


Figura 5.7. Cambio de entropía inducido para diferentes esfuerzos en función de la temperatura de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$.

5.3 Sistema $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$

Las curvas de cambio de entropía mecanocalórica en función del esfuerzo aplicado para el sistema de aleaciones $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ se muestran en las Figuras 5.8 y 5.9. Nótese que ambos gráficos tuvieron que ser ajustados en la escala en función del valor máximo de cambio de entropía inducida.

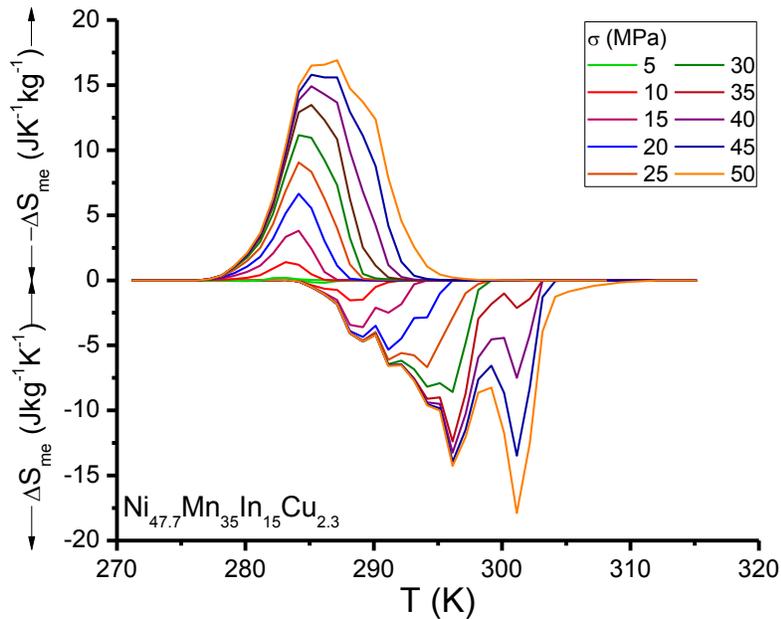


Figura 5.8. Cambio de entropía inducido para diferentes esfuerzos en función de la temperatura de la aleación $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.3}$.

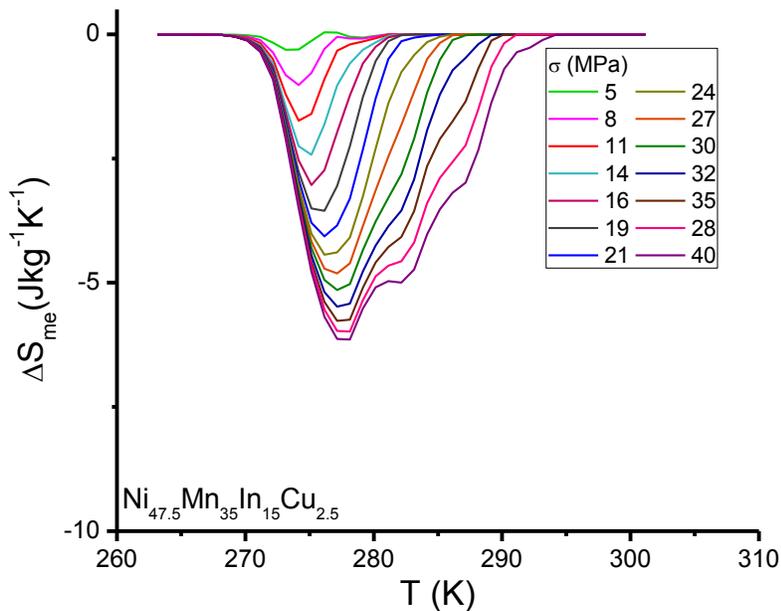


Figura 5.9. Cambio de entropía inducido para diferentes esfuerzos en función de la temperatura de la aleación $\text{Ni}_{47.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.5}$.

5.4 Sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34-y}\text{Cr}_y\text{In}_{16}$

Las curvas de cambio de entropía mecanocalórica en función del esfuerzo aplicado en compresión para la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$ se muestran en la Figura 5.10.

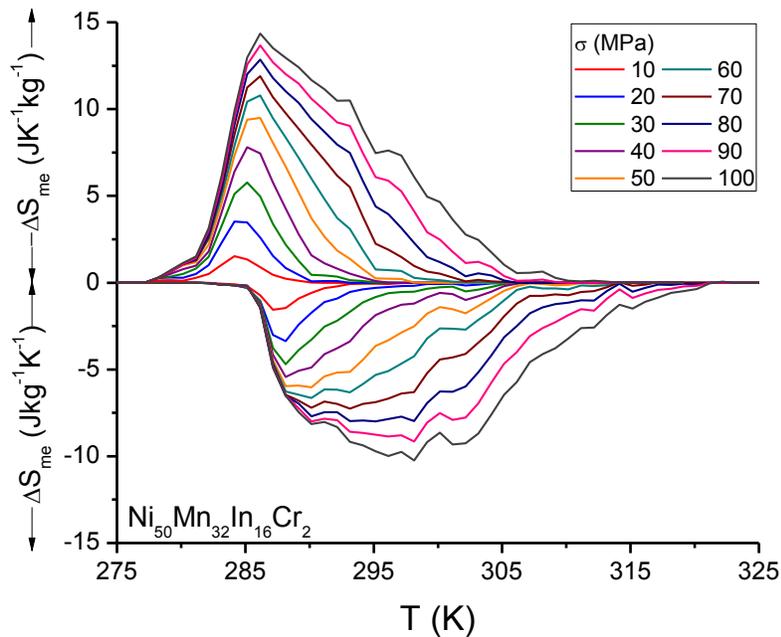


Figura 5.10. Cambio de entropía inducido para diferentes esfuerzos en función de la temperatura de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$.

La comparación del cambio de entropía inducida por esfuerzo y los resultados relacionados con la sensibilidad de la aleación a la aplicación de esfuerzo en compresión se desarrollará en la sección de discusión.

Al igual que en el efecto magnetocalórico un factor a ser considerado en la evaluación de una aleación para refrigeración no convencional es la capacidad refrigerativa (*relative cooling power* (RCP)). Los criterios empleados para determinar esta cantidad son los expuestos en el Capítulo 4 para i) RCP1 y ii) RCP2 que corresponden al intervalo de temperatura i) total y ii) ancho total al semialto (*FWHM*) en la curva de cambio de entropía inducida. La discusión de la dependencia de la capacidad refrigerativa y el esfuerzo aplicado se presenta en última sección del capítulo.

5.5 Mediciones directas del efecto elastocalórico

En las aleaciones que presentaron mayor resistencia a la fractura ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$ y $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$) se realizaron mediciones directas de cambio adiabático de temperatura utilizando un estímulo entre 50 y 100 MPa. La aproximación al carácter adiabático en la medición se logra utilizando aislante térmico en los alrededores de la muestra y haciendo la liberación del esfuerzo en un periodo de tiempo reducido. A diferencia del ΔT_{ad} obtenido para el efecto magnetocalórico los valores obtenidos para el efecto elastocalórico se enfocan en el intervalo reversible. El procedimiento de aplicar y retirar el esfuerzo se repitió 3 veces de forma consecutiva (cíclica) manteniendo la temperatura de medición T_0 mediante bombeo de fluido a través del portamuestras. Pese a que el bombeo de fluido continuo podría afectar la medición no favorecería al valor reportado ya que se trata de un efecto calórico convencional donde la liberación del estímulo produce un descenso en la temperatura de la muestra. Los valores reportados corresponden a la liberación del esfuerzo ya que la aplicación se realizó de forma paulatina (para evitar las cargas de impacto que podrían fracturar la muestra de forma prematura) mientras que la liberación fue en una etapa.

La Figura 5.11 presenta la dependencia del cambio de temperatura adiabático reversible inducido por esfuerzo ($\Delta T_{\text{ad}}^{\text{me}}$) en función de la temperatura de medición. La medición cíclica de la temperatura en la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$ en función del esfuerzo aplicado y la temperatura de medición T_0 muestra los mínimos de temperatura en la Figura 5.12.

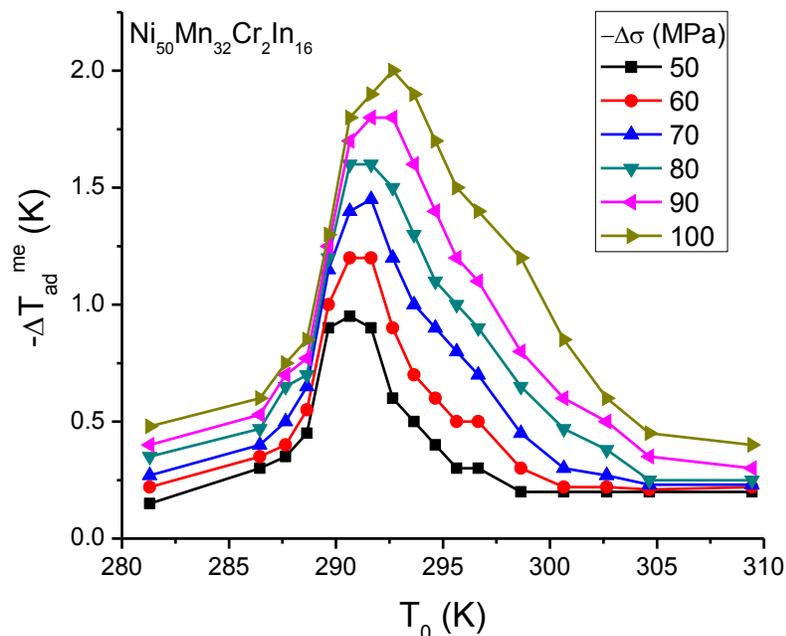


Figura 5.11. Dependencia del cambio de temperatura adiabático en $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$.

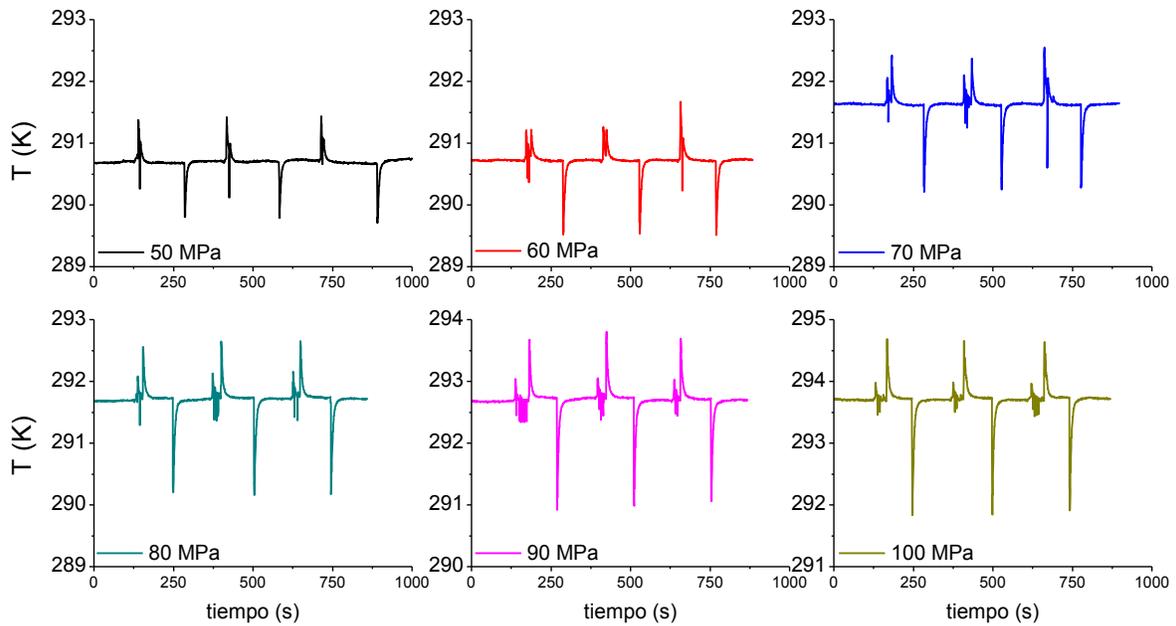


Figura 5.12. Variación de la temperatura de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$ durante ciclos de compresión y liberación.

Las curvas de dependencia del cambio de temperatura adiabático inducido ($\Delta T_{\text{ad}}^{\text{me}}$) en función de la temperatura de medición y esfuerzo aplicado para la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$ se muestran en la Figura 5.13. La temperatura de la muestra tomada durante los ciclos de compresión y liberación a T_0 correspondiente al valor mínimo de temperatura en función del esfuerzo se presenta en la Figura 5.14.

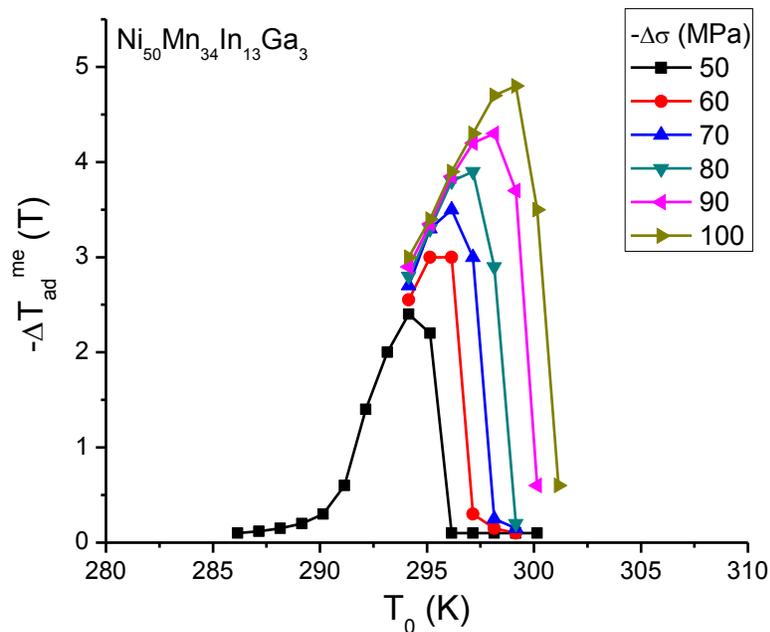


Figura 5.13. Dependencia del cambio de temperatura adiabático en función de la temperatura y el esfuerzo en $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$.

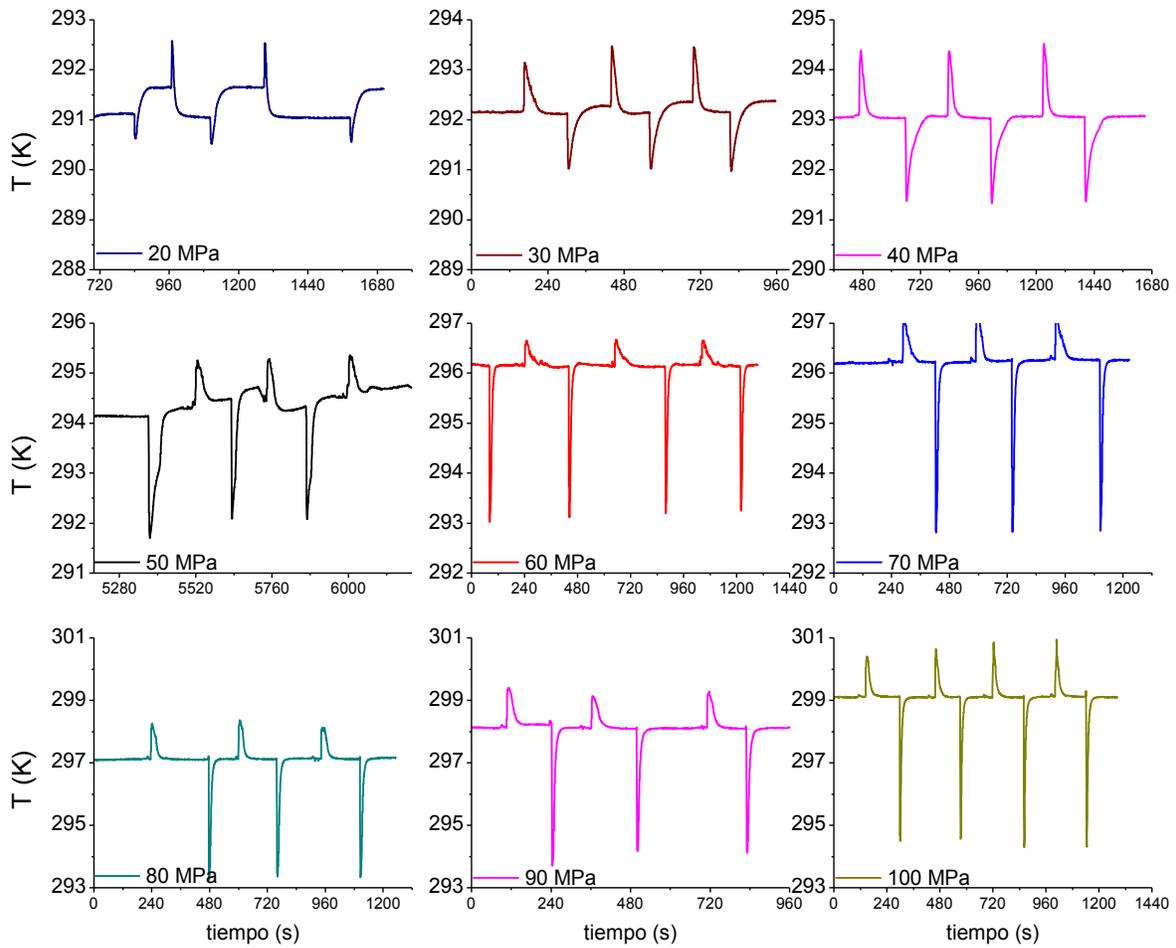


Figura 5.14. Variación de la temperatura de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$ durante ciclos de compresión y liberación.

En la Figura 5.13 no se incluyeron los valores para 20, 30 y 40 MPa ya que sólo se tomaron los valores mínimos y no la dependencia en función de la temperatura de medición. Se debe hacer mención que en la Figura 5.14 los gráficos correspondientes a 80, 90 y 100 MPa tienen una escala diferente en función del valor mínimo alcanzado en la temperatura de la muestra.

Es importante destacar que la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$ muestra una respuesta capaz de ser medida (-0.5 K) a un esfuerzo tan bajo como 20 MPa y un valor útil de -1.5 K a 40 MPa, lo cual deja ver una alta sensibilidad del efecto elastocalórico al esfuerzo.

5.6 Discusión

No se realizó un estudio de difracción de rayos X que permita relacionar la dirección en que es aplicado el esfuerzo respecto a la textura del material de estudio. Sin embargo las muestras utilizadas en este estudio fueron preparadas siguiendo el mismo protocolo de síntesis y corte para las mediciones de longitud en función de la temperatura y esfuerzo. El esfuerzo es aplicado de forma perpendicular a la dirección en que la muestra presenta el crecimiento columnar intrínseco a la fundición en horno de arco eléctrico con base fría. De esta forma se busca evitar la fractura prematura debida a la propagación de una grieta partiendo de un punto en forma de “Y” entre fronteras de grano y también para partir de un punto en común para la comparación entre los diferentes sistemas.

Teniendo en cuenta lo anterior un primer valor en compararse es la deformación ocurrida durante la transformación martensítica en función del esfuerzo en compresión para las aleaciones de estudio (Figura 5.15). La barra de error representa la desviación estándar de la deformación para las 2 a 4 repeticiones del ciclo. En un policristal se espera que al ocurrir la transformación martensítica sin esfuerzo aplicado el cambio en el volumen sea imperceptible por el autoacomodo de las variantes de martensita. Sin embargo la presencia de textura cristalina y el precargado (esfuerzo inicial no nulo) de la muestra brindan valores de deformación diferentes a cero aún sin la aplicación de esfuerzo.

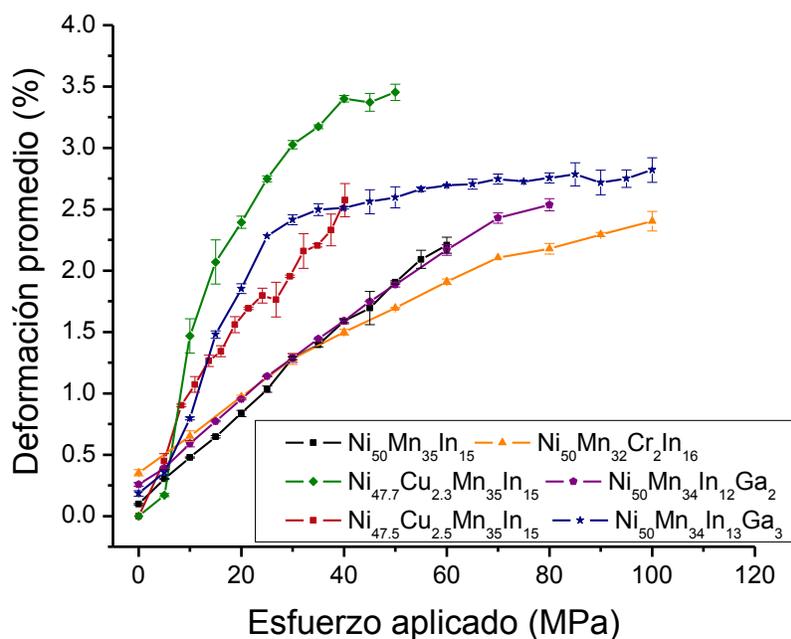


Figura 5.15. Dependencia de la deformación inducida por esfuerzo durante la transformación martensítica.

Una constante mostrada por las aleaciones cuaternarias es que a bajo esfuerzo ($\text{Stress} < 30 \text{ MPa}$) presentan una deformación inducida mayor a la aleación ternaria dentro del grupo estudiado. La dependencia lineal entre la deformación inducida y el esfuerzo aplicado es una constante en las aleaciones estudiadas, sin embargo debe ser destacado que las aleaciones $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.3}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14}\text{Ga}_2$, y $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$ alcanzan una aparente saturación dentro del intervalo de esfuerzo estudiado. El incremento de la deformación ocurrida debida a un aumento al esfuerzo se debe a que el autoacomodo en las variantes de martensita se modifica con el esfuerzo, favoreciendo al crecimiento del grupo de variantes más compatible con la dirección en que se aplica el esfuerzo. En contraste en las aleaciones base Cu la máxima deformación se alcanza desde bajo esfuerzo [40]. Las aleaciones de estudio muestran deformación inducida entre 2.2 y 2.8 % antes de la fractura (excepto $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.3}$ con $\sim 3.5\%$) estos valores son mayores que lo reportado para aleaciones policristalinas de Ni-Mn-In-Co (1.0%, 100 MPa) y Ni-Mn-In (1.4%, 75 MPa) [58], [57] pero aún menor de lo que se presenta en un monocristal Ni-Mn-In-Co (5.2%, 125 MPa) [107].

La sensibilidad de las temperaturas de transformación respecto a la aplicación de esfuerzo en compresión se relaciona con la $T^*_{0.5}$ como se presenta en la Figura 5.16. La dependencia para el sentido de calentamiento y de enfriamiento están representados en color rojo y azul, respectivamente. Las líneas continuas son guía para la vista. Como se ha mencionado anteriormente los valores correspondientes a esfuerzos bajos ($\sigma < 10 \text{ MPa}$) deben ser tomados con reserva.

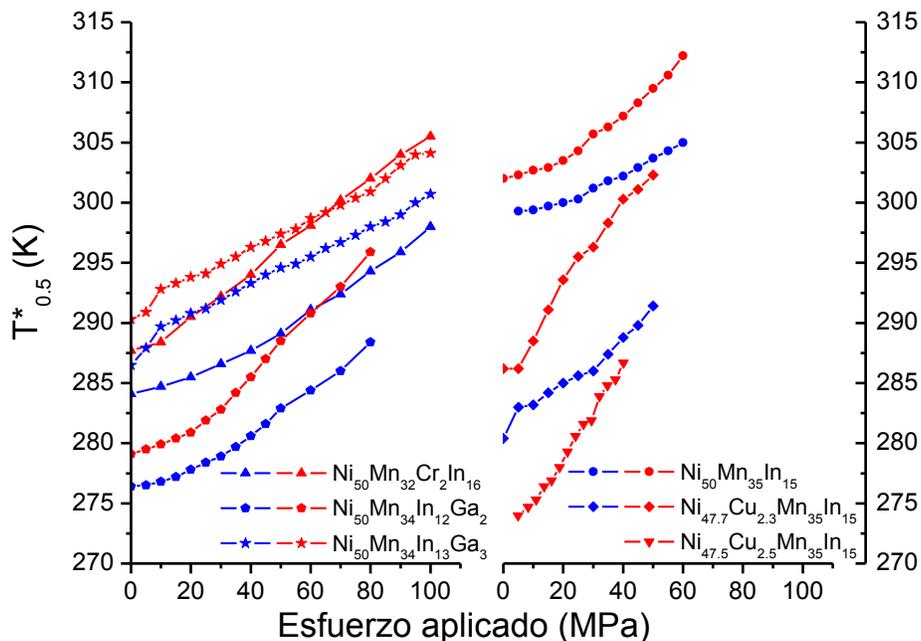


Figura 5.16. Dependencia entre la temperatura de transición media y el esfuerzo aplicado en compresión.

