



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

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Estudio del efecto elastocalórico en aleaciones con
memoria de forma con distintas transformaciones
de fase martensítica**

Tesis que presenta
Margarita López Medina

Para obtener el grado de
Doctora en Nanociencias y Materiales

Codirectores de la Tesis:
Dr. Horacio Flores Zúñiga
Dr. Daniel Enrique Soto Parra

San Luis Potosí, S.L.P., 18 de noviembre 2021.



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Estudio del efecto elastocalórico en aleaciones con memoria de forma con distintas transformaciones de fase martensítica**” presentada para obtener el Grado de Doctora en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Margarita López Medina** y aprobada el 18 de noviembre de 2021 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. Daniel Enrique Soto Parra
Codirector de la tesis

Dr. Armando Encinas Oropesa
Miembro del Comité Tutorial

Dr. José Luis Sánchez Llamazares
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Sergio Díaz Castañón
Miembro del Comité Tutorial

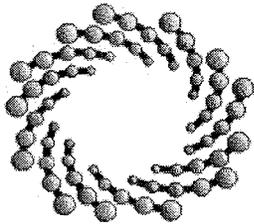
Dr. Francisco Alvarado Hernández
Miembro del Comité Tutorial



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Tratamientos Térmicos de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la codirección de los doctores Horacio Flores Zúñiga y Daniel Enrique Soto Parra

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. 590625) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



IPICYT

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

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 021 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 18 días del mes de noviembre del año 2021, se reunió a las 11:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Armando Encinas Oropesa	Presidente	IPICYT
Dr. José Luis Sánchez Llamazares	Secretario	IPICYT
Dr. Daniel Enrique Soto Parra	Sinodal externo	ITDeI
Dr. Francisco Alvarado Hernández	Sinodal externo	UAZ
Dr. Sergio Díaz Castañón	Sinodal	IPICYT

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

DOCTORA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó la C.

Margarita López Medina

sobre la Tesis intitulada:

Estudio del efecto elastocalórico en aleaciones con memoria de forma con distintas transformaciones de fase martensítica

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Horacio Flores Zúñiga
Dr. Daniel Enrique Soto Parra (ITDeI)

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 12:15 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 18 días del mes de noviembre de 2021.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



IPICYT
SECRETARÍA ACADÉMICA
INSTITUTO POTOSINO DE
INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA
Y TECNOLÓGICA, A.C.

Dedicatorias

A mi familia. Especialmente a mis padres y hermano por el apoyo incondicional que me han brindado.

A mi novio Fernando, por su apoyo y comprensión.

Agradecimientos

Agradezco a mis codirectores de tesis, el Dr. Horacio Flores Zúñiga y el Dr. Daniel Enrique Soto Parra, que con su experiencia me guiaron para desarrollar mi proyecto de investigación.

Agradezco a mi comité tutorial: Dr. Sergio Díaz Castañón, Dr. José Luis Sánchez Llamazares, Dr. Armando Encinas Oropesa y Dr. Francisco Alvarado Hernández por el apoyo brindado durante el desarrollo de mi proyecto y las sugerencias realizadas durante la escritura de mi tesis.

Agradezco a la M. C. Beatriz Adriana Rivera Escoto, a la M. C. Ana Iris Peña Maldonado y al Dr. Ignacio Guadalupe Becerril Juárez por el apoyo en las caracterizaciones estructurales y al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), IPICYT.

Agradezco al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca proporcionada con número de registro 590625.

Agradezco a mis compañeros y amigos del laboratorio: Juan Pablo Camarillo García, José Daniel Navarro García y Fernando Hernández Navarro, con quienes fue grato trabajar y compartir momentos agradables.

Contenido

Resumen	ix
Abstract	x
1. Introducción	1
1.1. Transformación martensítica	1
1.2. Efectos Calóricos	13
1.3. Sistema de aleaciones Ti-Ni	20
1.4. Sistema de aleaciones Ni-Mn-Ga	24
1.4.1 Aleaciones Heusler	24
1.4.2 Descripción de las aleaciones Ni-Mn-Ga	25
1.5. Hipótesis	28
1.6. Objetivos	28
2. Metodología	30
2.1. Síntesis de Aleaciones	30
2.2. Tratamientos térmicos y preparación de muestras	32
2.3. Caracterización de las muestras	35
2.3.1 Calorimetría diferencial de barrido	35
2.3.2 Difracción de rayos X	36
2.3.3 Microestructura y Análisis elemental	36
2.4. Estudio de las propiedades mecánicas	36
2.4.1 Microdureza Vickers	36
2.4.2 Curvas de esfuerzo – deformación	37
2.4.3 Estudio del efecto elastocalórico	37
3. Resultados y Discusión del Sistema Ti-Ni	41
3.1. Aleaciones sintetizadas mediante fusión en horno de arco eléctrico	41
3.1.1 Caracterización térmica	41
3.1.2 Estudio estructural	48
3.1.3 Microscopía electrónica de barrido	52
3.1.4 Cambio de entropía isotérmico	54
3.1.5 Cambio de temperatura adiabático	57
3.2. Aleación sintetizada mediante Suction casting	59
3.2.1 Calorimetría diferencial de barrido	59
3.2.2 Difracción de rayos X	61
3.2.3 Microestructura de la aleación sintetizada por suction casting	62
3.3. Discusión	64
4. Resultados y Discusión del sistema Ni-Mn-Ga	66
4.1. Caracterización térmica	66
4.2. Estudio Estructural	68
4.3. Microscopía	74
4.4. Microdureza Vickers	77
4.5. Ensayos mecánicos en máquina universal	77

4.6 Cambio de entropía isotérmico	80
4.7 Discusión	85
5. Conclusiones	87
5.1 Sistema Ti-Ni	87
5.2 Sistema Ni-Mn-Ga	87
6. Perspectivas	88
6.1 Sistema Ti-Ni	88
6.2 Sistema Ni-Mn-Ga	88
Anexos	89
Referencias	92

Resumen

Estudio del efecto elastocalórico en aleaciones con memoria de forma con distintas transformaciones de fase martensítica

PALABRAS CLAVE: transición martensítica, *Ti-Ni*, *Ni-Mn-Ga*, cambio de entropía isotérmico, cambio de temperatura adiabático.