La dependencia de la histéresis térmica con el esfuerzo obtenida de los datos del gráfico anterior se presenta en la Figura 5.17.

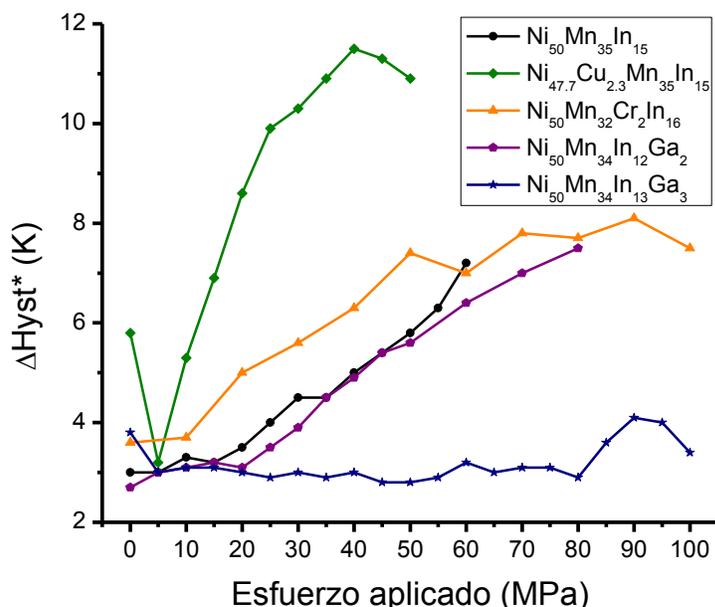


Figura 5.17. Dependencia de la histéresis térmica con el esfuerzo en compresión.

La Tabla 5.2 presenta los valores de sensibilidad de las temperaturas de transformación martensítica para el sentido inverso (*Heating*) y directo (*Cooling*) de la transformación martensítica ($dT^*_{0.5}/d\sigma$), así como la histéresis térmica. Se muestra el valor promedio de $dT^*_{0.5}/d\sigma$ que de manera implícita considera el efecto del esfuerzo en la histéresis térmica.

Aleación	$\Delta Hyst^{**}$	$\Delta Hyst^* _0 \text{ MPa}$	$\left. \frac{dT^*_{0.5}}{d\sigma} \right ^H$	$\left. \frac{dT^*_{0.5}}{d\sigma} \right ^C$	$\frac{dT^*_{0.5}}{d\sigma}$
			K		K MPa ⁻¹
Ni₅₀Mn₃₅In₁₅	4.1	3	0.109	0.171	0.140
Ni_{47.7}Mn₃₅In₁₅Cu_{2.3}	5.3	5.8	0.350	0.194	0.272
Ni_{47.5}Mn₃₅In₁₅Cu_{2.5}	5.7	-	0.375	-	-
Ni₅₀Mn₃₄In₁₆Cr₂	3.0	3.6	0.187	0.141	0.164
Ni₅₀Mn₃₄In₁₄Ga₂	4.3	2.7	0.218	0.153	0.186
Ni₅₀Mn₃₄In₁₃Ga₃	3.2	3.8	0.132	0.128	0.130

Tabla 5.2. Sensibilidad de las temperaturas de transformación martensítica al esfuerzo aplicado e histéresis térmica. **Valores obtenidos DSC.

La comparación entre la histéresis térmica obtenida por calorimetría diferencial de barrido y el valor aproximado $\Delta Hyst^*$ presentan buen acuerdo. La dependencia entre las temperaturas de transformación y el esfuerzo muestra que las aleaciones del sistema Ni_{50-x}Cu_xMn₃₅In₁₅ son las más sensibles (0.27 KMPa⁻¹) del grupo

dejando la mínima sensibilidad para la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ (0.14 KMPa^{-1}). Los valores son similares a los reportados en publicaciones recientes en aleaciones Heusler con $0.14 - 0.24 \text{ KMPa}^{-1}$ [39], [40],

El $dT_M/d\sigma$ está relacionado con la facilidad para inducir la fase martensita mediante la aplicación de esfuerzo, sin embargo no es la única variable a ser considerada. A temperatura dada $T > M_S$ es necesario aplicar esfuerzo tal que $T < M_S|\sigma$, al igual que en el efecto magnetocalórico la cantidad de fase inducida será proporcional al máximo (absoluto) cambio de entropía inducido. De esta forma los valores máximos serán obtenidos cuando el esfuerzo sea capaz de desplazar la temperatura para cumplir $T < M_F|\sigma$.

En el caso del efecto magnetocalórico el intervalo de temperatura en el que se induce la fase prácticamente no sufre cambios, en contraste, en el efecto elastocalórico la aplicación de esfuerzo puede modificar significativamente el intervalo de temperatura en que ocurre la transformación martensítica (ver anexo para curvas $L(T,\sigma)$). El incremento del intervalo de temperatura de la transformación martensítica está relacionado con la compatibilidad entre la dirección de aplicación del esfuerzo y los planos cristalinos en la muestra (explicado por la ley de Schmid). A $T > M_S$ los grupos de variantes de martensita más favorecidas serán inducidas a esfuerzo relativamente bajo, sin embargo, aquellas que se encuentren completamente desfavorecidas sólo se podrán inducir por alto esfuerzo o por temperatura.

El valor máximo del cambio de entropía inducida por esfuerzo también dependerá de la resistencia mecánica de la aleación, en este trabajo el esfuerzo máximo de trabajo fue 100 MPa . Las aleaciones de la familia $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ presentaron fractura a esfuerzo $\sim 50 \text{ MPa}$ lo cual presenta una ligera reducción de la resistencia mecánica respecto a la aleación ternaria (aleación madre) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$. En contraste con este resultado las aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14}\text{Ga}_2$, y $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$ mostraron mayor resistencia. Las aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$ y $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$ no presentaron daño aparente hasta un esfuerzo de 100 MPa .

La reversibilidad del efecto elastocalórico está relacionada con la histéresis y la simetría entre las curvas de cambio de entropía mecanocalórica. Teniendo esto en cuenta, el incremento en la histéresis al aplicar esfuerzo representa una desventaja para tener un intervalo útil de aplicación del fenómeno ya que modifica la simetría entre las curvas $\Delta S_{me}(T)$ según el sentido de medición. La aleación $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.3}$ seguida de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$ deberían entonces mostrar el menor intervalo reversible en el efecto elastocalórico y la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$ los valores más altos de reversibilidad.

La dependencia del mínimo (máximo en valor absoluto) de cambio de entropía inducida para las aleaciones de estudio con el esfuerzo y se presenta en la Figura 5.18. Las líneas continuas son guía visual. Los valores de presentados a la izquierda corresponden a la transformación martensítica inversa (*heating*), a la derecha se muestran los resultados para el sentido directo de la transformación.

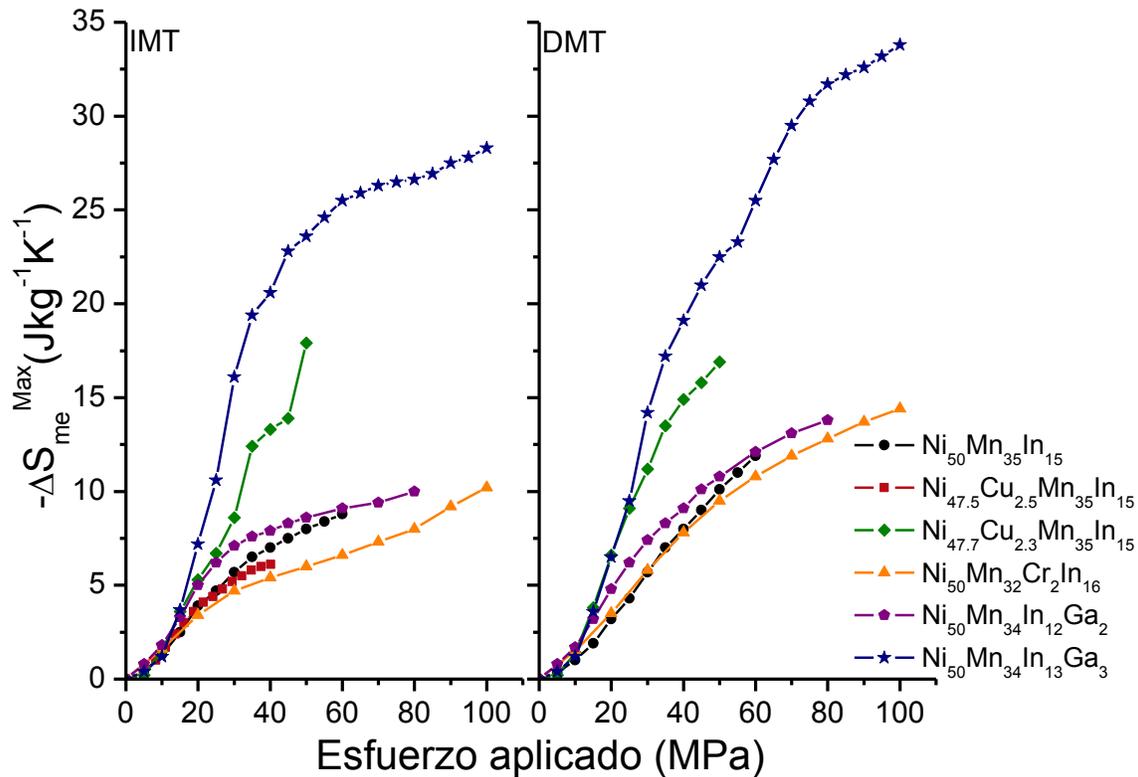


Figura 5.18. Dependencia del máximo cambio de entropía mecánico-calórica en función del esfuerzo aplicado.

En la comparación entre las aleaciones de estudio se tomaron 50 MPa como parámetro considerando la diferencia en la resistencia a la fractura. Como se mencionó previamente, la sensibilidad está relacionada con la máxima respuesta en relación al estímulo aplicado. En este sentido el orden decreciente para $-\Delta S_{me}^{Max}|_{50 \text{ MPa}}$ es $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$, $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.3}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{12}\text{Ga}_2$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$ y $\text{Ni}_{47.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.5}$. Como en el efecto magnetocalórico (y en general cualquier efecto calórico) el máximo cambio de entropía que será posible inducir está relacionado con el cambio de entropía de transformación. Dado que la entropía de un sistema crece al aumentar la temperatura los cambios de entropía de transformación de mayor magnitud se esperan para las aleaciones que presentan la transformación martensítica a temperaturas más altas. Esto explica porque la aleación $\text{Ni}_{47.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.5}$ pese a tener un valor importante de $dT^*_{0.5}/d\sigma$ sólo alcanza $6.5 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ antes de la fractura. El máximo $-\Delta S_{me}^{Max}|_{50 \text{ MPa}}$ corresponde a la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$.

(23.1 JK⁻¹kg⁻¹), en este caso el factor de mayor relevancia es la fracción de variantes de martensita favorecidas con la dirección de esfuerzo que permiten que la transición ocurra en un intervalo de temperatura (7 K) ~independiente del esfuerzo. En contraste el $-\Delta S_{me}^{Max}|_{50 \text{ MPa}}$ mostrado por Ni_{47.7}Mn₃₅In₁₅Cu_{2.3}, alcanza 17.5 JK⁻¹kg⁻¹ en respuesta a un valor alto de $dT^{*0.5}/d\sigma$ pese a que el intervalo en el cual la transformación martensítica ocurre, crece de 10 K |^{10 MPa} a 20 K |^{50 MPa}.

De forma análoga al efecto magnetocalórico, se puede definir el límite inferior como 20 JK⁻¹kg⁻¹ para ser considerado un efecto calórico gigante. En el grupo de estudio únicamente Ni₅₀Mn₃₄In₁₃Ga₃ exhibe efecto elastocalórico gigante (a partir de 40 MPa) hasta -34 JK⁻¹kg⁻¹ para 100 MPa. Para el mismo estímulo Ni₅₀Mn₃₂In₁₆Cr₂, alcanza -14 JK⁻¹kg⁻¹. Dado que $dT^{*0.5}/d\sigma$ es muy similar en ambas aleaciones queda de manifiesto la relevancia que adquiere la compatibilidad entre la dirección de aplicación del esfuerzo y los planos cristalinos de la muestra en el máximo cambio de entropía inducida (en valor absoluto).

La Tabla 5.3 muestra el esfuerzo máximo aplicado antes de la fractura, los resultados promedio obtenidos para el máximo cambio de entropía inducida por esfuerzo, la capacidad refrigerativa RCP₁ y RCP₂ para esfuerzos de interés.

Aleación	Esfuerzo máximo MPa	ΔS_{me}^{Max}	RCP ₁	RCP ₂
		50 MPa/ σ^{Max} JK ⁻¹ kg ⁻¹	50 MPa/ σ^{Max} Jkg ⁻¹	50 MPa/ σ^{Max} Jkg ⁻¹
Ni ₅₀ Mn ₃₅ In ₁₅	60	9.1 / 10.4	66 / 92	50 / 72
Ni _{47.7} Mn ₃₅ In ₁₅ Cu _{2.3}	50	17.4	148	117
Ni _{47.5} Mn ₃₅ In ₁₅ Cu _{2.5}	40	- / 6.5	- / 74	- / 65
Ni ₅₀ Mn ₃₄ In ₁₆ Cr ₂	100	7.8 / 12.3	67 / 195	49 / 161
Ni ₅₀ Mn ₃₄ In ₁₄ Ga ₂	80	9.7 / 11.9	71 / 159	51 / 133
Ni ₅₀ Mn ₃₄ In ₁₃ Ga ₃	100	23.0 / 31.0	115 / 283	92 / 233

Tabla 5.3. Cambio de entropía y capacidad calorífica inducidos por esfuerzo evaluados a 50 MPa y esfuerzo máximo.

Los reportes del cambio de entropía inducida por esfuerzo no son abundantes en la literatura. Entre los primeros reportes en aleaciones tipo Heusler se tienen valores de 5.5 y 2.5 JK⁻¹kg⁻¹ a esfuerzo moderado de ~10 MPa en Ni_{52.6}Mn_{21.9}Ga_{24.2}Fe_{1.3} y Ni_{50.5}Mn_{21.7}Ga_{24.7}Co_{3.1} [37] y [38]. En trabajos reportados durante 2014 y 2015 se han reportado 21 y 5.4 JK⁻¹kg⁻¹ para 100 MPa en las aleaciones cuaternarias Ni₄₆Mn₃₈Sb₁₂Co₄ y Ni_{45.7}Mn_{36.6}In_{13.3}Co_{5.1}. En el sistema ternario la aleación Ni₄₈Mn₃₅In₁₇ mostró 6.4 y 10.3 JK⁻¹kg⁻¹ como respuesta a 75 y 150 MPa, respectivamente, [40], [26], [57]. El efecto elastocalórico en el intervalo de temperatura de interés también se presenta en otros materiales como Fe₄₉Rh₅₁

(7.8 JK⁻¹kg⁻¹, 530 MPa), Cu_{69.6}Al_{27.7}Ni_{2.7}(22 JK⁻¹kg⁻¹, 150 MPa) y NiTi (32 JK⁻¹kg⁻¹, 650 MPa) [18].

En el sistema ternario la aleación Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ iguala el valor $-\Delta S_{me}^{Max}$ reportado para Ni₄₈Mn₃₅In₁₇ con el 40% del esfuerzo. Con excepción de la aleación Ni_{47.5}Mn₃₅In₁₅Cu_{2.5} el $-\Delta S_{me}^{Max}$ presentado por las aleaciones de estudio es mayor entre 17 y 300 % al mayor reportado en las aleaciones Ni₄₈Mn₃₅In₁₇ y Ni_{45.7}Mn_{36.6}In_{13.3}Co_{5.1} [57], [26].

En la literatura hay reportes para aleaciones NiTi donde se reporta un cambio de entropía inducida hasta 74 JK⁻¹kg⁻¹ para 800 MPa. La Tabla 5.4 presenta un resumen de valores relacionados al efecto mecanocalórico en el intervalo de temperatura cercano a ambiente para materiales seleccionados. Las aleaciones Ni_{47.7}Mn₃₅In₁₅Cu_{2.3} y Ni₅₀Mn₃₄In₁₃Ga₃ presentan una relación $-\Delta S_{me}^{Max}/\sigma$ aplicada (sensibilidad del cambio de entropía inducida al esfuerzo) hasta 20 veces mayor que otros materiales mecanocalóricos.

Material	T ₀ K	$-\Delta S_{me}^{Max}$ JK ⁻¹ kg ⁻¹	Esfuerzo aplicado MPa	$-\Delta S_{me}^{Max}/\sigma$ JK ⁻¹ kg ⁻¹ /GPa	Ref.
Ni _{49.26} Mn _{36.08} In _{14.66}	293	24	260	94.3	[55]
Cu _{69.6} Al _{27.7} Ni _{2.7}	308	22	150	146.7	[18]
Cu _{68.1} Zn _{15.8} Al _{16.1}	300	21	130	161.5	
Cu _{64.6} Zn _{33.7} Sn _{1.87}	296	15	200	75.0	
NiTi	295	32	650	49.2	
Ni _{50.1} Ti _{49.9}	343	45	900	50.0	
Ni _{50.2} Ti _{49.8}	296	74	800	92.5	
Fe _{68.8} Pd _{31.2}	240	4.2	100	42.0	
Fe ₄₉ Rh ₅₁	311	7.8	530	14.7	
Ni ₄₆ Mn ₃₈ Sb ₁₂ Co ₄	296	21	104	92.3	[40]
Ni ₄₈ Mn ₃₅ In ₁₇	313	10.3	150	68.7	[57]
Ni _{45.7} Mn _{36.6} In _{13.3} Co _{5.1}	300	5.4	100	54.0	[26]
Ni ₅₀ Mn ₃₅ In ₁₅	304	10.4	60	173.3	Este trabajo
Ni _{47.7} Mn ₃₅ In ₁₅ Cu _{2.3}	301	17.4	50	348.0	
Ni _{47.5} Mn ₃₅ In ₁₅ Cu _{2.5}	277	6.5	40	162.5	
Ni ₅₀ Mn ₃₄ In ₁₆ Cr ₂	298	12.3	100	123.0	
Ni ₅₀ Mn ₃₄ In ₁₄ Ga ₂	290	11.9	80	148.8	
Ni ₅₀ Mn ₃₄ In ₁₃ Ga ₃	299	31	100	310.0	

Tabla 5.4. Valores del efecto mecanocalórico en materiales seleccionados. Temperatura del mínimo de cambio de entropía inducida por esfuerzo, valor mínimo de cambio de entropía, esfuerzo aplicado y sensibilidad del cambio de entropía al esfuerzo aplicado.

El efecto elastocalórico y el barocalórico (BCE) se denominan efectos mecanocalóricos. El valor máximo reportado de $-\Delta S_{me}$ en una aleación Heusler corresponde a la aleación $Ni_{49.26}Mn_{36.08}In_{14.66}$ con $24.0 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ aplicando presión hidrostática de 260 MPa [55]. Los valores obtenidos por la aleación $Ni_{47.7}Mn_{35}In_{15}Cu_{2.3}$ ($17.4 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$, 50 MPa) son cercanos a los reportados para $Ni_{46}Mn_{38}Sb_{12}Co_4$ y $Ni_{49.26}Mn_{36.08}In_{14.66}$ (BCE) utilizando un estímulo mucho menor. La aleación $Ni_{50}Mn_{34}In_{13}Ga_3$ presentó un máximo cambio de entropía inducido por esfuerzo $\sim 50\%$ mayor al reportado para $Ni_{46}Mn_{38}Sb_{12}Co_4$. Respecto al cambio de entropía inducida por presión hidrostática mostrado por $Ni_{49.26}Mn_{36.08}In_{14.66}$ es practicante igualado a 50 MPa y superado por $\sim 30\%$ para 100 MPa.

La capacidad refrigerativa es un factor de relevancia en la evaluación de un material para refrigeración no convencional. La Figura 5.19 presenta las curvas de capacidad refrigerativa para las aleaciones $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$, $Ni_{47.7}Mn_{35}In_{15}Cu_{2.3}$ y $Ni_{47.5}Mn_{35}In_{15}Cu_{2.5}$ relacionadas por la sustitución de Ni por Cu. La Figura 5.20 presenta las curvas de capacidad refrigerativa para las aleaciones $Ni_{50}Mn_{32}In_{16}Cr_2$, $Ni_{50}Mn_{34}In_{14}Ga_2$ y $Ni_{50}Mn_{34}In_{13}Ga_3$. Los criterios RCP_1 y RCP_2 se presentan a la izquierda y derecha respectivamente. Las líneas sólidas son guías visuales. Los colores azul y rojo representan lo obtenido durante la transformación martensítica inversa (heating) y directa (cooling), respectivamente.

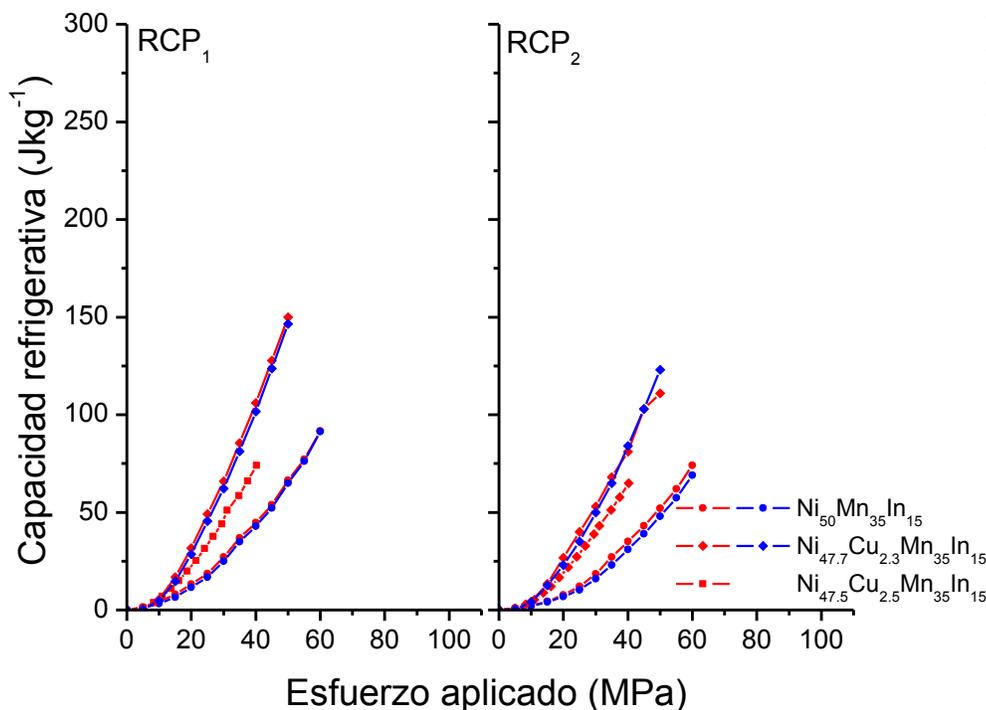


Figura 5.19. Dependencia entre la capacidad refrigerativa y el esfuerzo aplicado para las aleaciones $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$, $Ni_{48}Mn_{35}In_{15}Cu_2$, $Ni_{47.7}Mn_{35}In_{15}Cu_{2.3}$ y $Ni_{47.5}Mn_{35}In_{15}Cu_{2.5}$. Los valores obtenidos para el criterio RCP_1 y RCP_2 se presentan en el gráfico izquierdo y derecho, respectivamente.

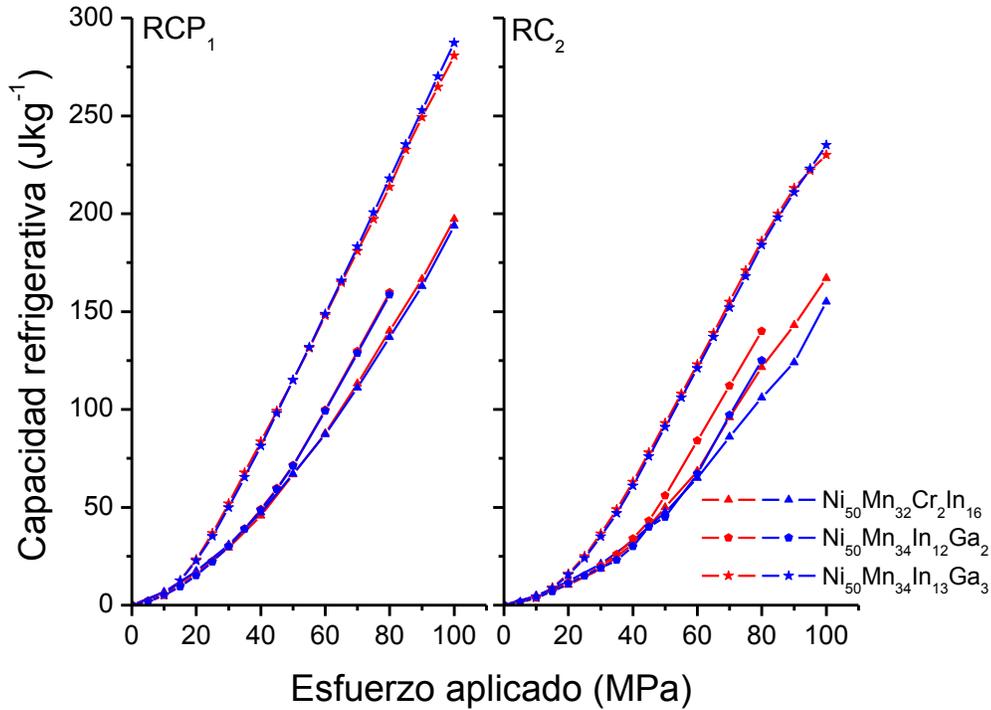


Figura 5.20. Dependencia entre la capacidad refrigerativa y el esfuerzo aplicado para las aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14}\text{Ga}_2$ y $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$. Los valores obtenidos para el criterio RCP_1 y RCP_2 se presentan en el gráfico izquierdo y derecho, respectivamente.

Pese a la diferencia en el máximo $-\Delta S_{\text{me}}^{\text{Max}}$ entre los sentidos directo e inverso de la transformación martensítica (ver Figura 5.18) se aprecia la congruencia en la capacidad refrigerativa. Esto sugiere la tendencia a compensar el valor máximo de $-\Delta S_{\text{me}}^{\text{Max}}$ con el intervalo de temperatura. Sin embargo, se debe hacer mención que estos valores corresponden al valor que se presenta durante el primer evento, es decir no son cíclicos. Para que la reversibilidad se presente a una temperatura dada es necesario que $-\Delta S_{\text{me}}$ sea diferente de cero independientemente del sentido en que se haya medido. Los límites del intervalo reversible del efecto elastocalórico se pueden deducir por concepto como $M_s|\sigma$ y $A_s|^{0 \text{ MPa}}$, para alta y baja temperatura, respectivamente. Lamentablemente la sustracción de las irreversibilidades no se puede aproximar únicamente por el intervalo de operación reversible.

El reporte de la capacidad refrigerativa es poco habitual en el estudio del efecto elastocalórico. Para $\text{Ni}_{52.6}\text{Mn}_{21.9}\text{Ga}_{24.2}\text{Fe}_{1.3}$ y $\text{Ni}_{50.5}\text{Mn}_{21.7}\text{Ga}_{24.7}\text{Co}_{3.1}$ se reportan valores moderados de $\sim 12 \text{ Jkg}^{-1}$ a 10 MPa [37] y [38]. De la curva $-\Delta S_{\text{me}}(T)$ en la aleación $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{38}\text{Sb}_{12}\text{Co}_4$ se aproxima RCP_1 en 260 Jkg^{-1} , ligeramente menor al presentado por $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$, ambas evaluadas a 100 MPa.

La primera comparación debe hacerse entre la aleación ternaria y las cuaternarias ya que debe recordarse que el trabajo está enfocado en la mejora de la respuesta calorífica de aleaciones del sistema Ni-Mn-In con la adición de Cu, Mn o Ga. En este sentido se debe poner atención que con excepción de Ni_{47.5}Mn₃₅In₁₅Cu_{2.5} las aleaciones presentan una mejora en la capacidad refrigerativa respecto a la aleación Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ obteniendo Ni₅₀Mn₃₄In₁₃Ga₃ los valores más altos.

Una comparación más exhaustiva puede hacerse con la capacidad refrigerativa para el efecto magnetocalórico y elastocalórico en las aleaciones de trabajo presentada en la Tabla 5.5. Al lado izquierdo se presenta la RCP₁ y RCP₂ que se presenta en el efecto magnetocalórico. Al lado derecho los valores análogos para el efecto elastocalórico. La magnitud del estímulo se especifica en el encabezado.

Aleación	RCP ₁	RCP ₂	RCP ₁ σ ^{Max}	RCP ₂ σ ^{Max}	σ ^{Max}
	(2 T / 5 T)	(2 T / 5 T)	Jkg ⁻¹		MPa
Ni ₅₀ Mn ₃₅ In ₁₅	70 / 210	51 / 186	92	72	60
Ni _{47.7} Mn ₃₅ In ₁₅ Cu _{2.3}	88 / 233	65 / 201	148	117	50
Ni _{47.5} Mn ₃₅ In ₁₅ Cu _{2.5}	122 / 330	110 / 315	74	65	40
Ni ₅₀ Mn ₃₄ In ₁₆ Cr ₂	35 / 115	21 / 90	195	161	100
Ni ₅₀ Mn ₃₄ In ₁₄ Ga ₂	107 / 272	86 / 250	159	133	80
Ni ₅₀ Mn ₃₄ In ₁₃ Ga ₃	65 / 182	50 / 158	283	233	100

Tabla 5.5. Capacidad calorífica de las aleaciones de estudio para los efectos magneto- y elastocalórico.

A pesar de que 5 T es uno de los valores de referencia en la evaluación del efecto magnetocalórico no es un campo magnético moderado y esto debe ser considerado en la comparación. La capacidad refrigerativa evaluada a 2 T para aleación Ni₅₀Mn₃₅In₁₅, se ve superada por la análoga obtenida para el esfuerzo máximo en cada aleación. En términos generales se puede observar que la capacidad refrigerativa en las aleaciones hasta el esfuerzo de fractura es mayor que la que presentan a 2 T (excepto por Ni_{47.5}Mn₃₅In₁₅Cu_{2.5}). Es importante dar énfasis que el desgaste (fatiga) en el material es un inconveniente que no se presenta en el efecto magnetocalórico. La RCP₂ máxima para el efecto magnetocalórico (Ni_{47.5}Mn₃₅In₁₅Cu_{2.5}) evaluada a 5 T es ~35% mayor a RCP₂ evaluada a 100 MPa para Ni₅₀Mn₃₄In₁₃Ga₃, en este caso en particular donde la muestra no llegó a fracturarse la proximidad entre resultados sugiere que Ni₅₀Mn₃₄In₁₃Ga₃ puede ser considerada como candidata en refrigeración mecánica.

Es de interés notar que la adición de Cu en Ni-Mn-In mejora las propiedades magnetocalóricas (ΔS_{Mag}, RCP y dT_M/dμ_oH) sobre las mecanocalóricas pese a la

alta $dT_M/d\sigma$ por la fragilidad de la aleación resultante. Por otro lado la adición de Cr parece favorecer el efecto elastocalórico sobre el magnetocalórico principalmente incrementando la resistencia mecánica. Finalmente la adición de Ga a Ni-Mn-In ofrece mejoras en las propiedades mecanocalóricas (ΔS_{me} , RCP y $dT_M/d\sigma$) y la respuesta magnetocalórica se ve fuertemente influenciada por T_C-T_M (depende del contenido de Ga en la aleación). Sin embargo los resultados no son concluyentes respecto a si la adición de Cu, Cr o Ga a Ni-Mn-In favorecerá a un efecto calórico particular sobre la cantidad del elemento sustituido.

El cambio temperatura adiabático inducido por esfuerzo tiene reportes en materiales con tierras raras y aleaciones dúctiles como Ni-Ti y Cu-Zn-Al. Alcanzando valores de 15 K a 600 MPa [108]. La Tabla 5.6 muestra los valores de cambio de temperatura adiabático en el intervalo de temperatura cercano a ambiente para aleaciones tipo Heusler y otros materiales de referencia. El cociente entre el cambio de temperatura adiabática y el esfuerzo aplicado es una variable relacionada con la sensibilidad del material al efecto elastocalórico.

Aleación	T_0	$-\Delta T_{ad}$	$-\Delta\sigma$	$\Delta T/\Delta\sigma$	Ref.
	K		GPa	KGPa ⁻¹	
Ni_{48.9}Ti_{51.1}	312	13.0	0.60	21.6	[108]
Cu₆₈Zn₁₆Al₁₆	250-320	6-7.5	0.28	25.5	[32]
Fe₄₉Rh₅₁	308	5.0	0.53	9.4	[109]
Fe_{68.8}Pd_{31.2}	250	1.9	0.10	20.0	[110]
Ni₄₈Mn₃₅In₁₇	313	4.0	0.30	13.3	[57]
Ni_{45.7}Mn_{36.6}In_{13.3}Co_{5.1}	300	3.5	0.10	35.0	[58]
Ni₄₅Mn_{36.4}In_{13.6}Co₅	296	3-4	0.15	26.7	[59]
Ni₅₀Mn₃₄In₁₆Cr₂	293	2.0	0.10	20.0	Este trabajo
Ni₅₀Mn₃₄In₁₃Ga₃	299	4.9	0.10	49.0	

Tabla 5.6. Cambio de temperatura adiabático en materiales mecanocalóricos.

En 2014 y 2015 algunos trabajos han sido reportados en aleaciones similares a las de este estudio con la etiqueta de efecto elastocalórico gigante. La máxima respuesta en la variación de temperatura adiabática está relacionada tanto con i) la sensibilidad al esfuerzo y ii) el intervalo en que la fase martensita puede ser inducida con el esfuerzo aplicado (intervalo útil). Una consecuencia de un intervalo útil más amplio es una reducción del máximo $-\Delta T_{ad}$ las aleaciones Ni₅₀Mn₃₄In₁₆Cr₂ y Ni₅₀Mn₃₄In₁₃Ga₃ presentan un ejemplo de ello. En intervalo útil y valor máximo de para Ni₅₀Mn₃₄In₁₆Cr₂ es (16 K, 2.0K), respectivamente, mientras que para Ni₅₀Mn₃₄In₁₃Ga₃ es (10 K, 4.9 K). Siendo esta última la que ofrece la mayor sensibilidad al efecto elastocalórico de la tabla 5.6.

En miras de la aplicación de un material para refrigeración se debe considerar la resistencia al ciclado. La fatiga es una dificultad en cualquier material sometido a ciclos de compresión-liberación. Aleaciones Ni-Ti-Cu han mostrado estabilidad al ciclado (hasta 1500 ciclos) [29]. Para obtener el mapeo de $-\Delta T_{ad}$ vs T_0 las aleaciones $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}Cr_2$ y $Ni_{50}Mn_{34}In_{13}Ga_3$ fueron sometidas a ~300 ciclos de compresión-liberación sin presentar fatiga aparente. La fatiga y fractura por incompatibilidad entre la dirección de aplicación del esfuerzo y el crecimiento cristalino pueden ser reducida mediante la modificación de la microestructura ayudando a prolongar la vida útil del material [57], [58] y [59].

Capítulo 6

Estudio del efecto magnetocalórico en un compuesto de aleaciones $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$

Una alternativa explorada en la literatura para incrementar el intervalo de operación del efecto magnetocalórico es el uso de materiales compuestos o compósitos. En este Capítulo se describe la propuesta de un material compuesto con efecto magnetocalórico en torno a la transición estructural utilizando las aleaciones $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_2$, $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.3}$ y $\text{Ni}_{47.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.5}$, reportadas en el Capítulo 4. El compósito se estudió utilizando calorimetría diferencial de barrido con campo magnético aplicado (DSC (H)). El ensamble del compósito consistió en una serie de placas apiladas de aleación. Se presentan curvas de cambio de entropía magnética para las aleaciones de forma individual utilizadas para generar la propuesta inicial y las curvas de calorimetría diferencial de barrido y cambio de entropía magnética del compósito resultante.

El desarrollo de este estudio conlleva dos etapas i) propuesta inicial y ii) medición en el compósito resultante. Para la propuesta inicial fue necesario considerar el efecto magnetocalórico convencional debido a la transición ferro-paramagnética en la austenita de las aleaciones. Se determinó su valor a partir de isothermas de magnetización (Quantum Desing, PPMS-9T) y la relación de Maxwell $(\partial S/\partial H)_T = (\partial M/\partial T)_H$. La medición en el compósito final fue realizada en mediante DSC (H) utilizando el método descrito en el Capítulo 4 en colaboración con el grupo de Física de los materiales de la Universidad de Barcelona, en Barcelona España. En La Tabla 6.1 se muestra la masa de aleación empleada en cada medición.

Aleación	Masa ± 0.0001 (g)	
	PPMS	DSC (H)
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$	0.0162	0.1330
$\text{Ni}_{48}\text{Cu}_2\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$	0.0145	0.1768
$\text{Ni}_{47.7}\text{Cu}_{2.3}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$	0.0175	0.3966
$\text{Ni}_{47.5}\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$	0.0349	0.1410

Tabla 6.1. Masas utilizadas en la medición del cambio de entropía magnética.

Los resultados presentados en este capítulo han sido publicados en el *Journal of Physics D: Applied Physics* con el título *Expanding the magnetocaloric operation range in Ni–Mn–In Heusler alloys by Cu-doping* (J. Phys. D: Appl. Phys. **49** (2016)

125006). Para guardar congruencia se debe hacer mención que en dicha publicación se hace referencia a las aleaciones por su contenido de cobre determinado a partir de EDS, de la misma forma se hará en el resto del capítulo. La Tabla 6.2 presenta el contenido atómico determinado por EDS para las aleaciones.

Nombre de referencia	Composición nominal	Composición EDS
Cu₀	Ni ₅₀ Mn ₃₅ In ₁₅	Ni _{50.1} Mn _{35.3} In _{14.6}
Cu_{1.9}	Ni ₄₈ Mn ₃₅ In ₁₅ Cu ₂	Ni _{49.4} Mn _{33.9} In _{14.8} Cu _{1.9}
Cu_{2.2}	Ni _{47.7} Mn ₃₅ In ₁₅ Cu _{2.3}	Ni _{49.0} Mn _{33.8} In _{15.0} Cu _{2.2}
Cu_{2.7}	Ni _{47.5} Mn ₃₅ In ₁₅ Cu _{2.5}	Ni _{48.5} Mn _{34.3} In _{14.5} Cu _{2.7}

Tabla 6.2. Nomenclatura y composición de las aleaciones de estudio.

Para las aleaciones que presentan efecto magnetocalórico inverso la transformación martensítica en magnetometría se observa como un incremento repentino en la magnetización de la muestra (durante el calentamiento) ya que la fase austenita presenta mayor magnetización que la martensita. Las curvas de magnetización en función de temperatura tomadas a 0.005 y 5 T se presentan en las Figuras 6.1 y 6.2.

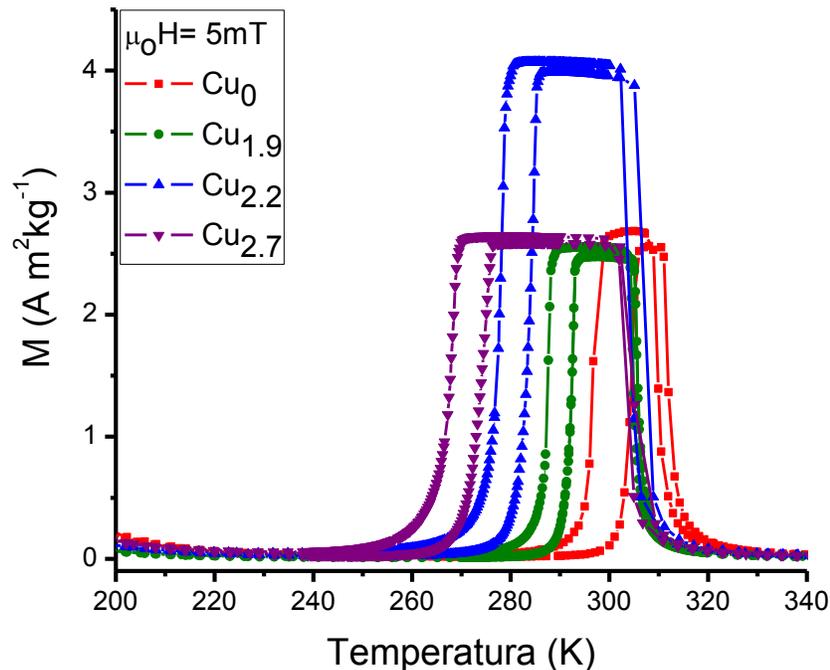


Figura 6.1. Magnetización a bajo campo magnético en Ni_{50-x}Cu_xMn₃₅In₁₅.

La caída abrupta en la magnetización de las curvas tomadas a bajo campo es debida a la temperatura de Curie (T_C) de la austenita. T_{CA} presenta un ligero decrecimiento al aumentar el contenido de Cu en la aleación (Ver Tabla 6.3).

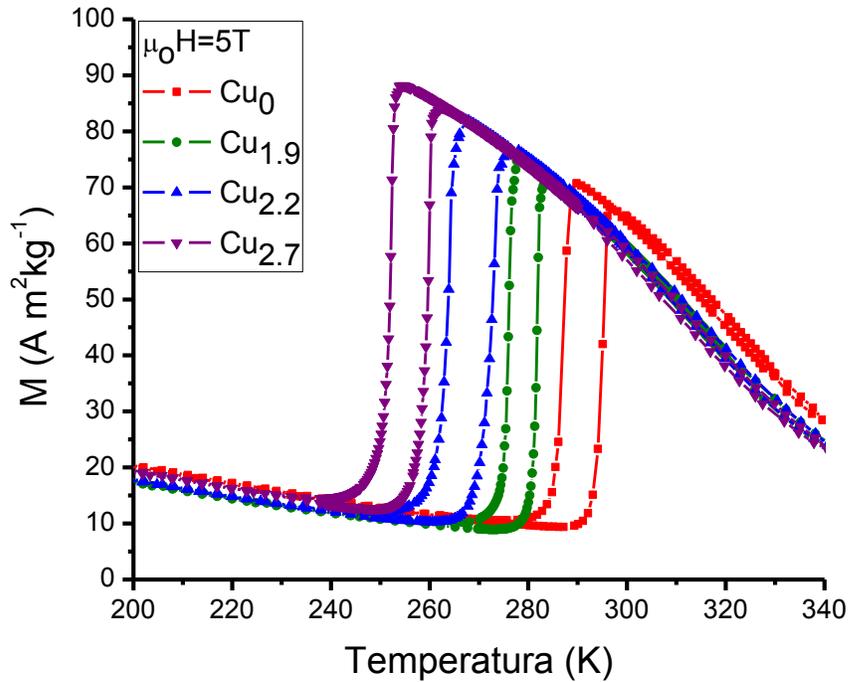


Figura 6.2. Magnetización a 5 T en las aleaciones $Ni_{50-x}Cu_xMn_{35}In_{15}$.

La diferencia en la magnetización (ΔM) a alto campo muestra un incremento a razón del aumento en el contenido de Cu en la aleación. La ΔM pasa de $56 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ para la aleación Cu_0 a $71 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ para $Cu_{2.7}$. Esta monotonía sugiere que la diferencia en la magnetización en la muestra $Cu_{2.2}$ en la curva a bajo campo no tiene relevancia.

El valor de la variación de entropía magnética se determinó a partir de isothermas de magnetización empleando la expresión (método indirecto)

$$\Delta S_{Mag} = \mu_0 \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH$$

El protocolo con el que se trabajó implica la desmagnetización de la muestra entre cada isoterma adquirida. Para ello el espécimen es llevado i) a temperatura mayor a T_{CA} y posteriormente en ausencia de campo magnético ii) a la temperatura donde será magnetizada. El intervalo donde se midieron las curvas de aplicación de campo magnético (*Field up*) corresponde a sentido inverso de la transformación martensítica ya que es aprovechada la propiedad metamagnética de las aleaciones (capacidad de inducir austenita por campo magnético).

Las isotermas de magnetización hasta 5 T de las aleaciones $\text{Ni}_{50.1}\text{Mn}_{35.3}\text{In}_{14.6}$, $\text{Ni}_{49.4}\text{Mn}_{33.9}\text{In}_{14.8}\text{Cu}_{1.9}$, $\text{Ni}_{49.0}\text{Mn}_{33.8}\text{In}_{15.0}\text{Cu}_{2.2}$ y $\text{Ni}_{48.5}\text{Mn}_{34.3}\text{In}_{14.5}\text{Cu}_{2.7}$ se presentan en las Figuras 6.3, 6.4, 6.5 y 6.6.

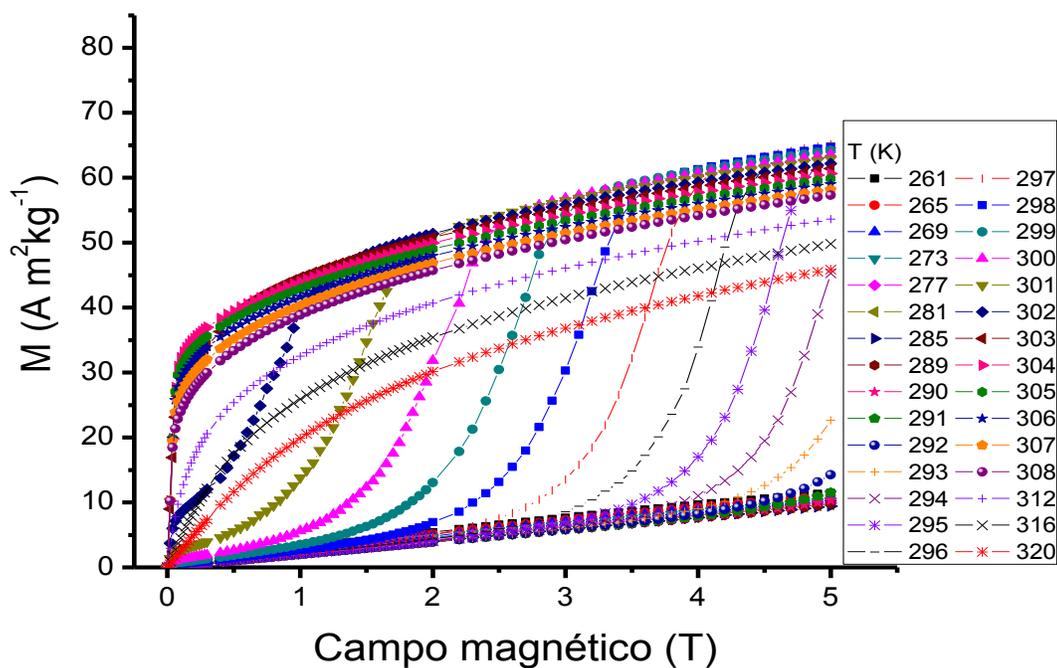


Figura 6.3. Isotermas de magnetización $\text{Ni}_{50.1}\text{Mn}_{35.3}\text{In}_{14.6}$ (Cu_0).