Una de las alternativas para economizar energía en la refrigeración comercial está relacionada con el uso de efectos calóricos en materiales sólidos. Este método no involucra el uso de gases que pueden afectar el medio ambiente por su efecto invernadero como actualmente ocurre, ya que se trata de utilizar sólidos con un efecto calórico producido por la aplicación ya sea de campo magnético, eléctrico o bien esfuerzo. En particular el efecto elastocalórico se debe a una transformación de fase de tipo martensítica, es decir, que el efecto ocurre por un cambio en la estructura cristalina del material. Así, materiales que presentan transformación martensítica termoelástica pueden presentar efecto elastocalórico, como las aleaciones de los sistemas *Ti-Ni*, *Cu-Zn-Al*, *Ni-Mn-Ga*, entre otras.

En este trabajo se realizaron estudios del efecto elastocalórico en aleaciones de los sistemas *Ti-Ni* y *Ni-Mn-Ga*. Se hizo énfasis en el efecto que puede tener el tipo de fases involucradas en la transformación martensítica con el efecto elastocalórico. Este efecto, donde se mide el cambio de entropía isotérmico, fue determinando indirectamente mediante las medidas de la deformación producida durante el ciclado térmico, bajo la aplicación de un esfuerzo constante.

En el sistema *Ti-Ni*, se estudió una aleación con una composición tal que, la transformación de fase ocurre en 2 etapas, $B2 \rightarrow R$ y $R \rightarrow B19'$, separando las temperaturas de transformación para determinar el efecto calórico solo en la transformación $B2 \rightarrow R$. Los resultados indican que los valores más altos de ΔS_{iso} fueron 15.3 y 16.7 J kg⁻¹ K⁻¹ para un esfuerzo de 222 MPa durante el calentamiento y enfriamiento, respectivamente. El valor máximo del cambio de entropía isotérmico reversible encontrado fue de 14.6 J kg⁻¹ K⁻¹ al aplicar 222 MPa.

Asimismo, en el sistema *Ni-Mn-Ga* se elaboraron aleaciones para obtener diferentes fases martensíticas como la fase tetragonal y fases moduladas como la *5M* y la *7M*, todas ellas a partir de la austenita *L2₁*. Por un lado, el efecto elastocalórico de la fase tetragonal no se pudo evaluar, debido a que esta fase no presentó transformación martensítica. Por otro lado, en las martensitas moduladas y contrariamente a lo esperado, el efecto elastocalórico tuvo mayor valor para la transformación de fase hacia la martensita *5M* comparada con la martensita *7M*. Para 10 MPa, los valores máximos de ΔS_{iso} obtenidos para la aleación con martensita *5M* fueron de 1.91 J kg⁻¹ K⁻¹ (enfriamiento) y de 1.83 J kg⁻¹ K⁻¹ (calentamiento). Para ese mismo valor de esfuerzo, la aleación con martensita *7M* presentó 0.19 y 0.26 J kg⁻¹ K⁻¹ en enfriamiento y calentamiento, respectivamente.

Abstract

Elastocaloric effect study on different phase transformation of shape memory alloys

Keywords: martensitic transformation, *Ti-Ni*, *Ni-Mn-Ga*, isothermal entropy change, adiabatic temperature change.

An alternative method for saving energy in commercial refrigeration is the use of caloric effect in solids materials. This method does not concern the use of gases with potential damage on the environment due to greenhouse effect as usual, but it uses solids with a caloric effect produced by the application of a magnetic field, an electrical field or a mechanical stress. In particular, the elastocaloric effect is due to a martensitic phase transformation, i.e., that the origin of this effect is related to a crystal structure change in the solid. Therefore, materials presenting a thermoelastic martensitic transformation can produce an elastocaloric effect, just like *Ti-Ni*, *Cu-Zn-Al*, *Ni-Mn-Ga* alloy systems.

In this work, elastocaloric effect studies were carried out in alloys of the *Ti-Ni* and *Ni-Mn-Ga* systems, and focused on the role of different phases involved on the transformation from which elastocaloric effect is produced. The method used to measure the elastocaloric effect was the indirect one, consisting isothermal entropy change determination from strain induced by a thermic cycling at constant stress.

In *Ti-Ni* system alloys the used compositions were those producing a two-step transformation: $B2 \rightarrow R$ and $R \rightarrow B19'$, putting away the transformation temperature of both transitions, in order to obtain the elastocaloric effect of just the $B2 \rightarrow R$ transition. Results indicate that the highest ΔS_{iso} values were 15.3 and 16.7 J kg⁻¹ K⁻¹ under 222 MPa in heating and cooling respectively. The maximum reversible isothermal entropy change was 14.6 J kg⁻¹ K⁻¹ under 222 MPa.

In addition, in the *Ni-Mn-Ga* system, the alloys were prepared in order to obtain different martensitic phases, such as, tetragonal, $5M$ and $7M$ modulated structures, all obtained from $L2_1$ austenite. On one hand, tetragonal phase cannot be evaluated because none martensitic transformation was presented. On the other hand, in the modulated martensites and contrary to expected, the highest elastocaloric effect value was obtained on the $5M$ martensite compared to the $7M$ one. For 10 MPa, the maximum obtained values of ΔS_{iso} for the alloy presenting $5M$ martensite were 1.91 J kg⁻¹ K⁻¹ and 1.83 J kg⁻¹ K⁻¹ during cooling and heating respectively. By the other side, the alloy with $7M$ martensite presented 0.19 and 0.26 J kg⁻¹ K⁻¹ in the same way.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Transformación martensítica

1.1.1. Origen del término martensita

El término martensita fue propuesto en 1895 por el metalurgista francés F. Osmond, en honor al metalúrgico alemán Adolf Martens, por ser éste quien descubrió dicha microestructura en el acero que aparecía al templearlo [1, 2]. La transformación martensítica es la responsable del endurecimiento de los aceros y ocurre a partir de la fase de alta temperatura conocida como austenita (con estructura cúbica centrada en las caras) hacia la fase de baja temperatura martensita (con estructura tetragonal centrada en el cuerpo) [3]. En 1924, Bain propuso un mecanismo para la transformación martensítica en el que se consideraba que el cambio estructural se produce por una deformación homogénea de la red de la austenita [4]. Debido a esta explicación, el término martensita se pudo generalizar a otros materiales que exhiben el mismo tipo de transformación de fase, tales como aleaciones no ferrosas, metales puros, cerámicos, minerales, compuestos inorgánicos, gases solidificados y polímeros.