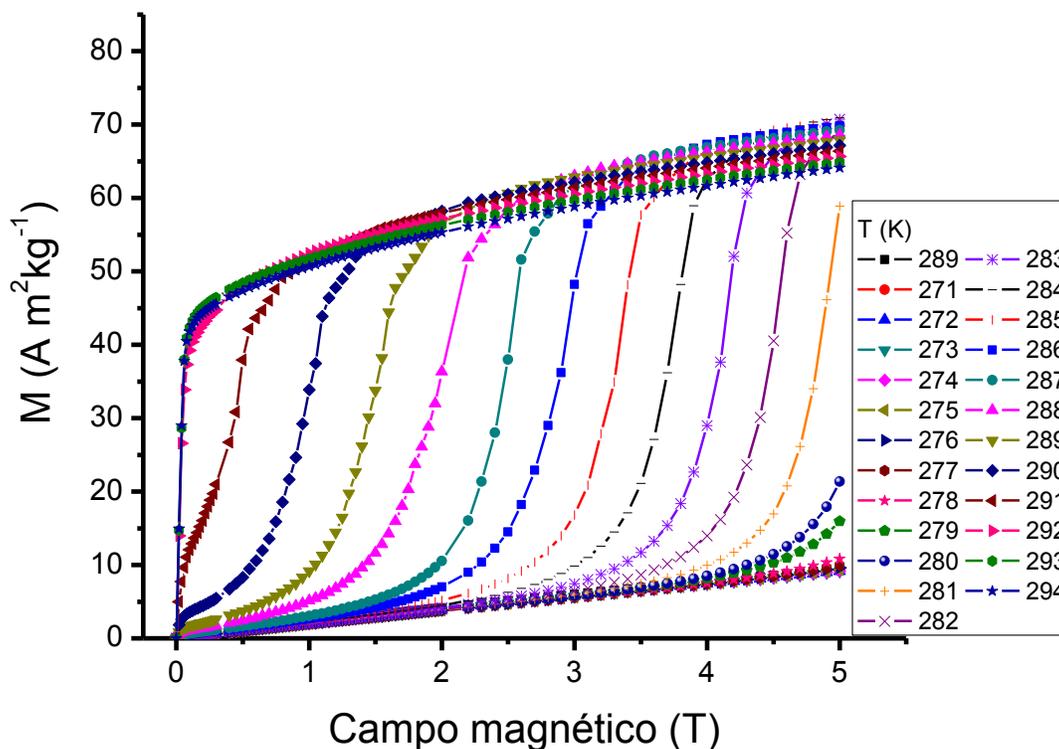


Figura 6.4. Isotermas de magnetización para $\text{Ni}_{49.4}\text{Mn}_{33.9}\text{In}_{14.8}\text{Cu}_{1.9}$ ($\text{Cu}_{1.9}$).

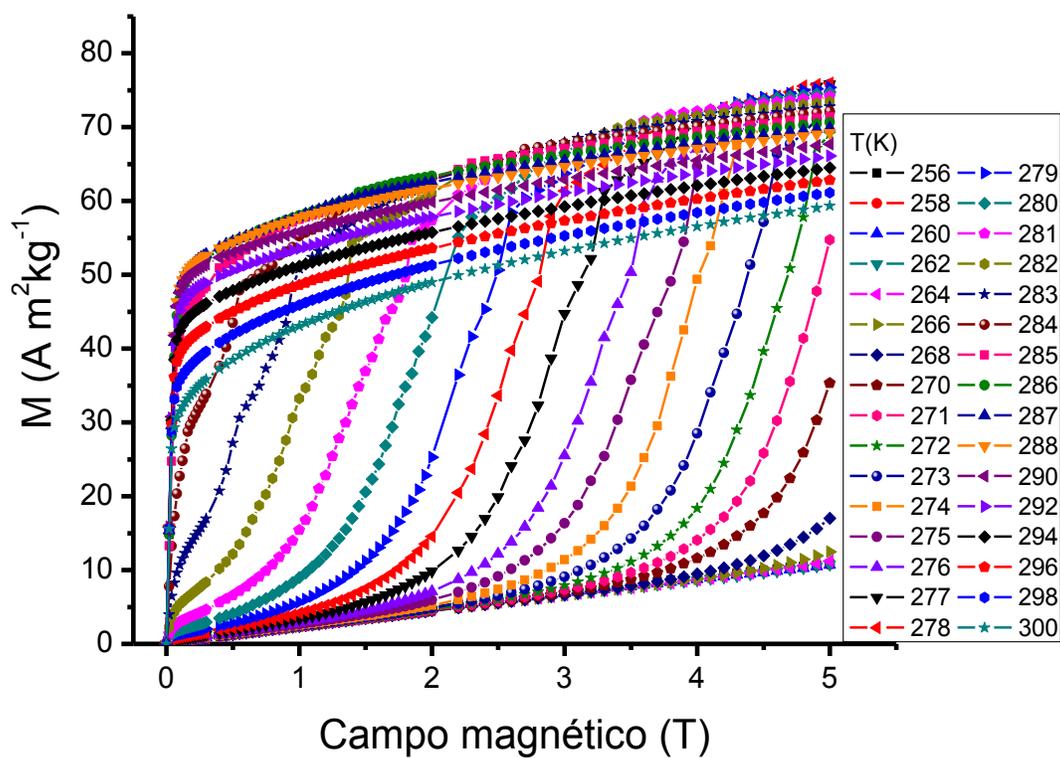


Figura 6.5. Isotermas de magnetización para $\text{Ni}_{49.0}\text{Mn}_{33.8}\text{In}_{15.0}\text{Cu}_{2.2}$ ($\text{Cu}_{2.2}$).

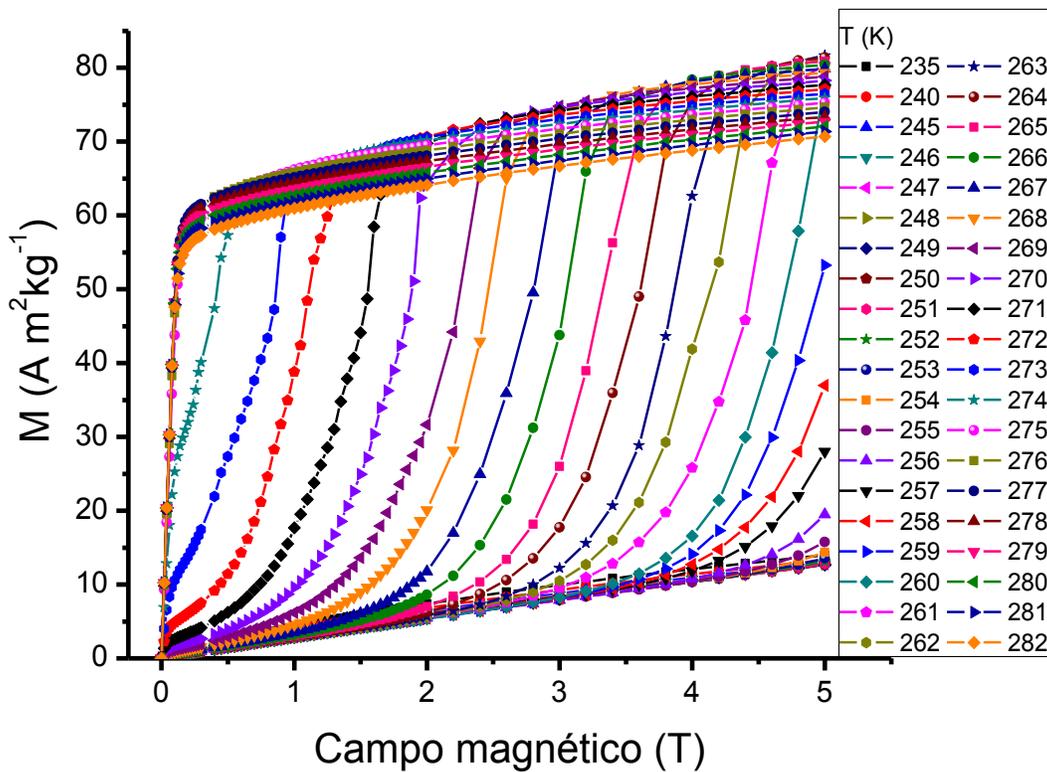


Figura 6.6. Isotermas de magnetización para $\text{Ni}_{48.5}\text{Mn}_{34.3}\text{In}_{14.5}\text{Cu}_{2.7}$ ($\text{Cu}_{2.7}$).

En las isotermas de las aleaciones dopadas con Cu se presentan algunos “saltos” en la magnetización, esto podría deberse al crecimiento de dominios magnéticos o giro de los mismos en la dirección del campo magnético cuando éste alcanza un valor crítico. Sin embargo en las isotermas de magnetización se tienen patrones comunes en la magnetización de las aleaciones metamagnéticas según el intervalo de temperatura donde se adquieren,

- i) Las isotermas que corresponden a $T \ll A_s$ presentan un comportamiento lineal de la magnetización con el campo magnético, esto se debe a la naturaleza paramagnética de la martensita (Parte inferior de las curvas $M(T)$)
- ii) Las curvas donde $T < A_s$ pero es posible inducir parcialmente la austenita (este intervalo depende de $dT_M/d\mu_0H$). El comportamiento lineal inicial se debe a la magnetización de la martensita paramagnética y el incremento abrupto en la magnetización muestra la inducción de austenita por campo magnético.
- iii) A T cercana a A_s el material se magnetiza rápidamente con el incremento en el campo magnético y alcanzando los valores máximos de magnetización. La magnetización corresponde prácticamente a la austenita ferromagnética.
- iv) Cuando $T > A_s$ y cercana a T_{CA} la magnetización crece rápidamente, ya que se está magnetizando un material ferromagnético, pero el máximo en la magnetización comienza a decaer con la proximidad con T_{CA} ya que la energía de vibración (relacionada con temperatura) se acerca a la de acoplamiento ferromagnético.

La determinación del cambio de entropía magnético utilizando calorimetría diferencial de barrido en presencia de campo magnético se presentó en el Capítulo 4. Las curvas de cambio de entropía magnética en función de la temperatura y campo magnético para el sentido inverso de transformación martensítica se comparan con las obtenidas por método indirecto (relación de Maxwell) en las Figura 6.7, 6.8, 6.9 y 6.10. Para cada aleación las curvas de calorimetría diferencial de barrido aplicando campo magnético se presentan en el Capítulo de anexos. Las líneas continuas corresponden a las curvas $\Delta S_{Mag}(T,H)$ obtenidas por DSC (H) y las líneas discontinuas al resultado obtenido por relación de Maxwell. El campo magnético se especifica por el color.

Entre el resultado obtenido por el método semi-directo e indirecto se presenta una ligera diferencia en el máximo de $\Delta S_{Mag}(T,H)$ y un desplazamiento de temperatura. Sin embargo, los resultados son consistentes considerando la diferencia en las masas (un orden de magnitud) y el control de temperatura entre

las técnicas. Debe hacerse mención la variación de entropía magnética está evaluada hasta 5 y 6 T para los métodos indirecto y semi-directo, respectivamente. Nótese que a pesar del desplazamiento en temperatura de la curva $\Delta S_{\text{Mag}}(T,H)$ el intervalo de aplicación en temperatura es consistente para ambos métodos de determinación.

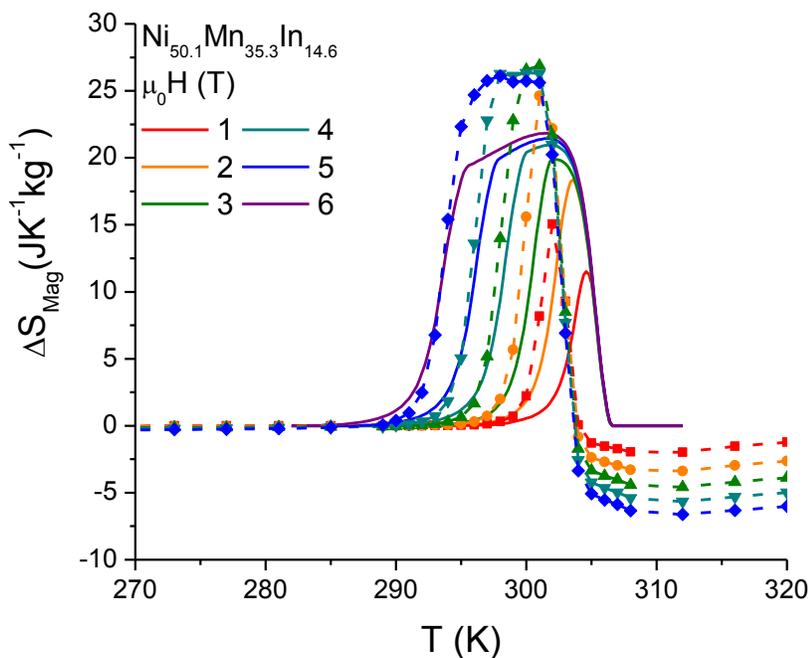


Figura 6.7. Cambio de entropía magnético en la aleación $\text{Ni}_{50.1}\text{Mn}_{35.3}\text{In}_{14.6}$ (Cu_0).

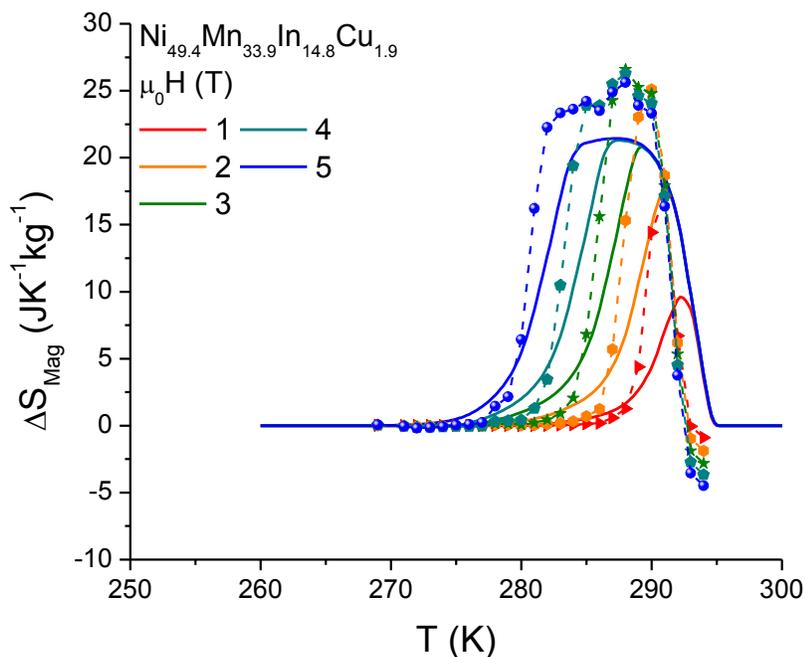


Figura 6.8. Cambio de entropía magnético en la aleación $\text{Ni}_{49.4}\text{Mn}_{33.9}\text{In}_{14.8}\text{Cu}_{1.9}$ ($\text{Cu}_{1.9}$).

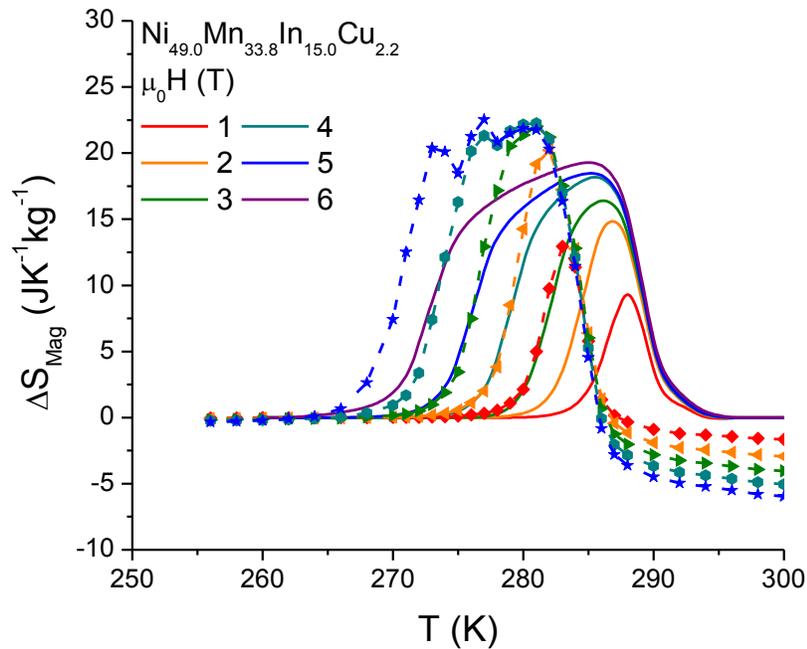


Figura 6.9. Cambio de entropía magnético en la aleación $\text{Ni}_{49.0}\text{Mn}_{33.8}\text{In}_{15.0}\text{Cu}_{2.2}$ ($\text{Cu}_{2.2}$).

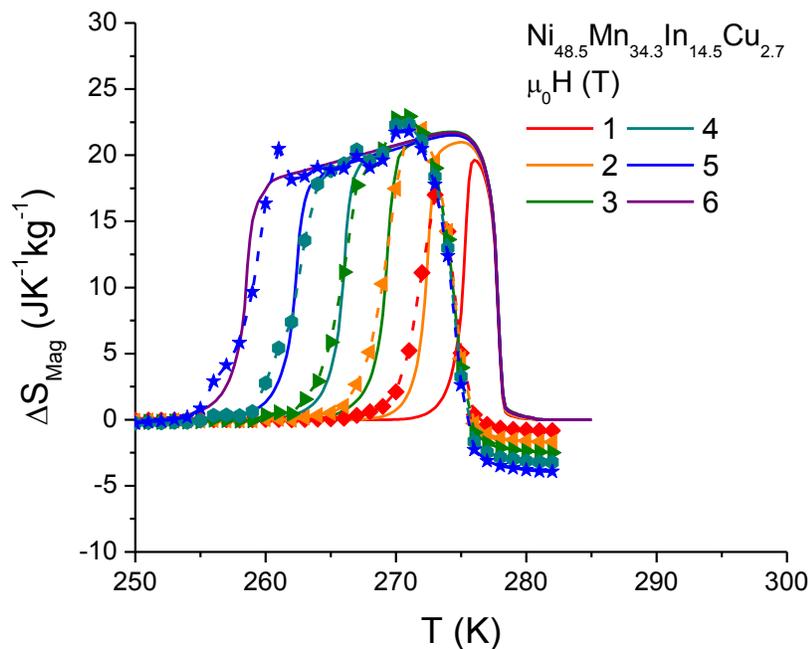


Figura 6.10. Cambio de entropía magnético en la aleación $\text{Ni}_{48.5}\text{Mn}_{34.3}\text{In}_{14.5}\text{Cu}_{2.7}$ ($\text{Cu}_{2.7}$).

En la Tabla 6.3 se enlistan valores de interés para la comparación de la respuesta magnetocalórica entre las aleaciones de la familia $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ obtenidos por magnetometría y DSC (H). Se presenta la temperatura de Curie y la sensibilidad de las temperaturas de transformación evaluadas durante el enfriamiento. Se muestra también la histéresis térmica, el cambio de entropía de transformación

martensítica y el cambio de entropía magnética evaluada a 5 y 6 T mediante DSC (H).

Aleación	T _c	ΔHyst	$\frac{dT_M}{d\mu_0 H}$	ΔS _{Tr} ^{10T}	ΔS _{Mag} ^{5T}	ΔS _{Mag} ^{6T}
	K		KT ⁻¹		JK ⁻¹ kg ⁻¹	
Cu₀	310.6	4.1	-2.2	25.2	21.4	21.9
Cu_{1.9}	306.6	4.3	-2.6	26.7	21.5	21.5
Cu_{2.2}	305.5	5.4	-2.7	25.3	18.5	19.4
Cu_{2.7}	304.4	5.7	-3.5	23.3	21.7	21.7

Tabla 6.3. Lista de parámetros para las aleaciones la familia Ni_{50-x}Cu_xMn₃₅In₁₅.

En la literatura se ha reportado que el resultado de la variación de entropía magnética en compósitos, entorno a una transición de segundo orden, responde a un cálculo ponderado entre la masa y cambio de entropía magnética de los componentes como lo representa la expresión ([111] y [112])

$$\Delta S_{Mag}^{Comp} = \alpha \Delta S_{Mag}^1 + \beta \Delta S_{Mag}^2 + \gamma \Delta S_{Mag}^3$$

Donde α, β y γ representan fracción másica en el compósito y ΔS_{Mag}ⁱ la variación de entropía magnética el componente i. Aplicando este principio a un material compuesto de las aleaciones Cu_{1.9}, Cu_{2.2} y Cu_{2.7} en proporción α=β=γ se aproximó la curva de cambio de entropía magnética evaluada a 5 T como se muestra en la Figura 6.11. En esta etapa se emplearon las curvas variación de entropía magnética obtenidas por la relación de Maxwell.

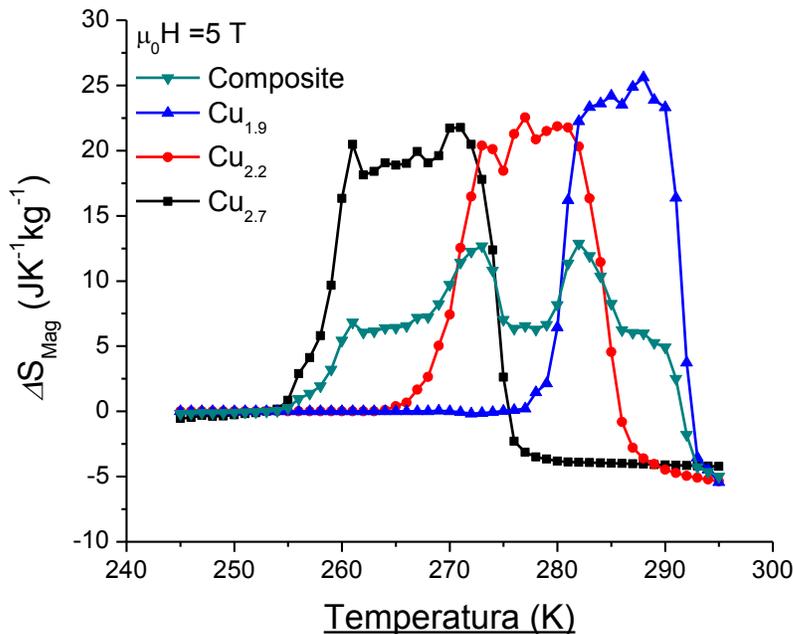


Figura 6.11. Cambio de entropía magnético mostrado por los componentes y aproximado para el compuesto (evaluado a 5 T).

Se debe hacer hincapié que el objetivo de fabricar un material compuesto es ampliar el intervalo de temperatura donde es aplicable el efecto magnetocalórico. Sin embargo esto conlleva una caída sensible en el máximo cambio de entropía magnético a lo largo del intervalo de operación del compuesto. El intervalo estrecho de temperatura donde se da la transformación martensítica debe ser considerada en el desarrollo de un material compuesto para definir el número de componentes. En el efecto magnetocalórico inverso la irreversibilidad se encuentra a la derecha de la curva ΔS_{Mag} . Esto debe ser tomado en cuenta de forma tal que la curva ΔS_{Mag} reversible tenga un máximo constante o *forma de mesa (Table-like)*.

El resultado aproximado en el compuesto (para las muestras medidas en PPMS) es de un máximo de $\sim 6.5 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ con un intervalo en temperatura de $\sim 30 \text{ K}$. La irreversibilidad afecta al máximo cambio de entropía y al intervalo de temperatura donde ΔS_{Mag} es reversible. La aproximación para remediar estas pérdidas es la intersección en las curvas y la resta de la histéresis de la aleación $\text{Cu}_{1.9}$ ($\sim 4 \text{ K}$) al intervalo de temperatura. Con estas consideraciones el área del efecto magnetocalórico reversible para el compuesto estaría aproximada a $6.5 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ por 26 K , ofreciendo una capacidad calorífica reversible de $\sim 170 \text{ Jkg}^{-1}$.

En la segunda etapa de la investigación se hicieron las mediciones en el compuesto utilizando DSC (H) con la colaboración de Enric Stern Taulats, Lluís Mañosa y Antoni Planes en la Universidad de Barcelona. El compuesto final tuvo masa de 0.2620 g con fracciones másicas de 0.199 , 0.423 y 0.378 para $\text{Cu}_{1.9}$, $\text{Cu}_{2.2}$ y $\text{Cu}_{2.7}$, respectivamente.