1.1.2. Definición de la transformación martensítica

Una definición concisa de la transformación martensítica es la siguiente: es una transformación de primer orden que ocurre en estado sólido, de naturaleza displaciva y que se caracteriza por una deformación homogénea de la red cristalina [5, 6]. A continuación, se describe cada una de estas características.

1. De acuerdo a la clasificación de las transformaciones de fase propuesta por el físico holandés Paul Ehrenfest, una transformación de fase de primer orden presenta una discontinuidad en la primera derivada de los potenciales termodinámicos. Además, se libera o absorbe calor latente durante la transformación, implica una histéresis térmica y en un intervalo de

temperatura coexisten ambas fases (austenita y martensita en este caso) [7-10].

2. Las transformaciones de fase sin difusión, conocidas también como transformaciones *displacivas*, no requieren movimientos atómicos de largo alcance para producir un cambio en la estructura cristalina. En este caso, la transformación procede por pequeños movimientos cooperativos de los átomos en distancias menores a las interatómicas, manteniendo la misma composición química y el orden atómico de la fase austenita [11, 12].
3. La deformación homogénea de la red generalmente es de tipo cortante y produce cambios tanto en el tamaño, como en la forma de la celda unitaria, generando un arreglo diferente de las posiciones atómicas.

Además, la transformación martensítica se conoce como transformación atérmica, ya que la cantidad de la nueva fase presente generalmente depende sólo de la temperatura, y no del tiempo que permanece a esa temperatura [2].

1.1.3. Geometría de la transformación martensítica

La transformación martensítica se muestra esquemáticamente en la Figura 1.1 (a), en donde el desplazamiento de los átomos es menor a la distancia interatómica. A pesar de que el movimiento es muy pequeño, es suficiente para generar un cambio a nivel macroscópico que puede observarse con ayuda de un microscopio, como en la Figura 1.1 (b). En la imagen la martensita tiene forma lenticular, aunque también puede tener forma de listón o de placa delgada, dependiendo de la composición de la aleación.

En la Figura 1.2 (a) se representa la formación de una placa de martensita en un cristal de austenita debido a la deformación macroscópica producida por un esfuerzo cortante. La deformación es paralela al plano interfacial entre la austenita y la martensita. Dicho plano entre ambas fases se conoce como plano de hábito, y

es un plano que no rota ni se distorsiona, por lo tanto, es un plano invariante. En general, la estructura cristalina de la fase austenita es cúbica, y la fase martensita es de menor simetría. Considerando el esquema de la figura 1.2 (a) en tres dimensiones, puede notarse que la orientación de la martensita depende de la dirección del corte y también varía dependiendo de la cara en donde ocurra éste. A estas orientaciones posibles se les denomina variantes. Por esta razón, se pueden formar más de una variante de martensita a partir de la misma fase austenita, que tienen la misma estructura cristalina, pero difieren en la orientación y el plano de hábito. En la Figura 1.2 (a) se observa la formación de una sola variante de martensita y en la Figura 1.2 (b) se muestra un cristal en el que se han formado hasta 4 variantes de martensita.

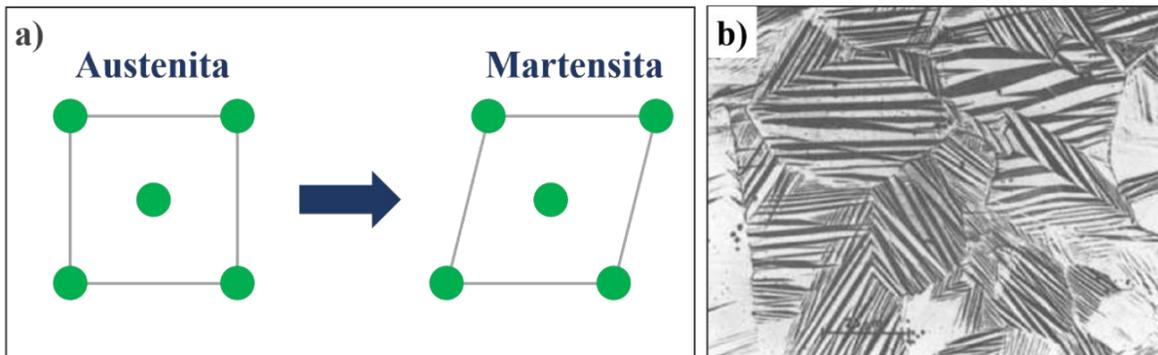


Figura 1.1. a) Representación esquemática de la deformación homogénea de la red debido a la transformación martensítica y b) martensita observada con un microscopio óptico [2].

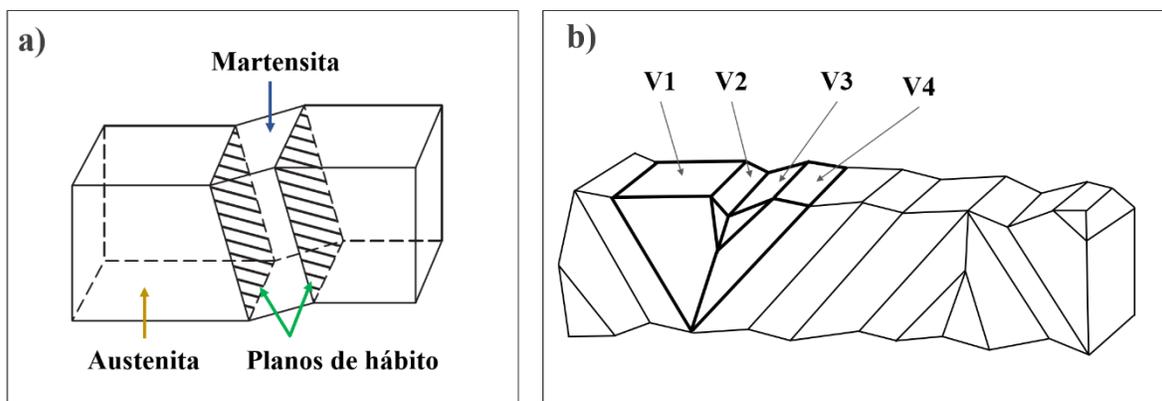


Figura 1.2. Representación esquemática de a) una plaqueta de martensita y b) distintas variantes de martensita, ambos en un cristal de austenita [13, 14].

1.1.4. Temperaturas características de la transformación martensítica

La transformación martensítica ocurre entre la austenita (fase de alta temperatura) y la martensita (fase de baja temperatura) en un intervalo de temperaturas definido por las siguientes temperaturas características:

M_S (martensite start): temperatura de inicio de la transformación de austenita a martensita.

M_F (martensite finish): temperatura final de la transformación de austenita a martensita.

A_S (austenite start): temperatura de inicio de la transformación de martensita a austenita.

A_F (austenite finish): temperatura final de la transformación de martensita a austenita.

La transformación martensítica directa ocurre en el proceso de enfriamiento y durante el calentamiento ocurre la transformación martensítica inversa. Debido a que la transformación directa procede a temperaturas mayores que la transformación inversa, el ciclo de transformación exhibe una histéresis térmica.

Las temperaturas características se pueden determinar midiendo alguna de las propiedades físicas del material en función de la temperatura, debido a que la mayoría de éstas cambian drásticamente cuando ocurre la transformación martensítica [15]. Uno de los métodos más utilizados es el método de integrar el área bajo la curva de calorimetría diferencial de barrido, como se observa en la parte superior de la Figura 1.3. El área total corresponde al calor absorbido ($\Delta H^{M \rightarrow A}$) o disipado ($\Delta H^{A \rightarrow M}$) durante un proceso endotérmico o exotérmico, respectivamente. En el caso de la transformación martensítica, la transformación martensítica directa es un proceso exotérmico y la transformación martensítica inversa uno endotérmico [16]. Para realizar el cálculo de las temperaturas características, se considera que en cada temperatura de la curva de calorimetría hay un área barrida proporcional al porcentaje de fase transformada. En la parte inferior de la Figura 1.3, se grafica el porcentaje de martensita en función de la temperatura obtenida a partir de las curvas

calorimétricas. Al 5 % de la transformación se le considera como el inicio (M_S y A_S) y al 95 % como el final (M_F y A_F) de la transformación. Además, al 50 % de la transformación se puede calcular la histéresis térmica del ciclo de transformación.

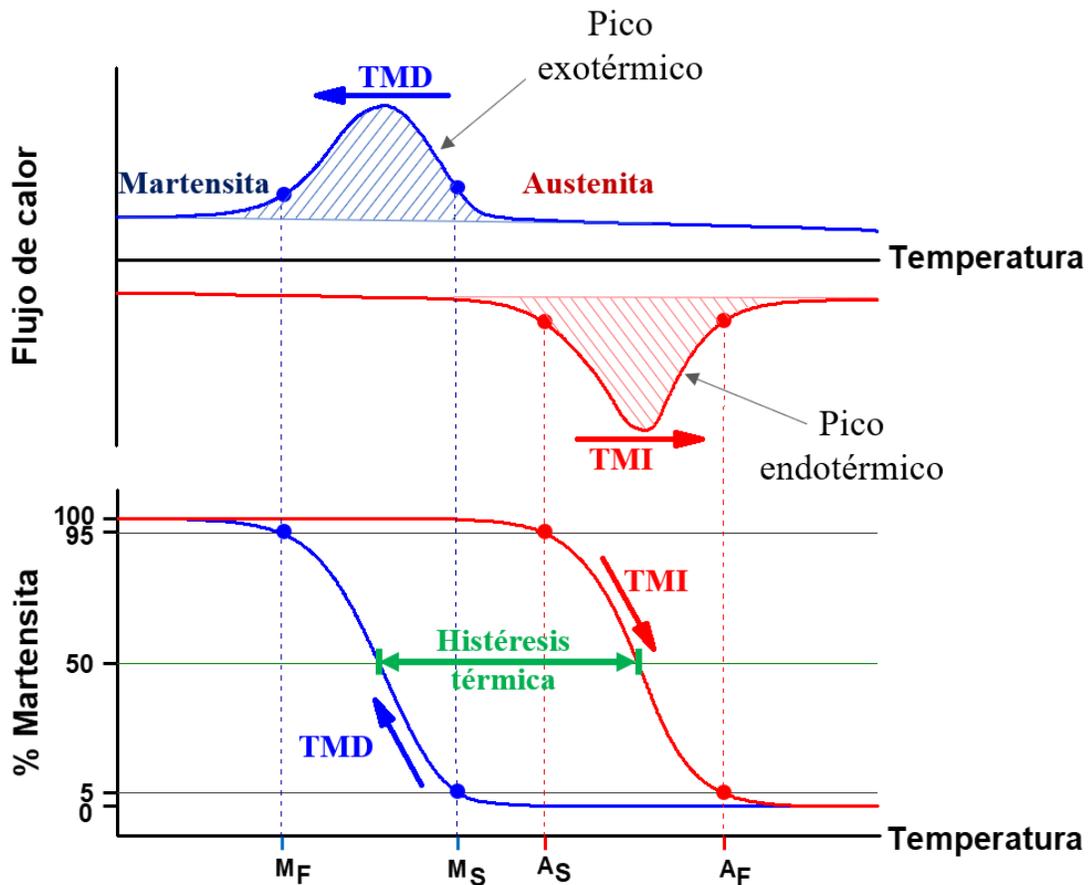


Figura 1.3. Curva típica de calorimetría (arriba) y porcentaje de transformación (abajo) que muestran las temperaturas características para un material que presenta transformación martensítica.