La determinación de la variación de entropía magnética en el compuesto se hizo con la metodología detallada en el Capítulo 4. Las curvas de calorimetría diferencial de barrido en presencia de campo magnético tomadas para el compuesto a 0 , 5 y 6 T se presentan en la Figura 6.12. Las curvas de color vino, azul y morado corresponden a la aplicación de campo magnético de 0 , 5 y 6 T , respectivamente.

En la Figura 6.12 se aprecia que la curva de calorimetría presenta una discontinuidad debida a la proximidad entre las aleaciones $\text{Cu}_{1.9}$ y $\text{Cu}_{2.2}$. Este resultado se debe principalmente al tamaño de la muestra usada. Como fue mencionado anteriormente en las aleaciones Heusler es común encontrar gradientes de concentración y otros defectos que pueden llevar a ligeras diferencias entre las temperaturas de transformación en muestras de una misma aleación.

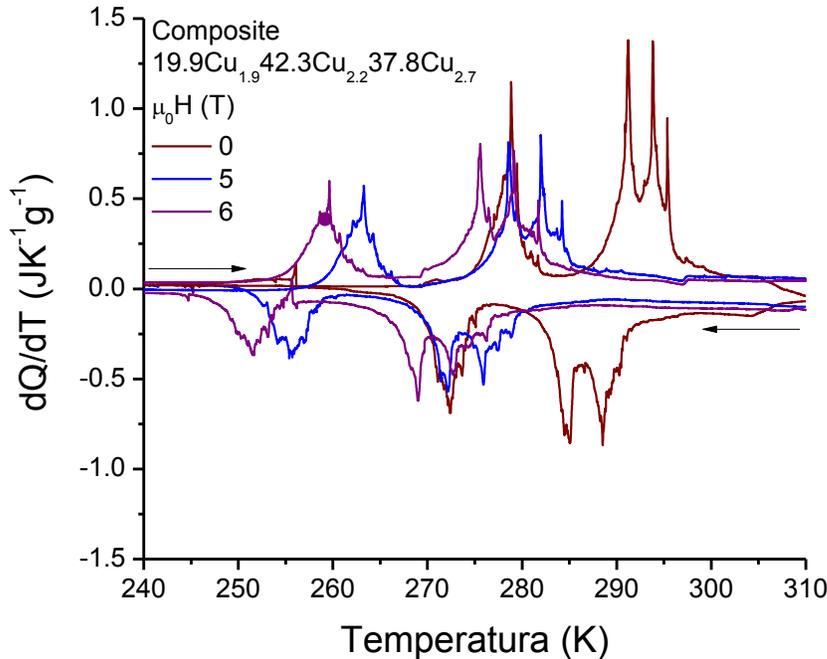


Figura 6.12. Curvas de calorimetría diferencial de barrido aplicando campo magnético de 0, 5 y 6 T en el compuesto.

Mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido con campo también se pueden hacer mediciones directas de cambio de entropía isotérmica. En esta curva el área bajo la curva corresponde directamente a la variación isotérmica de entropía magnética. Esta medida se realiza estabilizando la temperatura de medición, aplicando y retirando el campo magnético a razón de 0.2 Tmin^{-1} . En el protocolo de magnetización i) se lleva la muestra a $T > T_{CA}$ (desmagnetización), ii) se induce la transformación martensítica por temperatura en ausencia de campo magnético, iii) se ajusta la temperatura a T_0 , iv) una vez estable T_0 se aplica campo magnético, v) se retira el campo magnético, las etapas iv) y v) se repiten dos veces más con un tiempo de espera entre ellas. Con este protocolo la primera magnetización corresponde a la inducción de la austenita debido al campo magnético, la reproducibilidad de la curva sucederá si T_0 se encuentra en el intervalo reversible del cambio de entropía magnético. La Figura 6.13 muestra una isoterma de magnetización-desmagnetización para el compuesto tomada a 263 K. Se observa que a esta temperatura la reversibilidad no es completa dando un máximo inicial de $7.0 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ y de $4.7 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ para las mediciones subsecuentes. También debe ser mencionado que a 263 K la contribución es debida a la aleación $\text{Ni}_{48.5}\text{Mn}_{34.3}\text{In}_{14.5}\text{Cu}_{2.7}$. La variación de entropía magnética en el compuesto se presenta en la Figura 6.14.

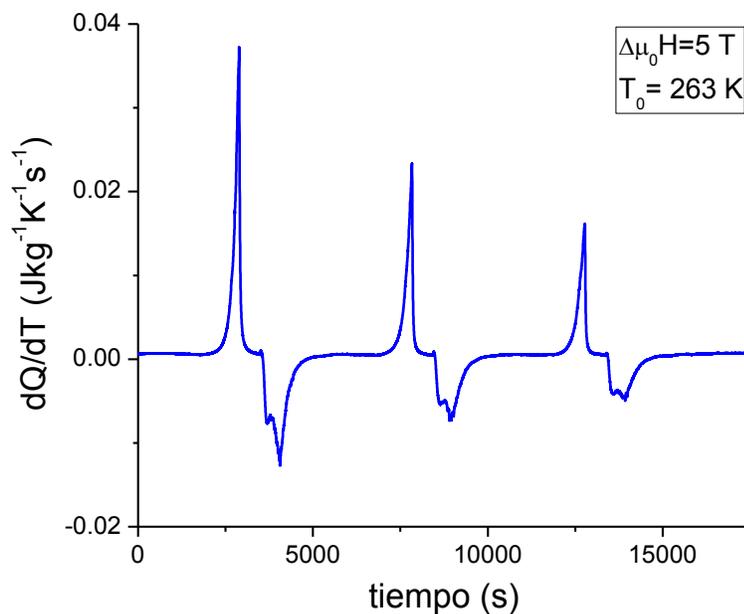


Figura 6.13. Medida directa de cambio isotérmico de entropía magnética en el compuesto a 263 K.

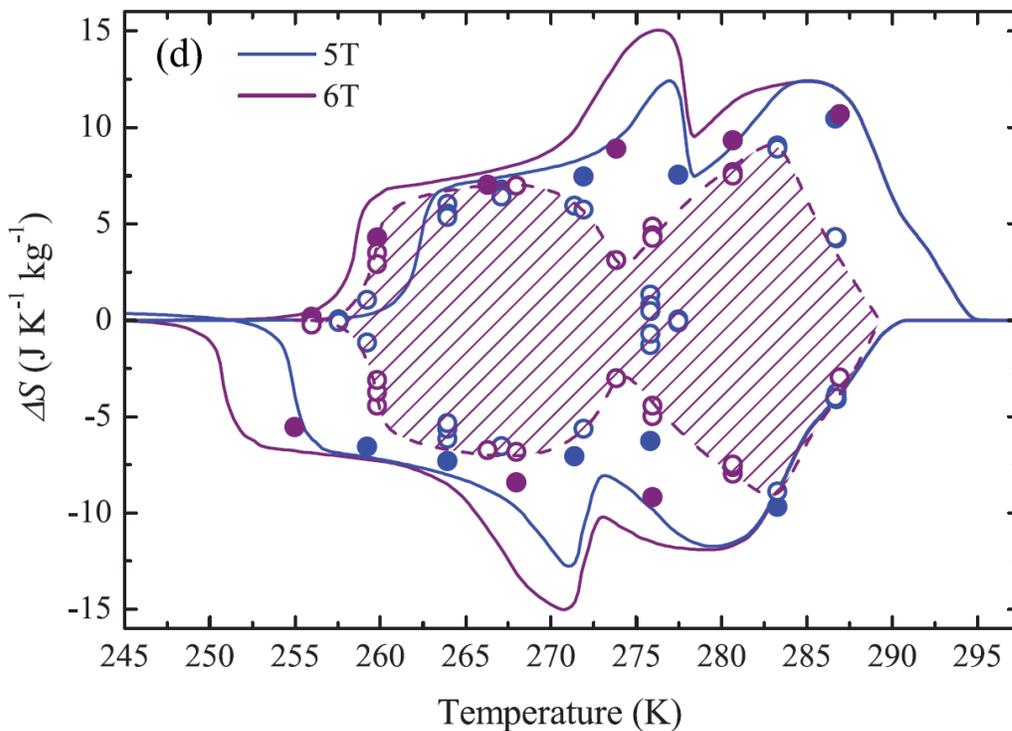


Figura 6.14. La curva azul corresponde al cambio de entropía magnética evaluado a 5 T, la curva morada al análogo a 6 T. Los círculos sólidos al valor de cambio isotérmico de entropía magnética durante la primera magnetización (o desmagnetización) y los círculos vacíos al valor obtenido para desmagnetización-magnetización subsecuentes. El área sombreada corresponde al intervalo donde la entropía magnética es reversible a 6 T.

Discusión

Recientemente se han propuesto una serie de estrategias para incrementar el intervalo de operación de un material magnetocalórico como la aplicación de presión hidrostática para contrarrestar el efecto de la histéresis térmica [62]. Se sabe que el intervalo en que la transformación martensítica ocurre depende del desorden químico (gradiente de composición), defectos cristalinos, etc. La aplicación de un material con alto grado de desorden permite tener un intervalo amplio donde se exhibe efecto magnetocalórico incluso mejorando la capacidad refrigerativa del mismo material ordenado [113] y [114], sin embargo el control del desorden de forma apropiada y predecible representa un problema considerable.

Una estrategia efectiva ha sido la construcción de materiales compuestos, especialmente en materiales con efecto magnetocalórico entorno a la transición ferro-paramagnética [111], [112], [115].

Las diferencias entre el resultado obtenido en el compuesto final y el propuesto inicialmente se deben

- i) A la diferencia en la proporción másica de los componentes y
- ii) Al gradiente de composición.

Este último afecta principalmente a la aleación $\text{Cu}_{2.2}$ acercando las temperaturas de transformación a $\text{Cu}_{1.9}$. La variación de entropía magnética reversible en el compuesto alcanza hasta $7.5 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$. La baja histéresis de los componentes del compuesto permiten que pese a no lograr el máximo ΔS_{Mag} constante (*table like*) sí se presenta un intervalo de operación reversible de $\sim 30 \text{ K}$ a 6 T .

La capacidad refrigerativa reversible o eficiente RCP_{REV} para el compuesto es de ~ 160 y $\sim 190 \text{ Jkg}^{-1}$ para 5 y 6 T , respectivamente. Este valor es muy similar al estimado por magnetometría de 170 Jkg^{-1} a 5 T . El resultado es ligeramente menor al máximo obtenido entre las aleaciones de estudio ($\text{Ni}_{47.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.5}$ 192 Jkg^{-1}), sin embargo, debe hacerse hincapié en el incremento del intervalo de temperatura de operación reversible que pasa de $\sim 17 \text{ K}$ (14 K a 5 T) hasta $\sim 30 \text{ K}$ evaluados a 6 T entre la aleación $\text{Cu}_{2.7}$ y el compuesto. La capacidad refrigerativa mostrada por el compuesto representa el $\sim 65\%$ del valor máximo reportado para una aleación tipo Heusler [95].

Se concluye que el efecto magnetocalórico entorno a la transición estructural puede ser utilizado en el diseño de compósitos para ajustar el intervalo de operación.

Capítulo 7

Conclusiones y Perspectivas

Para este proyecto de tesis se determinaron los efectos magneto- y elastocalórico en aleaciones multicalóricas de los sistemas $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35-w}\text{In}_w$, $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34-y}\text{Cr}_y\text{In}_{16}$ y $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-z}\text{Ga}_z$ entorno a la transformación martensítica que ocurre en el intervalo de temperatura cercano a ambiente ($260 \leq T_M \leq 310$ K). Los valores destacados por sistema y efecto calórico de estudio se citan a continuación y se hace una breve comparación con lo reportado en literatura.

7.1 Efecto magnetocalórico (MCE)

La determinación del efecto magnetocalórico mostró que:

- Los resultados de la adición de bajos contenidos de Cu y Ga a Ni-Mn-In favorecen al cambio de entropía magnética y capacidad refrigerativa sobre aleaciones del sistema ternario con temperaturas de transformación similares.
- Las aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_2$, $\text{Ni}_{47.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.5}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14}\text{Ga}_2$ y $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$ presentan efecto magnetocalórico gigante.
- La variación de entropía magnética reversible que se presenta en las aleaciones de estudio ofrecen valores entre 11 y 22 $\text{JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ aplicando campo magnético de 5 T.
- Los valores del cambio de entropía magnético en las aleaciones ternarias Ni-Mn-In y para la sustitución de In por Ga son comparables con los máximos reportados en literatura.
- En la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$ la variación de entropía magnética obtenida en este estudio fue menor a lo reportado en publicaciones recientes. Esto debido principalmente al desorden químico de la aleación (gradiente de composición) que provoca que la transformación martensítica ocurra en un intervalo amplio de temperatura.
- Las mejoras más importantes en las propiedades magnetocalóricas se obtuvieron con la sustitución de Ni por Cu en $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ ampliando el intervalo de aplicación, desplazamiento de las temperaturas de transformación debido al campo magnético, reversibilidad en el cambio de entropía magnético, y capacidad refrigerativa.

- El máximo en la capacidad refrigerativa eficiente en las aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$ y $\text{Ni}_{47.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.5}$ es $\sim 80\%$ del máximo reportado en aleaciones tipo Heusler entorno a la transición estructural [95].
- El máximo cambio de temperatura adiabático cercano a temperatura ambiente presentado entre las aleaciones de estudio ($\text{Ni}_{47.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.5}$ -2.8 K, $\Delta\mu_0H=1.5$ T) es mayor que lo reportado en aleaciones libres de Co pero menor al máximo presentado por $\text{Ni}_{45.7}\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.5}\text{Co}_{4.2}$ de -8.0 K, $\Delta\mu_0H=2$ T. [70], [53], [105] y [106].

7.2 Efecto elastocalórico (eCE)

La determinación del efecto elastocalórico mostró que:

- El valor en la variación de entropía inducida por esfuerzo que se presenta en la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ es mayor al reportado para aleaciones Ni-Mn-In a esfuerzos similares (100 MPa) [58], [57]. La adición de Cu Cr y Ga al sistema Ni-Mn-In favorecen al cambio de entropía inducida por esfuerzo, capacidad refrigerativa y resistencia mecánica respecto a $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$.
- La aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$ presenta efecto elastocalórico gigante (GeCE) a partir de 40 MPa y alcanza un máximo de $34 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ para 100 MPa. Por otro lado $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.3}$ queda ligeramente por debajo de la clasificación ($\Delta S > 20 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$) con $-\Delta S_{\text{me}}^{\text{Max}} = 17.4 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ a 50 MPa.
- La deformación inducida durante la transformación martensítica en las aleaciones de estudio (2.2 a 2.8%) es mayor al 1.4 % reportado en aleaciones tipo Heusler a esfuerzos similares (100 MPa). La máxima deformación en las aleaciones de estudio ($\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.3}$ $\sim 3.5\%$, 50 MPa) es $\sim 70\%$ de la que presenta un monocristal de $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36.5}\text{Co}_5\text{In}_{13.5}$ (5.2%, 125 MPa). [107]
- La sustitución de Ni por Cu en Ni-Mn-In produce un importante incremento en la sensibilidad de las temperaturas de transformación al esfuerzo aplicado pero reduce resistencia mecánica respecto a la aleación madre $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$. Sin embargo, pese al bajo esfuerzo aplicado antes de la fractura (50 MPa), la variación de entropía mecanocalórica y capacidad refrigerativa (RCP_2) alcanzan valores de $17.4 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ y 117 Jkg^{-1} , respectivamente.
- La sustitución de Mn por Cr en Ni-Mn-In favorece notablemente la resistencia mecánica y ligeramente la sensibilidad de las temperaturas de transformación al esfuerzo aplicado comparada con $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$. Esto permite que exhiba efecto elastocalórico en un intervalo de ~ 33 K para 100 MPa sin presentar fractura.

- La mayor variación de entropía inducida por esfuerzo se presentó con la sustitución de In por Ga. La sensibilidad de las temperaturas de transformación al esfuerzo aplicado es comparable con la aleación ternaria, sin embargo la resistencia mecánica incrementa hasta 100 MPa (sin fractura aparente). El valor de $-\Delta S_{me}$ se debe al breve intervalo donde ocurre la transformación martensítica (independiente del esfuerzo aplicado en la aleación $Ni_{50}Mn_{34}In_{13}Ga_3$).
- La máxima variación de entropía inducida por esfuerzo en $Ni_{50}Mn_{34}In_{13}Ga_3$ ($34 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$, 100 MPa) supera los valores reportados para otras aleaciones tipo Heusler en efectos mecanocalóricos [$Ni_{46}Mn_{38}Sb_{12}Co_4$ (eCE, $21 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$, 104 MPa) y $Ni_{49.26}Mn_{36.08}In_{14.66}$ (BCE, $24 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$, 260 MPa)]. [40] [55]
- Los valores máximos de $-\Delta S_{me}$ y $-\Delta T_{ad}$ para el efecto elastocalórico entorno a la temperatura ambiente se presentan en aleaciones Ni-Ti ($74 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$, 800 MPa) y (13.0 K, 600 MPa), respectivamente. Sin embargo los resultados en la aleación $Ni_{50}Mn_{34}In_{13}Ga_3$ ($34 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$, 4.9 K, 100 MPa) representan una relación de $-\Delta S_{me}^{Max}/\sigma$ y $\Delta T/\Delta\sigma$ igual a 1:3.7 y 1:2.7, respectivamente entre Ni-Ti : $Ni_{50}Mn_{34}In_{13}Ga_3$. [18] [108]
- El cambio de temperatura adiabático de la aleación $Ni_{50}Mn_{34}In_{13}Ga_3$ (4.9 K, 100 MPa) es mayor al reportado para $Ni_{45.7}Mn_{36.6}In_{13.3}Co_{5.1}$ (3.5 K, 100 MPa) $Ni_{48}Mn_{35}In_{17}$ (4.0 K, 300 MPa) y $Ni_{45}Mn_{36.4}In_{13.6}Co_5$ (3-4 K, 150 MPa) [58], [57] y [59].
- La capacidad refrigerativa en las aleaciones al esfuerzo máximo antes de fractura es de mayor magnitud que la que se presenta para el efecto magnetocalórico a 2 T. Sin embargo se debe mencionar que la fatiga y fractura sólo se presentan en los efectos mecanocalóricos. La RCP_2^{MCE} presentada por $Ni_{47.5}Mn_{35}In_{15}Cu_{2.5}$ a 5 T es sólo 35% mayor a la RCP_2^{eCE} $Ni_{50}Mn_{34}In_{13}Ga_3$ a 100 MPa sin que exista fractura en la muestra aún después de 300 ciclos de compresión liberación de esfuerzo.

7.3 Compósito

- Se demostró que es factible diseñar un compósito para refrigeración magnetocalórica a partir de aleaciones con MCE entorno a la transición estructural con la finalidad de ampliar el intervalo de operación.
- El diseño del compósito se hizo mediante la sustitución de Ni por Cu en $Ni_{50-x}Cu_xMn_{35}In_{15}$ de forma que el intervalo de operación incrementará respecto al que exhibe cada aleación de forma individual.
- El intervalo de operación del compósito resultante alcanzó ~ 30 K con un cambio de entropía reversible de $\sim 7.5 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$.

- La capacidad refrigerativa eficiente del compuesto fue $\sim 160 \text{ Jkg}^{-1}$ para 5 T ($\sim 190 \text{ Jkg}^{-1}$ para 6 T), esto representa el $\sim 65\%$ del máximo reportado para una aleación tipo Heusler [95].

7.4 Perspectivas

Repetir el estudio en aleaciones monocristalinas y correlacionar los valores de variación de entropía inducida y sensibilidad de las temperaturas de transformación al estímulo con las direcciones cristalográficas en el material.

Una primera aproximación al estudio del efecto de la dirección cristalográfica en las propiedades magneto- y elastocalóricas es determinar si la dirección cristalina favorecida (intrínseco al método de síntesis en horno de arco eléctrico con base fría) depende del cuarto elemento (Cu, Cr y Ga) y su concentración en el sistema Ni-Mn-In.

Buscar una relación entre la dirección del crecimiento preferencial y las propiedades magnetocalóricas i) sensibilidad de las temperaturas de transformación martensítica al campo magnético y ii) variación de entropía inducida por campo magnético.

Buscar una relación entre la dirección del crecimiento preferencial y las propiedades elastocalóricas: i) la deformación inducida por esfuerzo, ii) sensibilidad de las temperaturas de transformación martensítica al esfuerzo y iii) variación de entropía inducida por esfuerzo.

Diseñar un mecanismo que permita hacer mediciones de cambio de longitud isotérmica y variación de temperatura adiabática con aplicación y liberación de esfuerzo de forma controlada.

Capítulo 8

Referencias

- [1] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town, and M. S. Peak, "Magnetic order and phase transformation in Ni₂MnGa," *Philos. Mag. Part B*, vol. 49, no. 3, pp. 295–310, 2006.
- [2] Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, and K. Oikawa, "Magnetic and martensitic transformations of NiMnX(X=In,Sn,Sb) ferromagnetic shape memory alloys," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 19, p. 4358, 2004.
- [3] *NORME FRANÇAISE. Alliage à mémoire de forme (AMF) - Vocabulaire et mesures. NF A 51-080*. 1991, p. 23.
- [4] M. F. Osmond, "Methode generale pour l'analyse micrographique des aciers au carbone I Arts Chimiques," vol. 94, 1895.
- [5] J. W. Christian, G. B. Olson, and M. Cohen, "Classification of displacive transformations: What is a martensitic transformation?," *J. Phys. IV*, vol. 5, 1995.
- [6] K. Otsuka and C. M. Wayman, *Shape memory materials*. Cambridge. Cambridge university press, 1998.
- [7] C. M. Wayman, *Introduction to the crystallography of martensitic transformations*. New York: McMillan Co., 1964.
- [8] T. Saburi and C. M. Wayman, "Crystallographic similarities in shape memory martensites," *Acta Metall.*, vol. 27, pp. 979–995, 1979.
- [9] K. Mukherjee, "Thermodynamics and kinetics of martensitic transformation.," International summer course on martensitic transformations Belgium, 1982.
- [10] J. Ortin, "Thermodynamics and kinetics of martensitic transformations in Proceedings of the international conference on the martensitic transformation," Monterey, California, USA, 1992.
- [11] K. Ullakko, "Magnetically controlled shape memory alloys: A new class of actuator materials," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 5, no. 3, pp. 405–409, 1996.
- [12] a. Sozinov, a. a. Likhachev, N. Lanska, and K. Ullakko, "Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 10, p. 1746, 2002.
- [13] Z. Li, C. Jing, H. L. Zhang, D. H. Yu, L. Chen, B. J. Kang, S. X. Cao, and J.

- C. Zhang, "A large and reproducible metamagnetic shape memory effect in polycrystalline Ni₄₅Co₅Mn₃₇In₁₃ Heusler alloy," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 11, p. 113908, 2010.
- [14] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handley, and V. V. Kokorin, "Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 13, p. 1966, 1996.
- [15] X. Zhou, W. Li, H. Kunkel, and G. Williams, "Influence of the nature of the magnetic phase transition on the associated magnetocaloric effect in the Ni–Mn–Ga system," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 293, no. 3, pp. 854–862, Jun. 2005.
- [16] 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.
- [17] A. Kitanovski, U. Plaznik, U. Tomc, and A. Poredoš, "Present and future caloric refrigeration and heat-pump technologies," *Int. J. Refrig.*, vol. 57, pp. 288–298, Sep. 2015.
- [18] X. Moya, S. Kar-Narayan, and N. D. Mathur, "Caloric materials near ferroic phase transitions.," *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 5, pp. 439–50, Apr. 2014.
- [19] A. Planes, L. Mañosa, and M. Acet, "Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys.," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 23, p. 233201, Jun. 2009.
- [20] L. Mañosa, A. Planes, and M. Acet, "Advanced materials for solid-state refrigeration," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 16, p. 4925, 2013.
- [21] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr, "Magnetic refrigeration materials (invited)," *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 8, p. 5365, 1999.
- [22] K. A. Pecharsky and V. K. Gschneidner, "Magneocaloric materials," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 30, p. 387, 2000.
- [23] F. Scarpa, G. Tagliafico, and L. a. Tagliafico, "Classification Proposal for room temperature magnetic refrigerators," *Int. J. Refrig.*, Oct. 2011.
- [24] V. K. Pecharsky and K. a. Gschneidner, "Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity," *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 1, p. 565, 1999.
- [25] M. W. Zemansky and R. H. Dittman, *Calor y termodinámica*. Madrid: McGraw-Hill, 1984.
- [26] S. Crossley, N. D. Mathur, and X. Moya, "New developments in caloric materials for cooling applications," *AIP Adv.*, vol. 5, no. 6, p. 067153, Jun. 2015.