1.1.5. Aspectos termodinámicos de la transformación martensítica

Como se mencionó anteriormente, la transformación martensítica posee un carácter *displacivo* (sin difusión atómica), así que no se produce ningún cambio en la composición química. Por lo tanto, se puede considerar como un sistema termodinámico de un solo componente con 2 fases sólidas de diferente estructura [17]. Las curvas de energía libre de las fases austenita (G^A) y martensita

(G^M) en función de la temperatura se pueden representar como se muestra en la Figura 1.4.

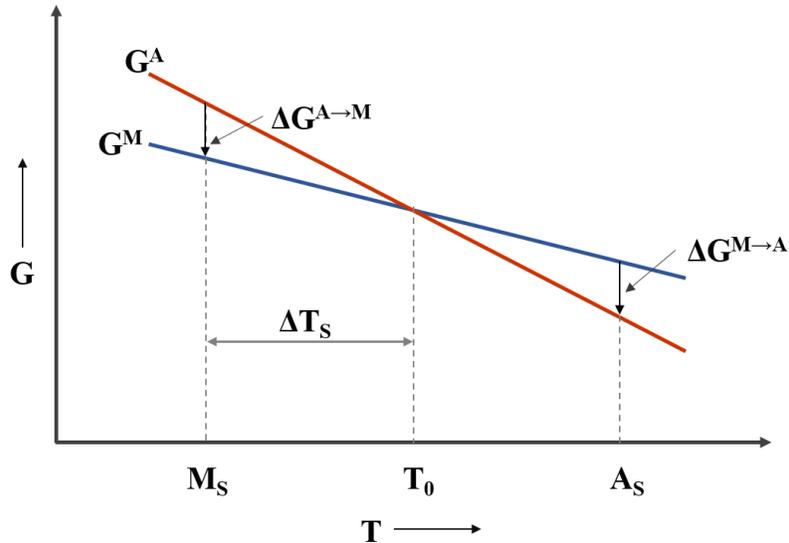


Figura 1.4. Curvas de energía libre en función de la temperatura $G(T)$ para las fases martensita y austenita.

La intersección de las curvas da lugar a la T_0 , que es la temperatura de equilibrio termodinámico entre ambas fases y se puede calcular mediante la siguiente relación [18]:

$$T_0 = \frac{M_S + A_S}{2} \quad \text{Ecuación 1.1}$$

Una vez calculada el área bajo la curva de calorimetría (ΔH) y habiendo obtenido la temperatura T_0 , el cambio de entropía durante la transformación martensítica se puede calcular mediante la siguiente ecuación [19]:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_0} \quad \text{Ecuación 1.2}$$

De acuerdo a la gráfica de la Figura 1.4, la austenita es termodinámicamente estable para temperaturas mayores a T_0 porque $G^A < G^M$, mientras que la martensita es termodinámicamente estable para temperaturas por debajo de T_0 porque $G^M < G^A$.

En general, la energía libre asociada con la transformación martensítica está dada por [17]:

$$\Delta G^{A \rightarrow M} = \Delta G_C + \Delta G_{NC} \quad \text{Ecuación 1.3}$$

El término ΔG_C se refiere al cambio de energía química asociada a la transformación de la austenita a la martensita. Por otro lado, el término ΔG_{NC} es la energía no química que se opone a la transformación (que puede ser tan grande como ΔG_C) y está constituida por 2 distintas energías: la energía elástica alrededor de la martensita y la energía superficial entre la austenita y la martensita. Debido a esta energía de oposición, la transformación martensítica no da inicio en T_0 , sino que es necesario un subenfriamiento ΔT_S para que se dé la nucleación de la martensita hasta la temperatura M_S . Y la fuerza motriz para que ocurra la transformación está dada por $\Delta G^{A \rightarrow M}$, que es la diferencia de energías libres entre la austenita y la martensita. Después de la nucleación se necesita una fuerza motriz adicional, es decir, un subenfriamiento extra para superar la energía elástica que se opone al crecimiento de la martensita. Por esta razón la transformación ocurre en un intervalo de temperaturas, siendo $M_S > M_F$. Finalmente, la transformación martensítica inversa ocurre del mismo modo que la directa.

1.1.6. Transformaciones termoelásticas y no termoelásticas

Las transformaciones martensíticas se pueden dividir en 2 categorías, termoelásticas y no termoelásticas. Las transformaciones termoelásticas se caracterizan por tener una histéresis térmica pequeña. Además, el crecimiento de la martensita se detiene al suspender el enfriamiento y se reanuda cuando se sigue enfriando. Y cuando ocurre la transformación inversa, durante el calentamiento, la interfaz martensita-austenita retrocede reduciendo el tamaño de las placas de martensita hasta llegar a la fase austenita, con la orientación original. En el caso de las transformaciones no termoelásticas, la histéresis térmica es muy grande y las

placas de martensita formadas a una temperatura dada no crecen más con el subenfriamiento extra, debido a que la interfaz martensita-austenita se inmoviliza cuando se detiene el enfriamiento. Durante el calentamiento, la transformación inversa se produce por la nucleación de la fase austenita dentro de las placas de martensita inmovilizadas en distintas orientaciones, por lo que, la orientación original de la austenita no se recupera [11].

Las transformaciones no termoelásticas ocurren en las aleaciones ferrosas comúnmente, con histéresis térmicas de varios cientos de grados; como se observa en la Figura 1.5, donde la histéresis térmica de la aleación $Fe_{70}Ni_{30}$ es de aproximadamente $400^{\circ}C$. Por otro lado, las transformaciones termoelásticas ocurren principalmente en las aleaciones con memoria de forma, en las que la magnitud de la histéresis depende de la aleación, presentando valores típicos de $20 - 40^{\circ}C$ [20]. Por ejemplo, la aleación $Au_{52.5}Cd_{47.5}$ tiene una histéresis de $16^{\circ}C$ aproximadamente, en la Figura 1.5.

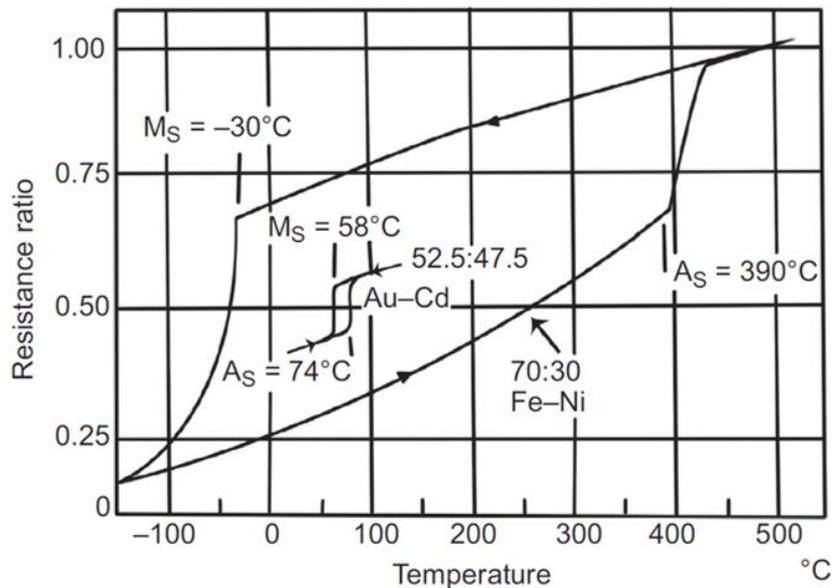


Figura 1.5. Cambio de la resistencia eléctrica durante el enfriamiento y el calentamiento de las aleaciones Fe-Ni y Au-Cd, donde se ilustra la histéresis de la transformación martensítica para transformaciones no termoelásticas y termoelásticas, respectivamente [2].

1.1.7. Efecto de memoria de forma

Las aleaciones con memoria de forma son aleaciones metálicas que tienen la capacidad de recuperar su forma inicial mediante un calentamiento después de una deformación aparentemente plástica a baja temperatura. El efecto de memoria de forma y el efecto superelástico son propiedades de las aleaciones con memoria de forma debido a que exhiben transformaciones martensíticas termoelásticas.

El efecto de memoria de forma es la capacidad de un material para recuperar su forma original al calentarse, después de sufrir grandes deformaciones y se presenta en la fase martensita [21]. Para explicar el mecanismo de este efecto usaremos la Figura 1.6.

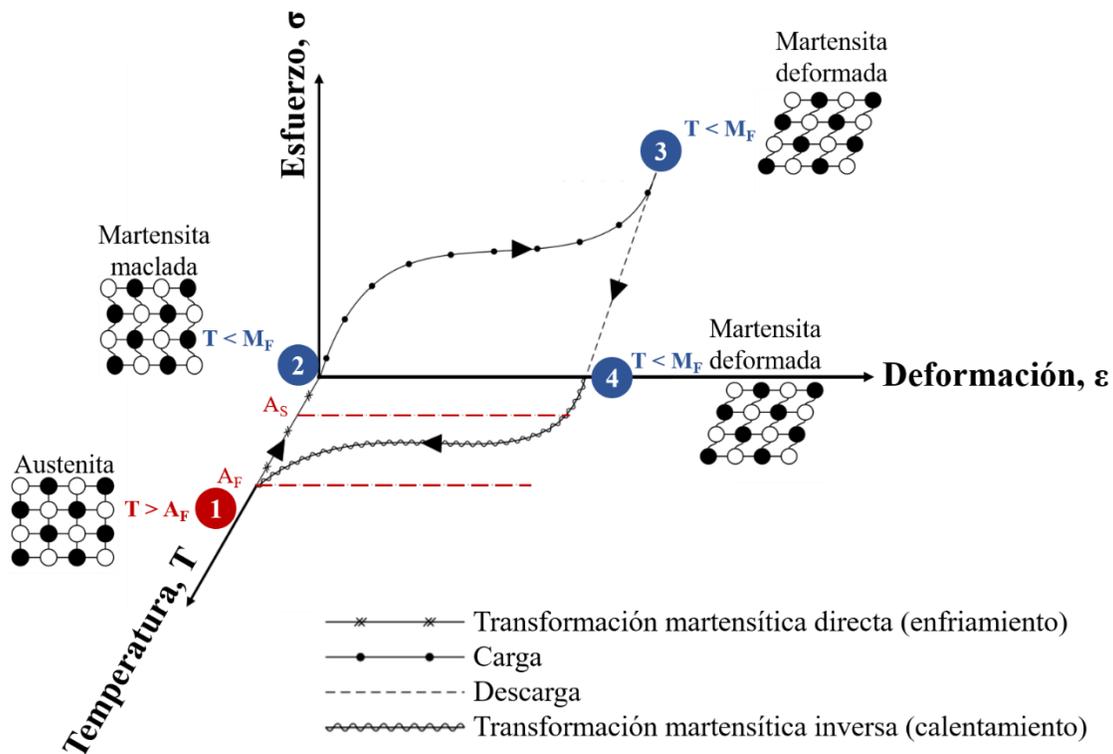


Figura 1.6. Efecto de memoria de forma [22].

El material se encuentra en fase austenita en el punto número 1; posteriormente, de 1 a 2 se enfría hasta una temperatura menor a M_F induciendo la transformación martensítica directa. En el punto 2, las variantes de martensita se encuentran

orientadas aleatoriamente y cuando se aplica el esfuerzo de 2 a 3, se reorientan causando una deformación macroscópica en la dirección del esfuerzo aplicado. Posteriormente, la deformación aparentemente plástica permanece al retirar el esfuerzo (de 3 a 4). Finalmente, es necesario calentar el material para la recuperación de la forma, que comienza en A_S y se completa en A_F para volver a la estructura cristalina cúbica inicial de la fase austenita (de 4 a 1 en el esquema). Si el enfriamiento del material se repite, de 1 a 2, no habrá cambio de forma ya que las variantes de martensita se formarán al azar como la primera vez y la memoria de forma sólo podrá reactivarse deformando la muestra en fase martensita una vez más. Por lo anterior, el efecto de memoria de forma también se conoce como efecto de memoria de forma simple. La deformación recuperable de las aleaciones con memoria de forma es del 7% aproximadamente [20].