- [27] N. A. de Oliveira, "Barocaloric effect and the pressure induced solid state refrigerator," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 5, p. 053515, 2011.
- [28] E. Bonnot, R. Romero, L. Mañosa, E. Vives, and A. Planes, "Elastocaloric Effect Associated with the Martensitic Transition in Shape-Memory Alloys," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 12, pp. 1–4, Mar. 2008.
- [29] C. Bechtold, C. Chluba, R. Lima de Miranda, and E. Quandt, "High cyclic stability of the elastocaloric effect in sputtered TiNiCu shape memory films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 9, p. 091903, 2012.
- [30] J. Cui, Y. Wu, J. Muehlbauer, Y. Hwang, R. Radermacher, S. Fackler, M. Wuttig, and I. Takeuchi, "Demonstration of high efficiency elastocaloric cooling with large ΔT using NiTi wires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 7, p. 073904, 2012.
- [31] E. A. Pieczyska, S. P. Gadaj, W. K. Nowacki, and H. Tobushi, "Phase-Transformation Fronts Evolution for Stress- and Strain- Controlled Tension Tests in TiNi Shape Memory Alloy," pp. 531–542, 2006.
- [32] L. Mañosa, S. Jarque-Farnos, E. Vives, and A. Planes, "Large temperature span and giant refrigerant capacity in elastocaloric Cu-Zn-Al shape memory alloys," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 21, p. 211904, 2013.
- [33] C. Rodriguez, L. C. Brown, and B. Aires, "The Thermal Effect Due to Stress-Induced Martensite Formation in -CuAlNi," pp. 147–150, 1980.
- [34] L. C. Brown, "The Thermal Effect in Pseudoelastic Single Crystals of -CuZnSn," vol. 12, no. August, pp. 1491–1494, 1981.
- [35] A. Furrer and Z. Hossain, "Magnetic cooling by the application of external pressure in rare-earth compounds "," pp. 1–12, 2003.
- [36] T. Strässle, A. Furrer, and K. . Müller, "Cooling by adiabatic application of pressure – the barocaloric effect," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 276–278, pp. 944–945, Mar. 2000.
- [37] D. E. Soto-Parra, E. Vives, D. González-Alonso, L. Mañosa, A. Planes, R. Romero, J. a. Matutes-Aquino, R. a. Ochoa-Gamboa, and H. Flores-Zúñiga, "Stress- and magnetic field-induced entropy changes in Fe-doped Ni–Mn–Ga shape-memory alloys," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 7, p. 071912, 2010.
- [38] P. O. Castillo-Villa, D. E. Soto-Parra, J. A. Matutes-Aquino, R. A. Ochoa-Gamboa, A. Planes, L. Mañosa, D. González-Alonso, M. Stipcich, R. Romero, D. Ríos-Jara, and H. Flores-Zúñiga, "Caloric effects induced by magnetic and mechanical fields in a $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25-x}\text{Ga}_{25}\text{Co}_x$ magnetic shapememory alloy," *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 17, p. 174109, May 2011.
- [39] P. O. Castillo-Villa, L. Mañosa, A. Planes, D. E. Soto-Parra, J. L. Sánchez-Llamazares, H. Flores-Zúñiga, and C. Frontera, "Elastocaloric and

magnetocaloric effects in Ni-Mn-Sn(Cu) shape-memory alloy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 5, p. 053506, 2013.

- [40] R. Millán-Solsona, E. Stern-Taulats, E. Vives, A. Planes, J. Sharma, A. K. Nayak, K. G. Suresh, and L. Mañosa, “Large entropy change associated with the elastocaloric effect in polycrystalline Ni-Mn-Sb-Co magnetic shape memory alloys,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 24, p. 241901, Dec. 2014.
- [41] T. Krenke, M. Acet, E. 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, no. 17, pp. 1–10, May 2006.
- [42] V. K. Sharma, M. K. Chattopadhyay, K. H. B. Shaeb, A. Chouhan, and S. B. Roy, “Large magnetoresistance in Ni₅₀Mn₃₄In₁₆ alloy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 22, p. 222509, 2006.
- [43] B. D. Cullity and c. d. Graham, *Introduction to magnetic materials*. Editorial IEEE Press and Jhon Wiley, 2^{da} edición 2009.
- [44] V. Sharma, M. Chattopadhyay, and S. Roy, “Kinetic arrest of the first order austenite to martensite phase transition in Ni₅₀Mn₃₄In₁₆: dc magnetization studies,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 14, pp. 3–6, Oct. 2007.
- [45] J. L. S. Llamazares, B. Hernando, J. J. Suñol, C. García, and C. a. Ross, “Kinetic arrest of direct and reverse martensitic transformation and exchange bias effect in Mn_{49.5}Ni_{40.4}In_{10.1} melt spun ribbons,” *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 9, p. 09A956, 2010.
- [46] S. Kaufmann, R. Niemann, T. Thersleff, U. K. Rößler, O. Heczko, J. Buschbeck, B. Holzapfel, L. Schultz, and S. Fähler, “Modulated martensite: why it forms and why it deforms easily,” *New J. Phys.*, vol. 13, no. 5, p. 053029, May 2011.
- [47] S. Kaufmann, U. K. Rößler, O. Heczko, M. Wuttig, J. Buschbeck, L. Schultz, and S. Fähler, “Adaptive modulations of martensites,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, no. 14, pp. 1–4, 2010.
- [48] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, E. Suard, and B. Ouladdiaf, “Magnetic superelasticity and inverse magnetocaloric effect in Ni-Mn-In,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 10, pp. 1–6, Mar. 2007.
- [49] V. K. Sharma, M. K. Chattopadhyay, and S. B. Roy, “Large inverse magnetocaloric effect in Ni₅₀Mn₃₄In₁₆,” vol. 1869, 2007.
- [50] a Planes, L. Manosa, X. Moya, T. Krenke, M. Acet, and E. Wassermann, “Magnetocaloric effect in Heusler shape-memory alloys,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 310, no. 2, pp. 2767–2769, Mar. 2007.
- [51] E. Stern-Taulats, P. O. Castillo-Villa, L. Mañosa, C. Frontera, S. Pramanick,

- S. Majumdar, and A. Planes, "Magnetocaloric effect in the low hysteresis Ni-Mn-In metamagnetic shape-memory Heusler alloy," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 17, p. 173907, May 2014.
- [52] X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, S. Aksoy, M. Acet, E. Wassermann, and T. Krenke, "Cooling and heating by adiabatic magnetization in the Ni₅₀Mn₃₄In₁₆ magnetic shape-memory alloy," *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 18, pp. 1–5, May 2007.
- [53] I. Titov, M. Acet, M. Farle, D. González-Alonso, L. Mañosa, a. Planes, and T. Krenke, "Hysteresis effects in the inverse magnetocaloric effect in martensitic Ni-Mn-In and Ni-Mn-Sn," *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 7, p. 073914, 2012.
- [54] H. M. Seyoum, M. Ghahremani, H. ElBidweihy, L. H. Bennett, E. Della Torre, F. Johnson, and Min Zuo, "Metastability in the Magnetic Structure of Ni₅₁Mn_{33.4}In_{15.6} Heusler Alloy," *IEEE Magn. Lett.*, vol. 4, pp. 6000204–6000204, 2013.
- [55] L. Mañosa, D. González-Alonso, A. Planes, E. Bonnot, M. Barrio, J.-L. Tamarit, S. Aksoy, and M. Acet, "Giant solid-state barocaloric effect in the Ni-Mn-In magnetic shape-memory alloy," *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 6, pp. 478–81, Jun. 2010.
- [56] E. Stern-taulats, A. Planes, P. Lloveras, M. Barrio, J. Tamarit, and L. Mañosa, "Acta Materialia Tailoring barocaloric and magnetocaloric properties in low-hysteresis magnetic shape memory alloys," *Acta Mater.*, vol. 96, pp. 324–332, 2015.
- [57] Y. J. Huang, Q. D. Hu, N. M. Bruno, J. Chen, I. Karaman, J. H. Ross, and J. G. Li, "Giant elastocaloric effect in directionally solidified Ni–Mn–In magnetic shape memory alloy," *Scr. Mater.*, vol. 105, pp. 42–45, Aug. 2015.
- [58] B. Lu, F. Xiao, A. Yan, and J. Liu, "Elastocaloric effect in a textured polycrystalline Ni-Mn-In-Co metamagnetic shape memory alloy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 16, p. 161905, Oct. 2014.
- [59] 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, Jun. 2015.
- [60] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, a Fujita, T. Kanomata, and K. Ishida, "Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation.," *Nature*, vol. 439, no. 7079, pp. 957–60, Feb. 2006.
- [61] V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, S. Kustov, and E. Cesari, "Entropy change linked to the magnetic field induced martensitic transformation in a Ni–Mn–In–Co shape memory alloy," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 5, p.

053501, 2010.

- [62] J. Liu, T. Gottschall, K. P. Skokov, J. D. Moore, and O. Gutfleisch, "Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions.," *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 7, pp. 620–6, Jul. 2012.
- [63] T. Gottschall, K. P. Skokov, B. Frincu, and O. Gutfleisch, "Large reversible magnetocaloric effect in Ni-Mn-In-Co Large reversible magnetocaloric effect in Ni-Mn-In-Co," vol. 021901, 2015.
- [64] V. K. Sharma, M. K. Chattopadhyay, S. K. Nath, K. J. S. Sokhey, R. Kumar, P. Tiwari, and S. B. Roy, "The effect of substitution of Mn by Fe and Cr on the martensitic transition in the Ni₅₀Mn₃₄In₁₆ alloy.," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 22, no. 48, p. 486007, Dec. 2010.
- [65] S. Y. Yu, S. S. Yan, L. Zhao, L. Feng, J. L. Chen, and G. H. Wu, "Intermartensitic transformation and magnetic field effect in NiMnInSb ferromagnetic shape memory alloys," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, no. 17, pp. 2541–2544, 2010.
- [66] A. Kumar Pathak, I. Dubenko, S. Stadler, and N. Ali, "The effect of partial substitution of In by Si on the phase transitions and respective magnetic entropy changes of Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ Heusler alloy," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 20, p. 202004, Oct. 2008.
- [67] X. Zhao, B. Li, C. Hsieh, W. Chang, W. Liu, and Z. Zhang, "The Effect of B Doping on the Martensitic Transitions, Magnetocaloric and Magnetic Properties in NiMnInB Ribbons," vol. 48, no. 11, pp. 3742–3745, 2012.
- [68] Y. Feng, J. H. Sui, H. B. Wang, and W. Cai, "Reversible magnetic-field-induced phase transformation and magnetocaloric effect above room temperature in a Ni–Mn–In–Fe Polycrystal," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 324, no. 12, pp. 1982–1984, Jun. 2012.
- [69] I. Dubenko, T. Samanta, A. Quetz, A. Kazakov, I. Rodionov, D. Mettus, V. Prudnikov, S. Stadler, P. Adams, J. Prestigiacomo, A. Granovsky, A. Zhukov, and N. Ali, "The comparison of direct and indirect methods for determining the magnetocaloric parameters in the Heusler alloy Ni₅₀Mn_{34.8}In_{14.2}B," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 19, p. 192402, 2012.
- [70] A. P. Kazakov, V. N. Prudnikov, A. B. Granovsky, A. P. Zhukov, J. Gonzalez, I. Dubenko, A. K. Pathak, S. Stadler, and N. Ali, "Direct measurements of field-induced adiabatic temperature changes near compound phase transitions in Ni–Mn–In based Heusler alloys," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 13, p. 131911, 2011.
- [71] M. Chattopadhyay, V. Sharma, A. Chouhan, P. Arora, and S. Roy, "Combined effect of hydrostatic pressure and magnetic field on the martensitic transition in the Ni₄₉CuMn₃₄In₁₆ alloy," *Phys. Rev. B*, vol. 84, no.

6, pp. 1–9, Aug. 2011.

- [72] V. Sharma, M. Chattopadhyay, a. Khandelwal, and S. Roy, “Martensitic transition near room temperature and the temperature- and magnetic-field-induced multifunctional properties of Ni₄₉CuMn₃₄In₁₆ alloy,” *Phys. Rev. B*, vol. 82, no. 17, pp. 1–4, Nov. 2010.
- [73] I. Dincer, E. Yüzüak, and Y. Elerman, “The effect of the substitution of Cu for Ni on magnetoresistance and magnetocaloric properties of Ni₅₀Mn₃₄In₁₆,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 3, pp. 794–799, Jan. 2011.
- [74] M. Kaya, S. Yildirim, E. Yüzüak, I. Dincer, R. Ellialtioglu, and Y. Elerman, “The effect of the substitution of Cu for Mn on magnetic and magnetocaloric properties of Ni₅₀Mn₃₄In₁₆,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 368, pp. 191–197, May 2014.
- [75] V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, J. R. Chapelon, and J. A. Rodríguez-Velamazán, “Structural and magnetic properties of Cr-doped Ni – Mn – In metamagnetic shape,” vol. 395001, pp. 2–9, 2011.
- [76] V. K. Sharma, M. K. Chattopadhyay, and S. B. Roy, “Large magnetocaloric effect in Ni₅₀Mn_{33.66}Cr_{0.34}In₁₆ alloy,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 22, p. 225001, Jun. 2010.
- [77] V. K. Sharma, M. K. Chattopadhyay, L. S. Sharath Chandra, and S. B. Roy, “Elevating the temperature regime of the large magnetocaloric effect in a Ni-Mn-In,” vol. 145002, 2011.
- [78] Z. H. Liu, G. T. Li, Z. G. Wu, X. Q. Ma, Y. Liu, and G. H. Wu, “Tailoring martensitic transformation and martensite structure of NiMnIn alloy by Ga doping In,” *J. Alloys Compd.*, vol. 535, pp. 120–123, Sep. 2012.
- [79] S. Aksoy, T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, and A. Planes, “Tailoring magnetic and magnetocaloric properties of martensitic transitions in ferromagnetic Heusler alloys,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 24, p. 241916, 2007.
- [80] A. Y. Takeuchi, C. E. Guimarães, E. C. Passamani, and C. Larica, “Enhancement of magnetocaloric properties near room temperature in Ga-doped Ni₅₀Mn_{34.5}In_{15.5} Heusler-type alloy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 10, p. 103902, 2012.
- [81] S. Pramanick, S. Chatterjee, D. Venkateshwarlu, V. Ganesan, S. K. De, S. Giri, and S. Majumdar, “Revival of martensitic instability in Ga doped Ni–Mn–In alloys,” *Intermetallics*, vol. 42, pp. 56–61, Nov. 2013.
- [82] E. N. Kaufmann, *Characterization of materials*. Ney Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- [83] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-Ray diffraction*, 3rd ed.

Massachusetts: Addison-Wesley, 2001.

- [84] W. D. Callister Jr., *Materials Science and Engineering an Introduction*, 8th ed. John Wiley & Sons, 2009.
- [85] P. Álvarez-Alonso, J. López-García, G. Daniel-Perez, D. Salazar, P. Lázpita, J. P. Camarillo, H. Flores-Zuñiga, D. Rios-Jara, J. L. Sánchez-Llamazares, and V. A. Chernenko, "Simple Set-Up for Adiabatic Measurements of Magnetocaloric Effect," *Key Eng. Mater.*, vol. 644, pp. 215–218, May 2015.
- [86] J. Marcos, F. Casanova, X. Batlle, A. Labarta, A. Planes, and L. Mañosa, "A high-sensitivity differential scanning calorimeter with magnetic field for magnetostructural transitions," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 74, no. 11, p. 4768, 2003.
- [87] B. Emre, S. Yüce, E. Stern-taulats, A. Planes, and S. Fabbrici, "Large reversible entropy change at the inverse magnetocaloric effect in Ni- Co-Mn-Ga-In magnetic shape memory alloys" vol. 213905, 2013.
- [88] M. Khan, J. Jung, S. S. Stoyko, A. Mar, A. Quetz, T. Samanta, I. Dubenko, N. Ali, S. Stadler, and K. H. Chow, "The role of Ni-Mn hybridization on the martensitic phase transitions in Mn-rich Heusler alloys," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 17, p. 172403, 2012.
- [89] V. K. Sharma, M. K. Chattopadhyay, and S. B. Roy, "The effect of external pressure on the magnetocaloric effect of Ni-Mn-In alloy.," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 23, no. 36, p. 366001, 2011.
- [90] J. Marcos, A. Planes, L. Mañosa, F. Casanova, X. Batlle, A. Labarta, and B. Martínez, "Magnetic field induced entropy change and magnetoelasticity in Ni-Mn-Ga alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 22, pp. 1–6, Dec. 2002.
- [91] V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, V. Sánchez-Alarcos, and J. a. Rodríguez-Velamazán, "Dependence of the martensitic transformation and magnetic transition on the atomic order in Ni–Mn–In metamagnetic shape memory alloys," *Acta Mater.*, vol. 60, no. 5, pp. 1937–1945, Mar. 2012.
- [92] V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, and V. Sánchez-Alarcos, "Dependence of the relative stability between austenite and martensite phases on the atomic order in a Ni–Mn–In Metamagnetic Shape Memory Alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 536, pp. S308–S311, Sep. 2012.
- [93] T. Kihara, X. Xu, W. Ito, R. Kainuma, and M. Tokunaga, "Direct measurements of inverse magnetocaloric effects in metamagnetic shape-memory alloy NiCoMnIn," *Phys. Rev. B*, vol. 90, no. 21, pp. 1–6, 2014.
- [94] B. Emre, S. Yüce, E. Stern-Taulats, A. Planes, S. Fabbrici, F. Albertini, and L. Mañosa, "Large reversible entropy change at the inverse magnetocaloric effect in Ni-Co-Mn-Ga-In magnetic shape memory alloys," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 21, p. 213905, 2013.

- [95] L. Huang, D. Y. Cong, H. L. Suo, and Y. D. Wang, "Giant magnetic refrigeration capacity near room temperature in $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ multifunctional alloy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 13, p. 132407, Mar. 2014.
- [96] W. Ito, Y. Imano, R. Kainuma, Y. Sutou, K. Oikawa, and K. Ishida, "Martensitic and Magnetic Transformation Behaviors in Heusler-Type NiMnIn and NiCoMnIn Metamagnetic Shape Memory Alloys," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 38, no. 4, pp. 759–766, Apr. 2007.
- [97] J. López García, "Martensitic transformation behavior under magnetic field and magnetocaloric effect in metamagnetic shape Memory alloys," Basque Center for Materials, applications and Nanostructures, 2015.
- [98] P. A. Bhoje, K. R. Priolkar, and a. K. Nigam, "Room temperature magnetocaloric effect in Ni-Mn-In ," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 24, p. 242503, 2007.
- [99] X. Zhang, B. Zhang, S. Yu, Z. Liu, W. Xu, G. Liu, J. Chen, Z. Cao, and G. Wu, "Combined giant inverse and normal magnetocaloric effect for room-temperature magnetic cooling," *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 13, pp. 2–5, Oct. 2007.
- [100] L. Manosa, X. Moya, a Planes, T. Krenke, M. Acet, and E. Wassermann, "Ni–Mn-based magnetic shape memory alloys: Magnetic properties and martensitic transition," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 481–482, pp. 49–56, May 2008.
- [101] L. Chen, F. X. Hu, J. Wang, L. F. Bao, J. R. Sun, B. G. Shen, J. H. Yin, and L. Q. Pan, "Magnetoresistance and magnetocaloric properties involving strong metamagnetic behavior in Fe-doped $\text{Ni}_{45}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_5\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.4}$ alloys," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 1, pp. 012401:1–012401:4, 2012.
- [102] V. K. Sharma, M. K. Chattopadhyay, R. Kumar, T. Ganguli, P. Tiwari, and S. B. Roy, "Magnetocaloric effect in Heusler alloys $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ and $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{Sn}_{16}$," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, no. 49, p. 496207, Dec. 2007.
- [103] A. K. Pathak, I. Dubenko, Y. Xiong, P. W. Adams, S. Stadler, and N. Ali, "Effect of partial substitution of Ni by Co on the magnetic and magnetocaloric properties of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ Heusler alloy," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 7, p. 07A916, 2011.
- [104] J. Liu, T. Gottschall, K. P. Skokov, J. D. Moore, and O. Gutfleisch, "Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions.," *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 7, pp. 620–6, Jul. 2012.
- [105] H. M. Seyoum, M. Ghahremani, H. Elbidweihy, L. H. Bennett, E. Della Torre, F. Johnson, and M. Zuo, "Metastability in the Magnetic Structure of

Ni₅₁Mn_{33.4}In_{15.6} Heusler Alloy,” vol. 4, pp. 2–5, 2013.

- [106] T. Gottschall, K. P. Skokov, B. Frincu, and O. Gutfleisch, “Large reversible magnetocaloric effect in Ni-Mn-In-Co,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 2, p. 021901, Jan. 2015.
- [107] H. E. Karaca, I. Karaman, A. Brewer, B. Basaran, Y. I. Chumlyakov, and H. J. Maier, “Shape memory and pseudoelasticity response of NiMnCoIn magnetic shape memory alloy single crystals,” *Scr. Mater.*, vol. 58, no. 10, pp. 815–818, 2008.
- [108] J. Tusek, 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, 2015.
- [109] S. a. Nikitin, “Magnetoelastic and elastocaloric effects in rare-earth metals, their alloys and compounds in the region of magnetic phase transitions,” *Moscow Univ. Phys. Bull.*, vol. 66, no. 6, pp. 519–533, Jan. 2012.
- [110] F. Xiao, T. Fukuda, and T. Kakeshita, “Significant elastocaloric effect in a Fe-31.2Pd (at. %) single crystal,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 16, pp. 7–11, 2013.
- [111] P. Álvarez, P. Gorria, J. L. Sánchez Llamazares, and J. A. Blanco, “Searching the conditions for a table-like shape of the magnetic entropy in magneto-caloric materials,” *J. Alloys Compd.*, vol. 568, pp. 98–101, Aug. 2013.
- [112] H. Fu, Z. Ma, X. J. Zhang, D. H. Wang, and B. H. Teng, “Table-like magnetocaloric effect in the Gd-Co-Al alloys with multi-phase structure,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 7, p. 072401, Feb. 2014.
- [113] J. L. Sánchez Llamazares, H. Flores-Zuñiga, C. Sánchez-Valdes, C. a. Ross, and C. García, “Refrigerant capacity of austenite in as-quenched and annealed Ni_{51.1}Mn_{31.2}In_{17.7} melt spun ribbons Refrigerant capacity of austenite in as-quenched and annealed,” *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 2012, p. 07A932, 2012.
- [114] J. S. Amaral and V. S. Amaral, “Disorder effects in giant magnetocaloric materials,” *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 211, no. 5, pp. 971–974, 2014.
- [115] L. Li, M. Kadonaga, D. Huo, Z. Qian, T. Namiki, and K. Nishimura, “Low field giant magnetocaloric effect in RNiBC (R=Er and Gd) and enhanced refrigerant capacity in its composite materials,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 12, p. 122401, 2012.

Capítulo 9

Anexos

9.1 Refinamiento de Rietveld

Las Figuras 9.1 a la 9.7 presentan el refinamiento de Rietveld en las aleaciones de estudio. La fase propuesta para el ajuste es una austenita ordenada $L2_1$ con grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (225). La aleación se especifica en el pie de cada figura.

La difracción de rayos X se realizó en muestras pulverizadas utilizando un equipo Rigaku *SmartLab*. Las condiciones en que los difractogramas fueron tomados a paso de 0.01° y 1 s de colección.

En las figuras se muestran curvas en color negro, rojo y verde que corresponden al difractograma experimental, difractograma teórico (austenita $L2_1$) y la diferencia entre los difractogramas teórico y experimental, respectivamente.