1.1.8. Efecto superelástico

Como ya se mencionó anteriormente, la transformación martensítica es un proceso termoelástico con una fuerza motriz térmica, es decir, la nucleación y crecimiento de la martensita se da al enfriar el material. Asimismo, la transformación de fase puede ser inducida con una fuerza motriz mecánica, es decir, un esfuerzo aplicado a una temperatura por encima de M_S , y la martensita formada se denomina martensita inducida por esfuerzo. El esfuerzo necesario para producir la martensita aumenta en función de la temperatura por encima de M_S , como se muestra en la Figura 1.7. Este aumento es lineal y su comportamiento obedece a la ecuación de Clausius-Clapeyron, escrita como [20]:

$$\frac{d\sigma}{dM_S^\sigma} = - \frac{\Delta H^{A \rightarrow M}}{T \varepsilon^{A \rightarrow M}} \quad \text{Ecuación 1.4}$$

donde σ es el esfuerzo aplicado, M_S^σ es la temperatura M_S modificada por el esfuerzo, $\Delta H^{A \rightarrow M}$ es la entalpía de transformación, T es la temperatura y $\varepsilon^{A \rightarrow M}$ es la

deformación del material en la dirección del esfuerzo aplicado durante la transformación.

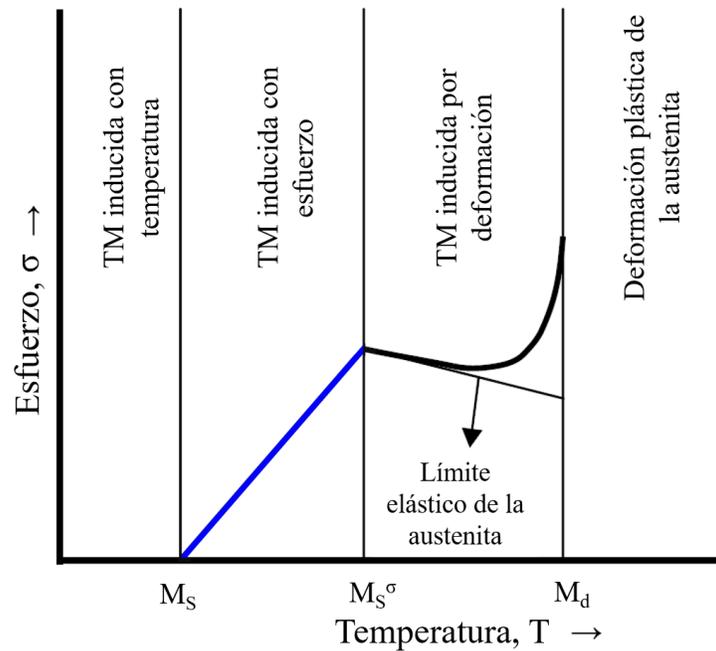


Figura 1.7. Ilustración esquemática que muestra el esfuerzo crítico para la formación de martensita en función de la temperatura [23]. La línea azul corresponde al comportamiento descrito por la ley de Clausius-Clapeyron.

En la Figura 1.7, por debajo de la temperatura M_S la transformación de fase se induce térmicamente sin esfuerzo aplicado. A mayor temperatura, entre M_S y M_S^σ , se forma la martensita inducida por esfuerzo debido a una deformación puramente elástica. Después, en el intervalo de temperaturas de M_S^σ a M_d , primero ocurre una deformación plástica y endurecimiento por deformación de la austenita y después comienza la transformación martensítica. Finalmente, por encima de la temperatura M_d el esfuerzo crítico para inducir la martensita es mayor que el necesario para mover las dislocaciones, esto hace que M_d sea la temperatura más alta a la que es posible inducir la martensita [20, 23].

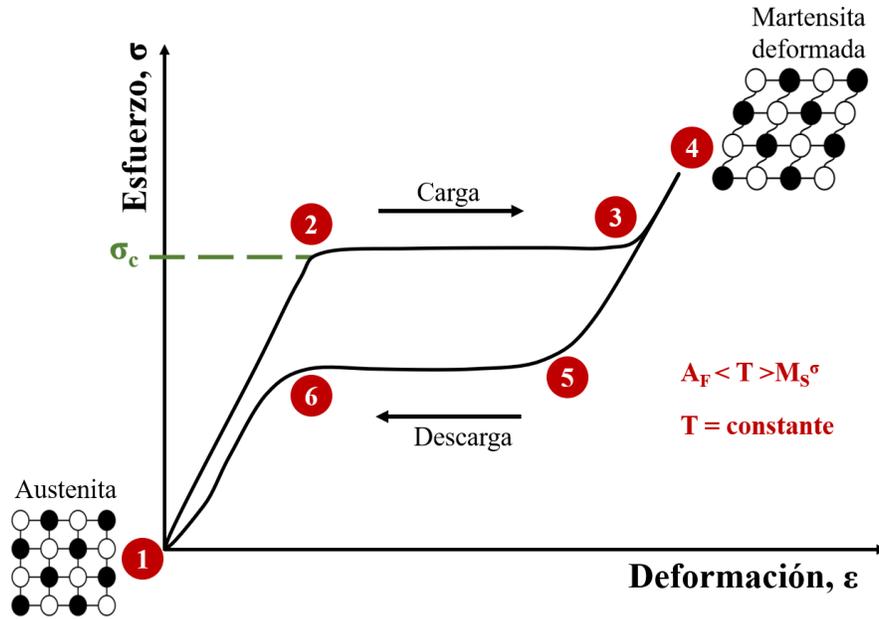


Figura 1.8. Efecto superelástico [24].