Como fue mencionado en el Capítulo 3 las difracciones alrededor del plano (220) corresponden a fase martensita remanente que fue inducida durante la molienda.

Sistema $Ni_{50}Mn_{50-w}In_w$

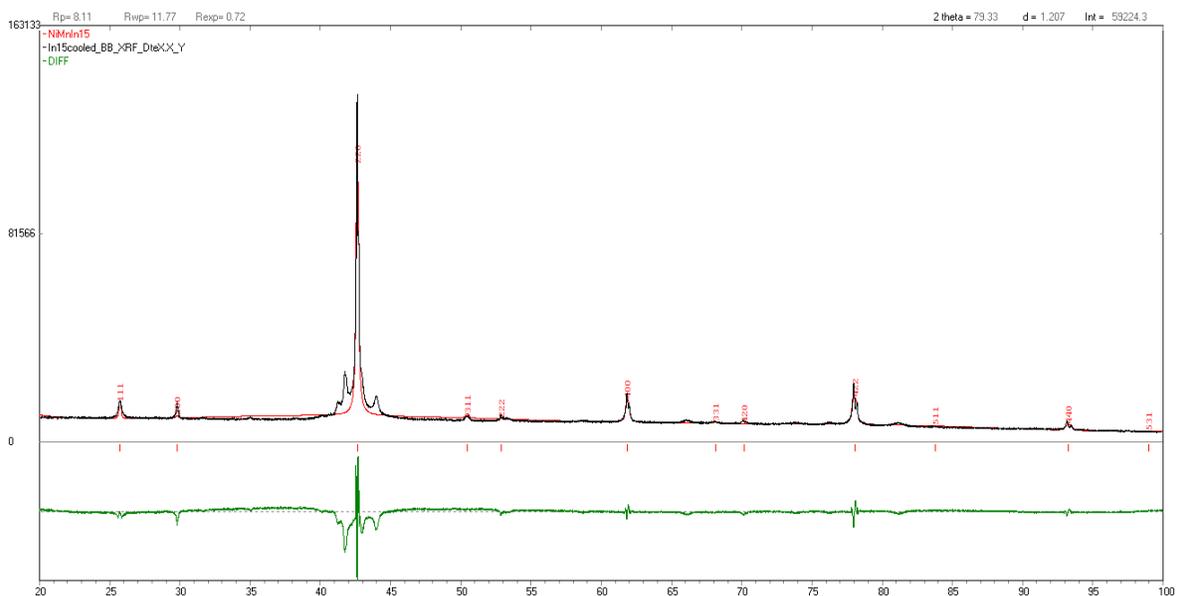


Figura 9.1. Refinamiento de Rietveld para la aleación $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$. Nota. Como se discutió en el Capítulo 3 esta aleación presenta una mezcla de fases Martensita y Austenita debido a las temperaturas de transformación. La identificación de la martensita fue reportada en la Ref. [41].

Sistema $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$.

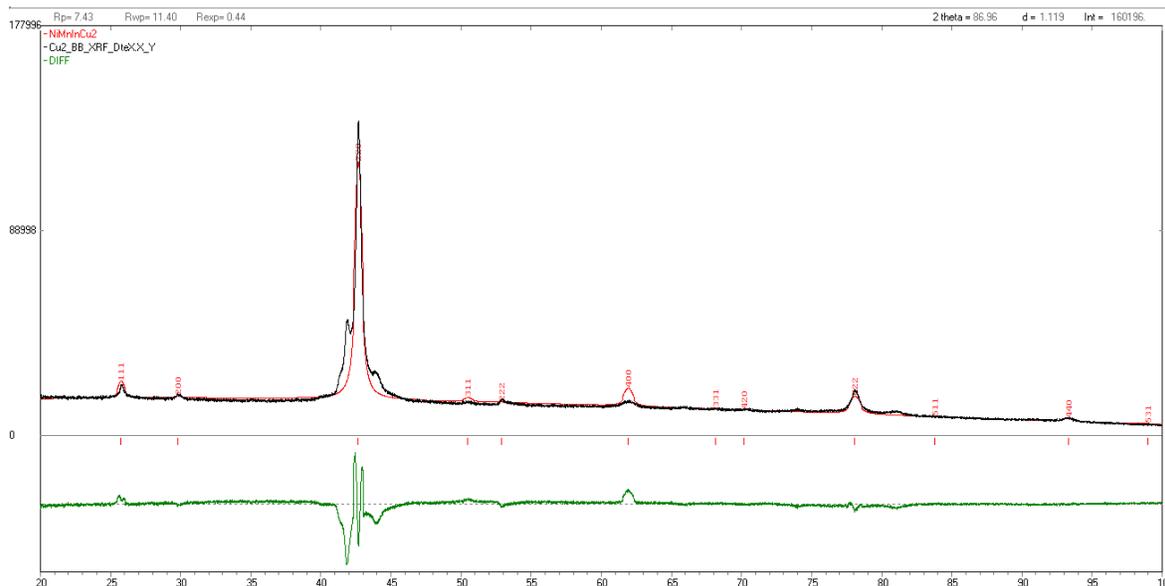


Figura 9.2. Refinamiento de Rietveld para la aleación $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_2$.

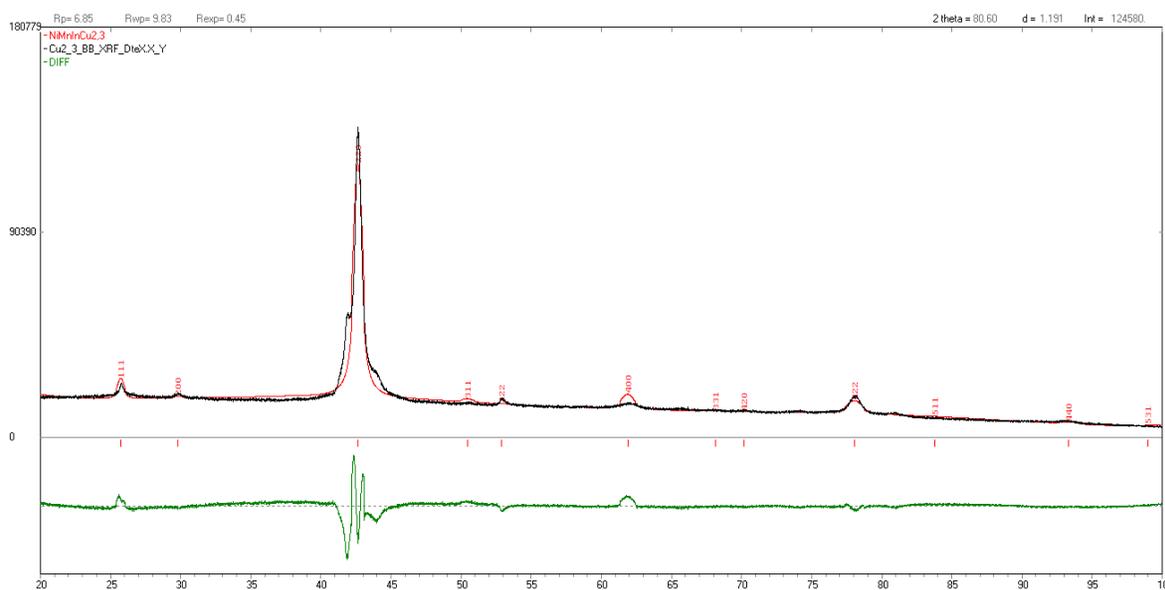


Figura 9.3. Refinamiento de Rietveld para la aleación $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.3}$.

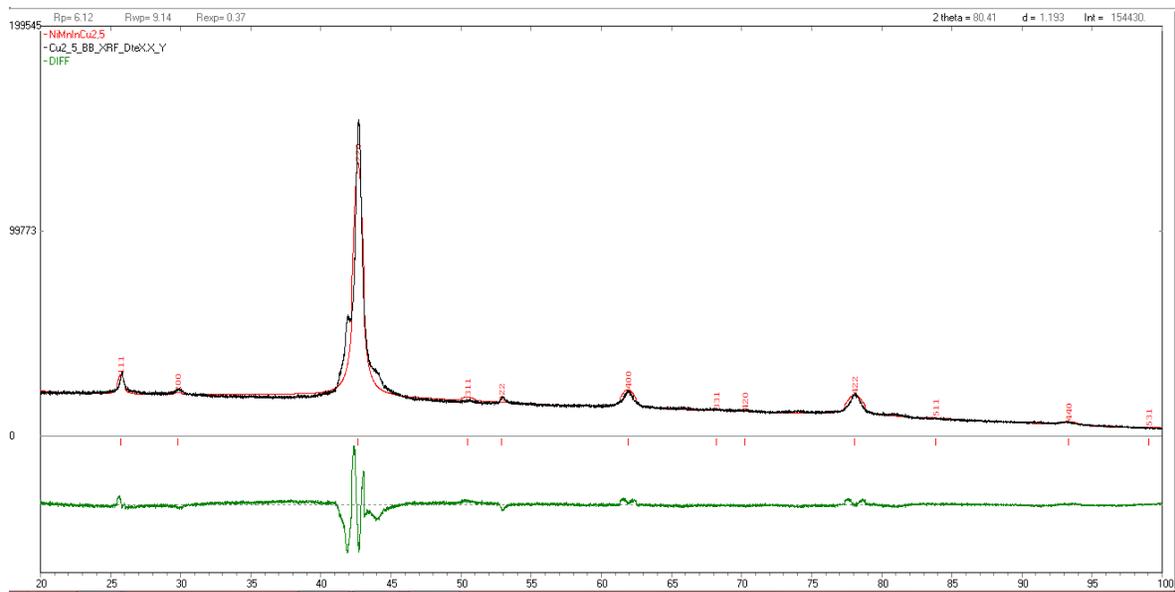


Figura 9.4. Refinamiento de Rietveld para la aleación $\text{Ni}_{47.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.5}$.

Sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34-y}\text{Cr}_y\text{In}_{16}$.

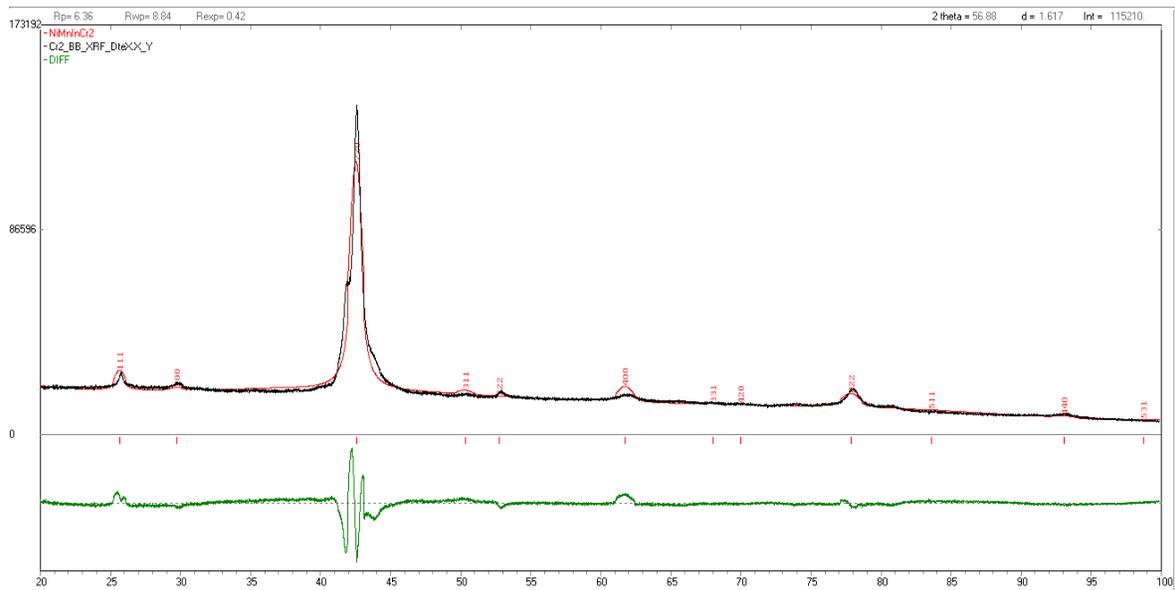


Figura 9.5. Refinamiento de Rietveld para la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$.

Sistema Ni₅₀Mn₃₄In₁₆-ZGa₂

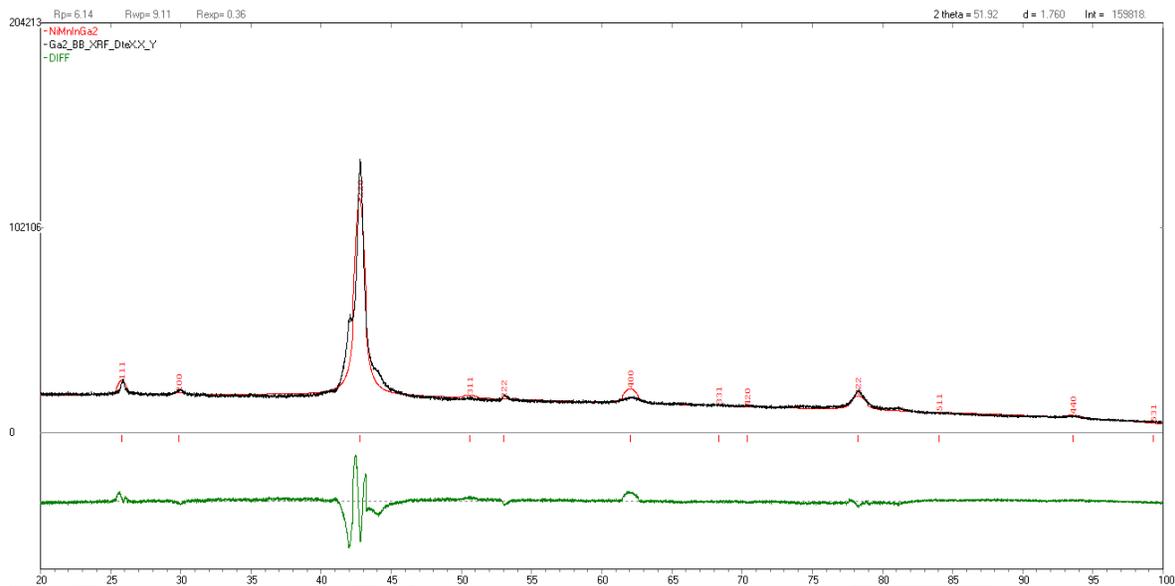


Figura 9.6. Refinamiento de Rietveld para la aleación Ni₅₀Mn₃₄In₁₄Ga₂.

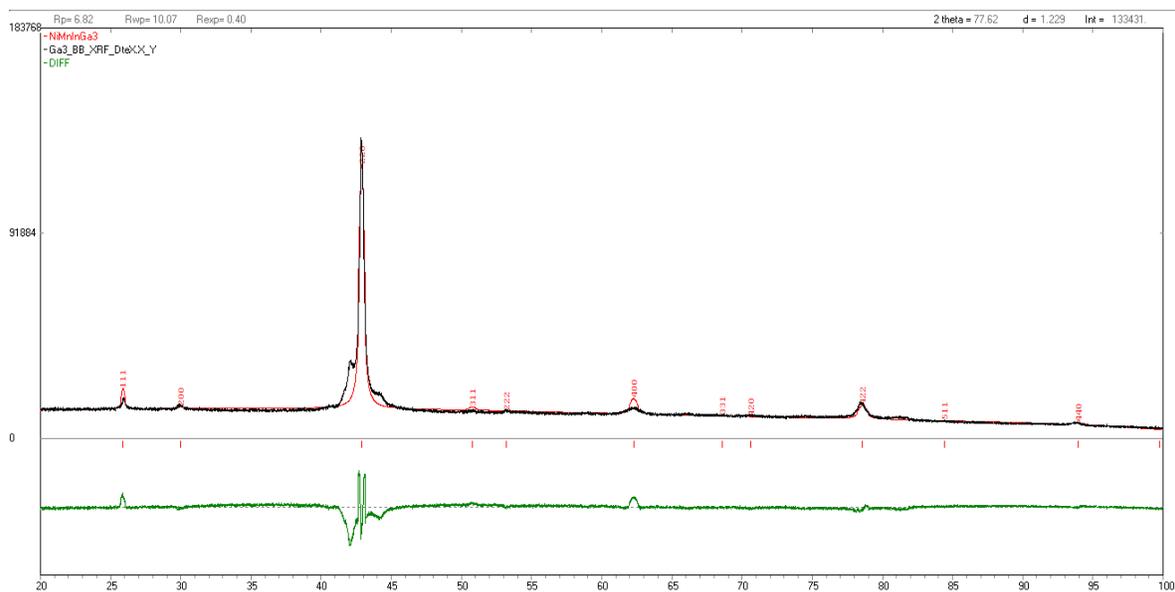


Figura 9.7. Refinamiento de Rietveld para la aleación Ni₅₀Mn₃₄In₁₃Ga₃.

9.2 Calorimetría diferencial de barrido en presencia de campo magnético (DSC(H))

Las Figuras 9.8 a la 9.14 presentan las curvas de calorimetría de diferencial de barrido en presencia de campo magnético. La reacción exotérmica (transformación martensítica directa) se presenta en dirección hacia abajo. La curva de DSC (H) se relaciona con el campo magnético aplicado por el color. La aleación se especifica en cada figura.

Las mediciones de DSC (H) se realizaron con un barrido de temperatura de 0.6 Kmin^{-1} . La masa correspondiente a cada aleación se especifica en la Tabla 4.1 (Capítulo 4).

Sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-w}\text{In}_w$

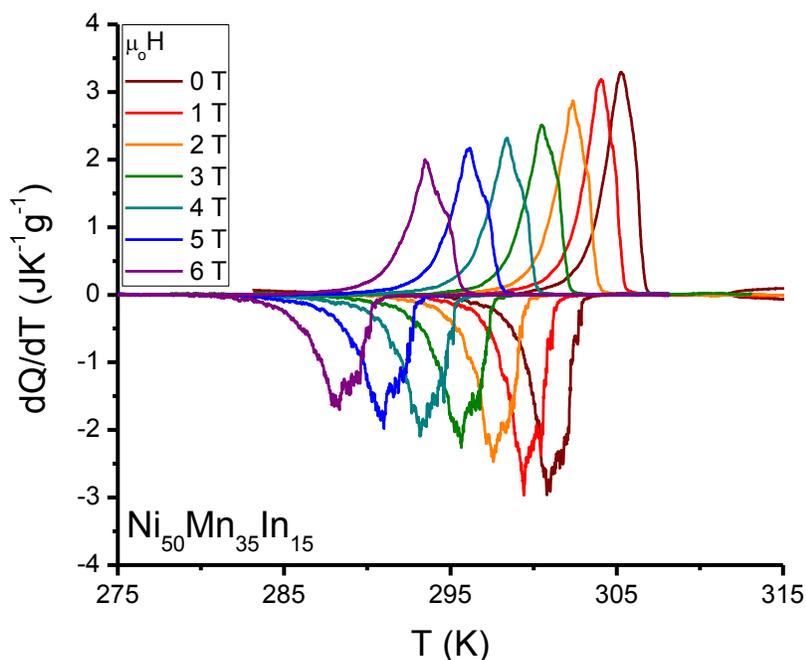


Figura 9.8. Calorimetría diferencial de barrido de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ en función del campo magnético aplicado.

Sistema $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$.

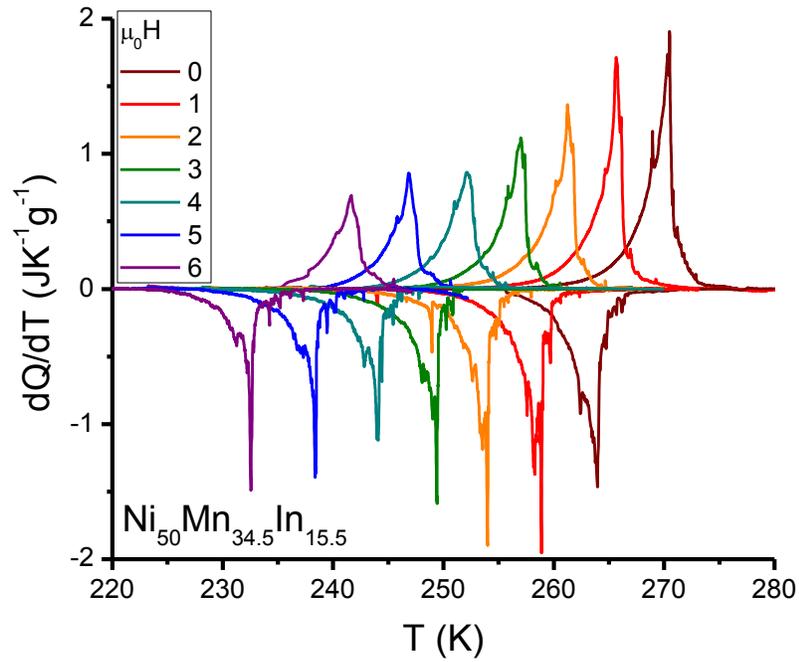


Figura 9.9. Calorimetría diferencial de barrido de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$ en función del campo magnético aplicado.

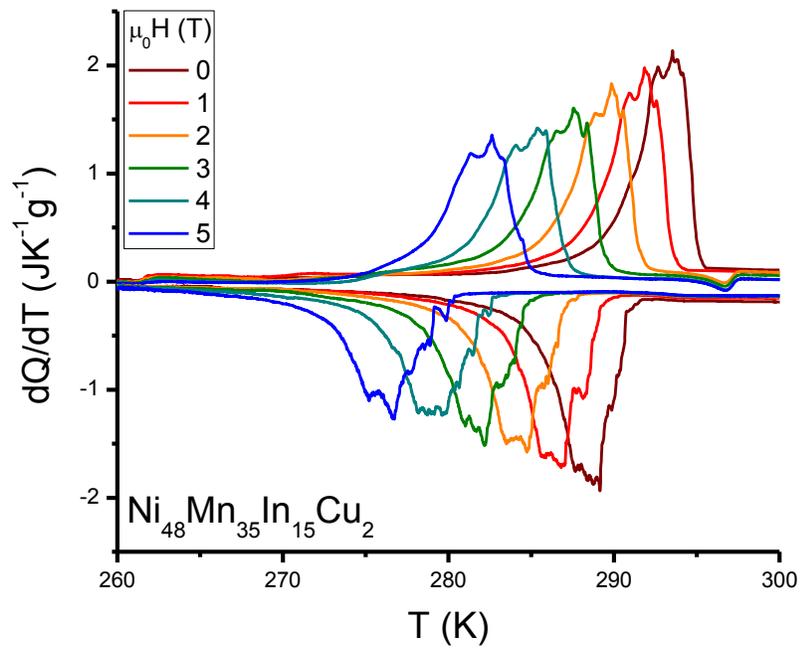


Figura 9.10. Calorimetría diferencial de barrido de la aleación $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_2$ en función del campo magnético aplicado.

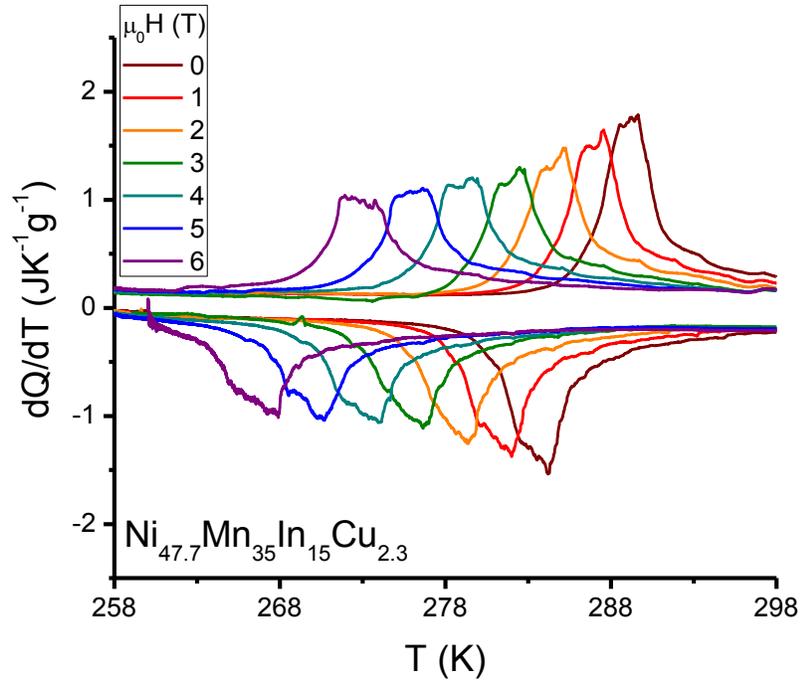


Figura 9.11. Calorimetría diferencial de barrido de la aleación $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.3}$ en función del campo magnético aplicado.

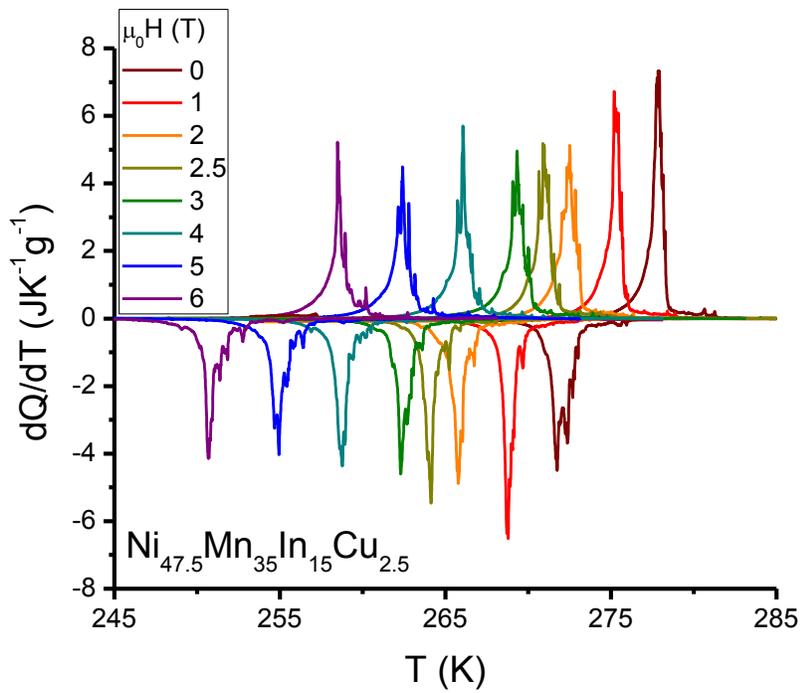


Figura 9.12. Calorimetría diferencial de barrido de la aleación $\text{Ni}_{47.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.5}$ en función del campo magnético aplicado.

Sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34-y}\text{Cr}_y\text{In}_{16}$.

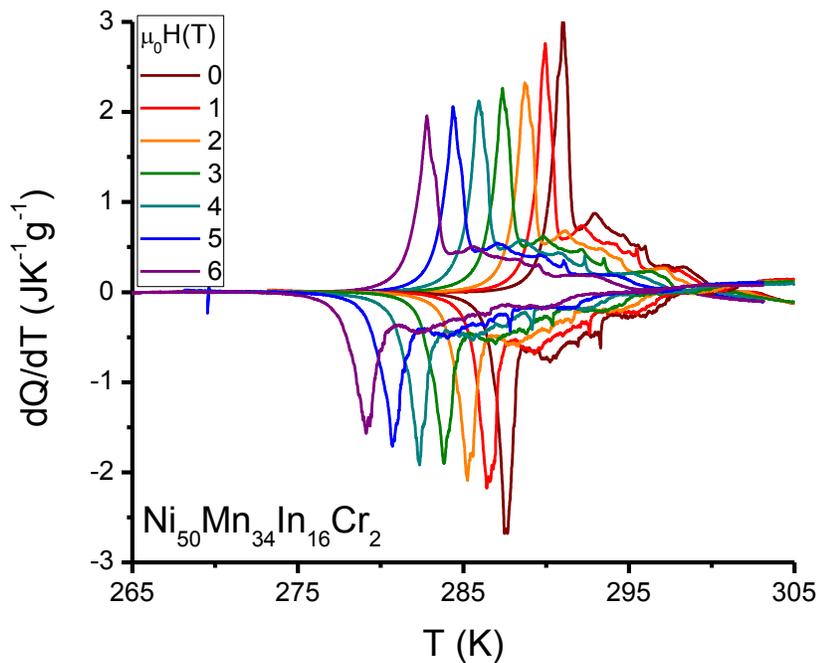


Figura 9.13. Calorimetría diferencial de barrido de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$ en función del campo magnético aplicado.

Sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-z}\text{Ga}_z$

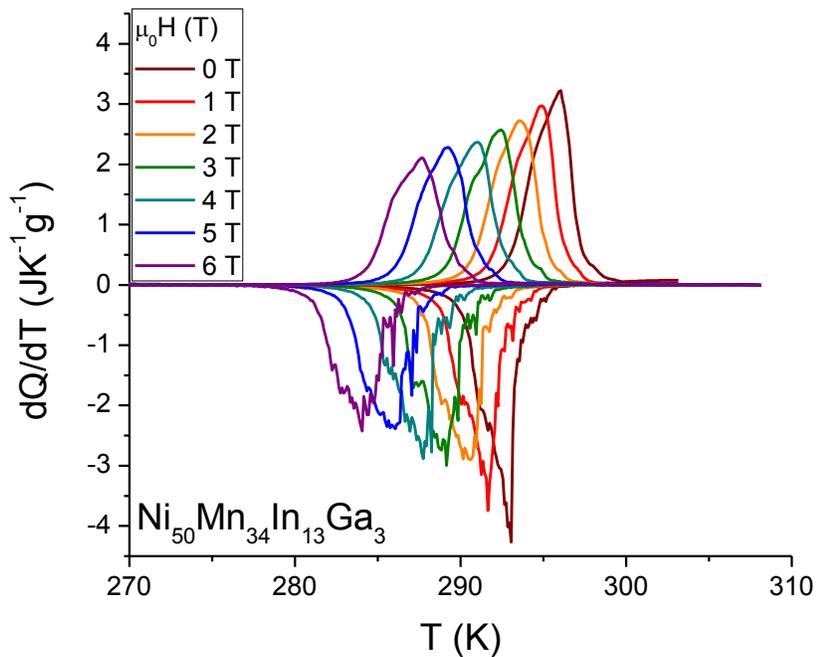


Figura 9.14. Calorimetría diferencial de barrido de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Ga}_3$ en función del campo magnético aplicado.

9.3 Longitud en función de la temperatura y esfuerzo aplicado en compresión

Las Figuras 9.15 a la 9.19 presentan las curvas de longitud durante la inducción de fase por temperatura aplicando esfuerzo constante. El gráfico de la izquierda corresponde a la transformación martensítica inversa (durante el calentamiento). La curva de $L(T, \sigma)$ se relaciona con esfuerzo en compresión aplicado por el color. La aleación se especifica en cada figura.

Las mediciones de $L(T, \sigma)$ se realizaron con un barrido de temperatura de 0.7 Kmin^{-1} . La dimensión y masa correspondiente a cada aleación se especifica en la tabla 5.1 (Capítulo 5).

El espacio entre curvas fue ajustado a un valor constante respecto a la longitud inicial para destacar el efecto del esfuerzo en la deformación y desplazamiento de las temperaturas de transformación martensítica.

Sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-w}\text{In}_w$

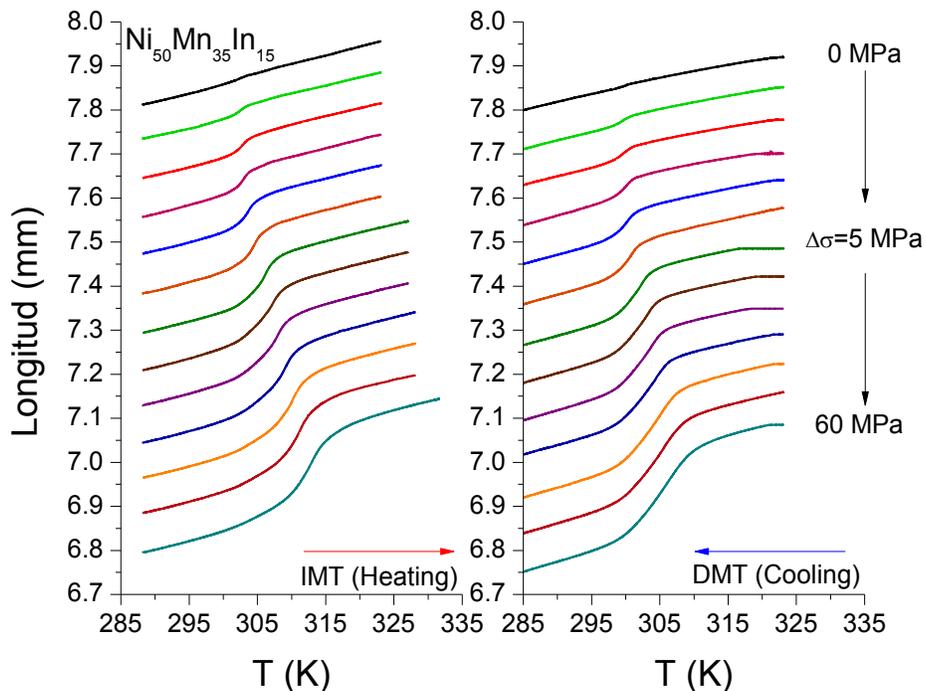


Figura 9.15. Longitud de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ en función del esfuerzo y de la temperatura.

Sistema $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$.

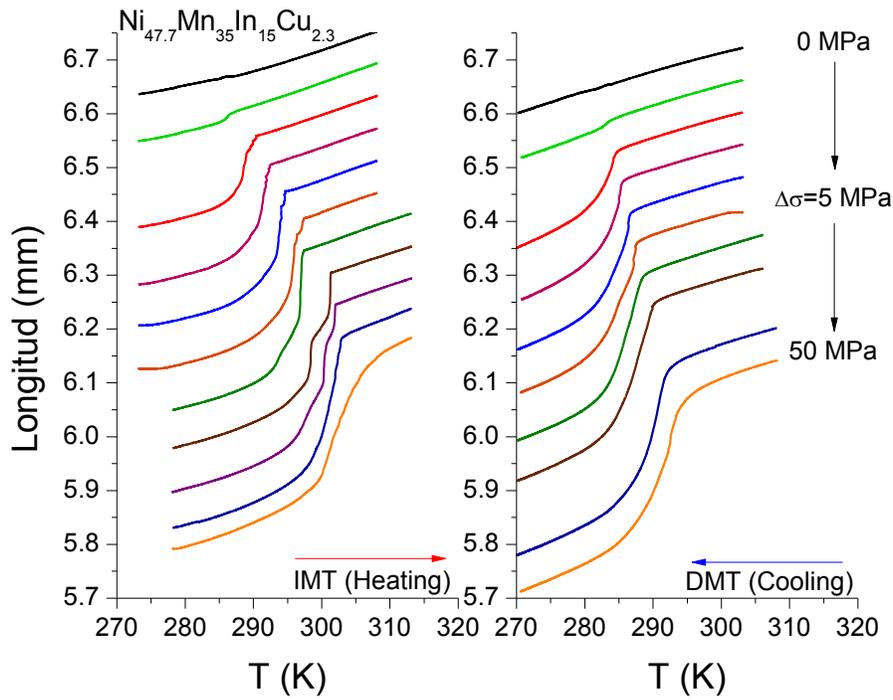


Figura 9.16. Longitud de la aleación $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.3}$ en función del esfuerzo y de la temperatura.

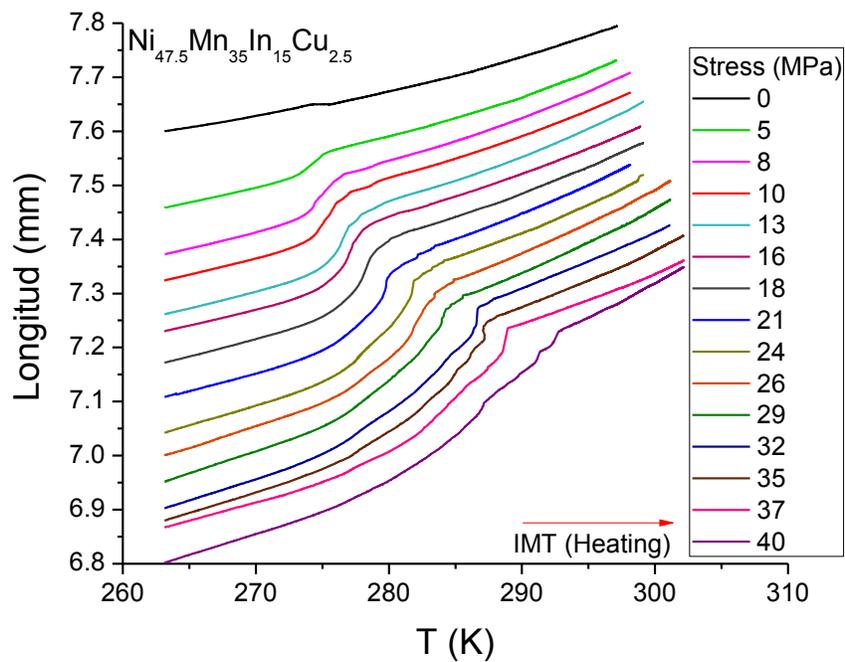


Figura 9.17. Longitud de la aleación $\text{Ni}_{47.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_{2.5}$ en función del esfuerzo y de la temperatura.

Sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{Cr}_2\text{In}_{16}$

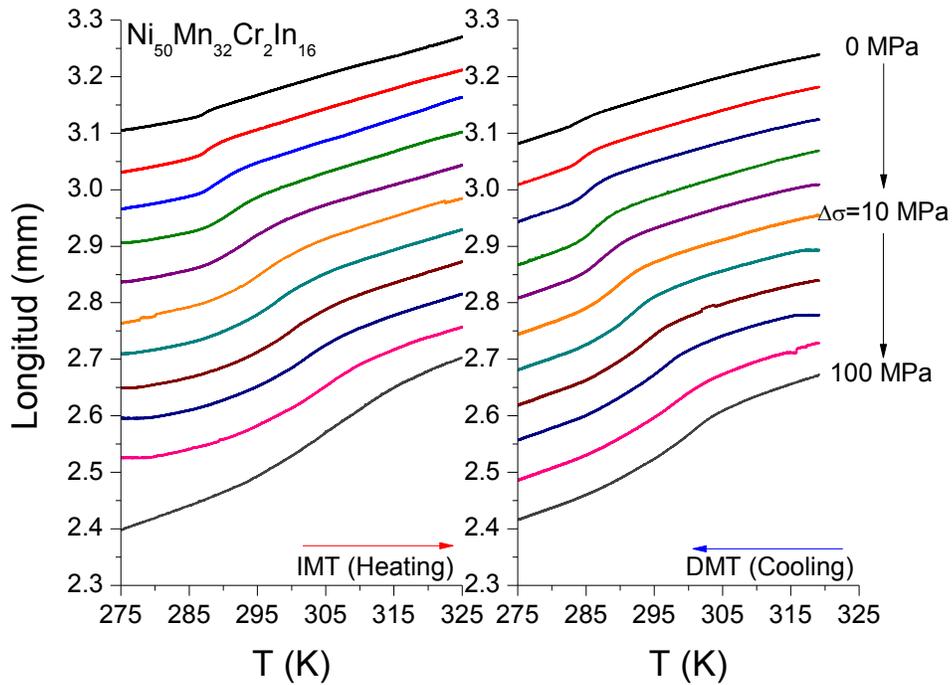


Figura 9.18. Longitud de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$ en función del esfuerzo y de la temperatura.

Sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}\text{Ga}_2$

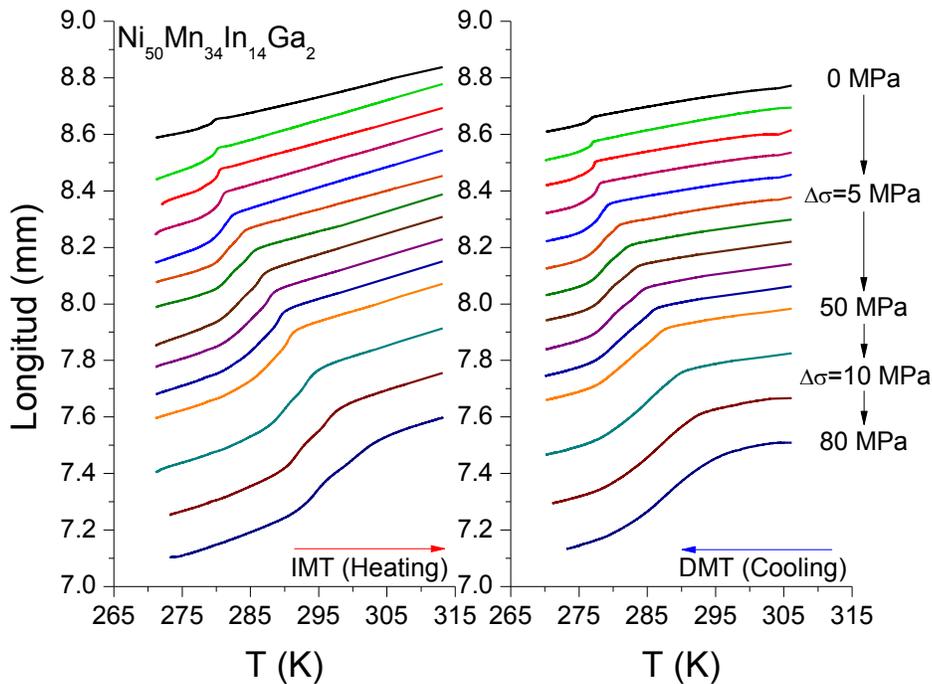


Figura 9.19. Longitud de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14}\text{Ga}_2$ en función del esfuerzo y de la temperatura

Simple set-up for adiabatic measurements of magnetocaloric effect

P. Álvarez-Alonso^{1,a}, J. López-García¹, G. Daniel-Perez^{2,3}, D. Salazar⁴,
P. Lázpita¹, J.P. Camarillo³, H. Flores-Zuñiga³, D. Rios-Jara³,
J.L. Sánchez-Llamazares³, and V.A. Chernenko^{1,4,5}

¹Departamento de Electricidad y Electrónica, UPV/EHU, 48940 Leioa, Spain

²Instituto Tecnológico Superior de Irapuato, ITESI, 36821 Irapuato, Guanajuato, Mexico

³División de Materiales Avanzados, IPICYT, Camino a la presa San José, 2055, C.P. 78216 San Luis Potosí, Mexico

⁴BCMaterials, Camino de Ibaizabal, Edificio 500, Planta 1, Parque Científico y Tecnológico de Zamudio, 48160 Derio, Spain

⁵Ikerbasque, Basque Foundation for Science, 48011, Bilbao, Spain

^apablo.alvarez@ehu.es

Keywords: Magnetocaloric Effect, Adiabatic Temperature Change, Martensitic Transformation

Abstract. We present a cost-effective and robust set-up designed to measure directly the magnetic field-induced adiabatic temperature change. The system uses a piston to introduce/remove the sample to/from the magnetic field ($\mu_0\Delta H$ is up to 1.7T) created by an ordinary electromagnet. The temperature of the sample is controlled by a double pipe heat exchanger operating by the electrical heater and air flow circulation from a Dewar with liquid nitrogen to the sample holder assembly.

We have measured the adiabatic temperature change, ΔT_{ad} , of two polycrystalline samples: Gd and $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ Heusler alloy. At the second-order magnetic phase transitions (18°C for Gd and 42°C for $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$), ΔT_{ad} under $\mu_0\Delta H=1.7\text{T}$ are $3.8\pm 0.1^\circ\text{C}$ for Gd and $1.9\pm 0.1^\circ\text{C}$ for $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$. The Heusler alloy shows an inverse magnetocaloric effect: ΔT_{ad} is $-1.5\pm 0.1^\circ\text{C}$ on cooling and $-1.6\pm 0.1^\circ\text{C}$ on heating at the martensitic transformation temperatures of $\sim 24^\circ\text{C}$ and $\sim 29^\circ\text{C}$, respectively.

Introduction

The room-temperature magnetic solid-state refrigeration, based on the magnetocaloric effect (MCE), is a promising technology that is able to dethrone the gas compression refrigerators thanks to its economical and environmental benefits: high efficiency, no greenhouse effect gases, and reduced noise and vibrations among others [1]. After the first prototypes (see, e.g., [2]), different refrigerant systems have appeared -the most recent is the apparatus designed by General Electric [3]. The crucial point for further progress in the solid state refrigeration is related to the emerging magnetocaloric materials [4]: their commercial implementation is still pending due to many scientific and technological bottlenecks; one of them is the lack of information about the values of adiabatic temperature change, ΔT_{ad} . Instead, the literature is mainly focused on the field-induced isothermal magnetic entropy change, ΔS_M , probably because of easiness of its evaluation from magnetization measurements. Nowadays, the general trend in the studies of MCE is to pay more attention to ΔT_{ad} , as it is a key factor in the Brayton and other Active Magnetic Regenerator thermodynamic cycles [5,6] that are used in the magnetic refrigeration prototypes.

ΔT_{ad} can be either estimated indirectly from the heat capacity and magnetization data, or determined by the direct measurements of the temperature variation of the sample when modifying the magnetic field. The ways of sample exposure to a magnetic field are mainly two [7]: (i) varying the magnetic field while the sample is fixed, or (ii) introducing the sample into the magnetic field that is kept constant. In the first case, it is common to use Halbach cylinders [8] or quasipulse fields

Expanding the magnetocaloric operation range in Ni–Mn–In Heusler alloys by Cu-doping

Juan-Pablo Camarillo¹, Enric Stern-Taulats², Lluís Mañosa²,
Horacio Flores-Zúñiga¹, David Ríos-Jara¹ and Antoni Planes²

¹ Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, Camino a la Presa San José 2005, Col. Lomas 4a, CP.78216 San Luis Potosí, Mexico

² Departament d'Estructura i Constituents de la Matèria. Facultat de Física, Universitat de Barcelona, Diagonal 647, E-08028 Barcelona, Catalonia, Spain

E-mail: toni@ecm.ub.edu (A Planes)

Received 10 November 2015, revised 22 December 2015

Accepted for publication 31 December 2015

Published 23 February 2016



CrossMark

Abstract

We study the magnetocaloric properties of a set of Cu-doped Ni–Mn–In metamagnetic shape memory alloys with the aim of designing composites with large operation range constituted of components of selected Cu-fractions. The studied Cu-doped alloys are characterized by a low hysteresis (~ 5 K) and by a strong sensitivity of their transition temperatures to an applied magnetic field which ensures excellent reproducibility of the magnetocaloric entropy change ($\Delta S \sim 21 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$) upon cyclic application of 6 T. Within the studied composition region, fine-tuning of the Cu-fraction enables shifting the transition temperature by desired amounts. By means of calorimetric measurements under applied magnetic field we show that by assembling samples of tailored compositions it is possible to build a composite showing reversible large magnetocaloric effect ($\sim 7.5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$) over a broad temperature range of ~ 30 K.

Keywords: magnetocaloric effect, magnetocaloric composite, DSC, magnetic shape memory alloys

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

Giant caloric effects are associated with first-order phase transitions. Since latent heat is involved when these transitions are field-induced, a large entropy change results when the field is applied or removed isothermally³, while an adiabatic variation of the field leads to a large temperature change. The study of caloric properties of ferroic and multiferroic materials has raised a lot of attention in recent years since these effects are potentially interesting for the development of an environmentally friendly near room temperature new refrigeration technology [1, 2].

³ Often the field is the quantity thermodynamically conjugated to the order parameter but it may be any other quantity that couples to the order parameter. This is the case of multiferroic materials which display cross-response to different fields.

In most magnetic (and in general ferroic) materials, first-order phase transitions often occur within a relatively narrow temperature interval and thus the operation range where a large magnetocaloric (and in general caloric) effect is observed at a limited temperature interval. This interval determines to a large extent the temperature span that can be reached in a refrigeration device. The temperature width at half-maximum of the field-induced entropy change versus temperature curve is usually assumed to be a good measure of the temperature span that can be reached by application of a given field. Large temperature spans require materials undergoing transitions taking place in a broad temperature interval, showing high sensitivity to the applied field.

A number of strategies have been proposed in order to extend the operation range [3–5]. For a given material, it is