El efecto superelástico se da cuando un material sufre una deformación aparentemente plástica debido a la martensita inducida por esfuerzo y recupera su forma original justo después de retirar el esfuerzo aplicado. Este efecto se observa normalmente en fase austenita, a temperaturas ligeramente por encima de A_F y hasta M_S^σ [20, 21]. En la Figura 1.8 se representa la curva esfuerzo – deformación típica de un material con efecto superelástico. La curva se divide en varias etapas para explicar el proceso de carga – descarga del material. En el punto inicial, el material se encuentra completamente en austenita debido a que el efecto ocurre por encima de A_F . Después, del punto 1 al 2, se muestra el comportamiento lineal elástico de la austenita. En el punto 2 se alcanza un valor de esfuerzo crítico (σ_c), a partir del cual inicia la transformación martensítica directa y termina en el punto 3. Una vez que todo el material se encuentra en la fase martensita, del punto 3 al 4 se da la deformación elástica de la martensita hasta el límite elástico. Cuando la carga se retira paulatinamente, ocurre el proceso inverso induciendo la transformación martensítica inversa y recuperando la deformación. La trayectoria de la curva durante la descarga (4 – 1) es diferente debido a la absorción y disipación de calor durante la transformación inducida por esfuerzo. La gráfica de la Figura 1.8 sólo

está dada en 2 coordenadas (esfuerzo y deformación) debido a que la temperatura del material permanece constante durante todo el proceso. La deformación elástica que se llega a obtener es del 10 % aproximadamente.

1.2. Efectos calóricos

Los efectos calóricos se definen como la respuesta térmica reversible de un material dado ante la aplicación de un campo externo. Para cuantificar tal respuesta térmica, el campo generalmente se modifica de forma isotérmica o adiabática, provocando un cambio en la entropía o en la temperatura del material, respectivamente. Generalmente, el campo se aplica en una sola dirección y sólo se modifica su magnitud. Los efectos calóricos se clasifican como magnetocalórico, electrocalórico y mecanocalórico en función de la naturaleza del campo externo aplicado, que puede ser campo magnético, campo eléctrico o campo mecánico, respectivamente. Por su parte, el efecto mecanocalórico se clasifica en efecto elastocalórico y barocalórico, que son impulsados por cambios en el esfuerzo uniaxial y la presión hidrostática, respectivamente [25].

Para la descripción de los efectos calóricos se utilizan las siguientes funciones termodinámicas: la energía interna (U), la entalpía (H), la energía libre de Helmholtz (F) y la energía libre de Gibbs (G). A partir de las cuales, se obtienen las relaciones de Maxwell [26].

La U se puede representar en función de la entropía (S) y el volumen (V), la H en función de S y la presión (p), la F en función de T y V y la G en función de T y p :

$$U = U(S, V) \quad \text{Ecuación 1.5}$$

$$H = U + pV \quad \text{Ecuación 1.6}$$

$$F = U - TS \quad \text{Ecuación 1.7}$$

$$G = H - TS = U + pV - TS \quad \text{Ecuación 1.8}$$

En consecuencia, el diferencial total de U , H , F y G tiene la siguiente forma:

$$dU = TdS - pdV \quad \text{Ecuación 1.9}$$

$$dH = TdS + Vdp \quad \text{Ecuación 1.10}$$

$$dF = -SdT - pdV \quad \text{Ecuación 1.11}$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad \text{Ecuación 1.12}$$

Si obtenemos las derivadas parciales de U con respecto a cada una de sus variables:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \text{Ecuación 1.13}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \quad \text{Ecuación 1.14}$$

Diferenciando de nuevo con respecto a las variables opuestas:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \quad \text{Ecuación 1.15}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad \text{Ecuación 1.16}$$

Y debido a la simetría de las derivadas de segundo orden:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \quad \text{Ecuación 1.17}$$

Por lo tanto,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad \text{Ecuación 1.18}$$

Siguiendo el mismo procedimiento con H , F y G obtenemos tres ecuaciones más de formas similares.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad \text{Ecuación 1.19}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad \text{Ecuación 1.20}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \text{Ecuación 1.21}$$

Las cuatro ecuaciones (1.18, 1.19, 1.20 y 1.21) se conocen como las relaciones de Maxwell y son funciones de U , G , H y F respectivamente.

La capacidad calorífica C se define como:

$$C = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right) \quad \text{Ecuación 1.22}$$

donde δQ es la cantidad de calor que cambia la temperatura del sistema en dT . Usando la segunda ley de la termodinámica:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{Ecuación 1.23}$$

y la capacidad calorífica se puede representar como

$$C = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) \quad \text{Ecuación 1.24}$$

El diferencial total de la entropía total del sistema expresado en función de T y p se puede escribir como

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \quad \text{Ecuación 1.25}$$

Usando las Ecuaciones 1.21 y 1.24 para sustituir en la Ecuación 1.25 tenemos

$$dS = \frac{C}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \quad \text{Ecuación 1.26}$$

Finalmente, si se tiene un sistema genérico en equilibrio termodinámico descrito en términos de los desplazamientos generalizados x_i , fuerza o campos conjugados Y_j y la temperatura T , análogamente a la Ecuación 1.26, el cambio de entropía es [27]:

$$dS = \frac{C}{T} dT + \sum_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial T}\right)_{Y_j} dY_i \quad \text{Ecuación 1.27}$$

El cambio isotérmico de entropía inducido por un campo dado, de 0 a Y , está dado por:

$$\begin{aligned} S(T, Y) - S(T, Y = 0) &= \Delta S(T, Y) \\ &= \int_0^Y \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_Y dY \end{aligned} \quad \text{Ecuación 1.28}$$

El cambio de temperatura correspondiente a la aplicación adiabática del campo está dado por:

$$\Delta T = - \int_0^Y \frac{T}{C} \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_Y dY \quad \text{Ecuación 1.29}$$

Las Ecuaciones 1.28 y 1.29 cuantifican el efecto magnetocalórico ($Y = H$ y $x = M$), barocalórico ($Y = -p$ y $x = V$), elastocalórico ($Y = \sigma$ y $x = \varepsilon$) y electrocalórico ($Y = E$ y $x = p$); donde H es el campo magnético, M la magnetización, p la presión hidrostática, V el volumen, σ la tensión uniaxial, ε la deformación uniaxial, E el campo eléctrico y P la polarización.

Los efectos calóricos se clasifican en convencionales e inversos. Un efecto calórico convencional ocurre con las siguientes condiciones: $\Delta T_{ad} > 0$, $\Delta S_{iso} < 0$ y la transformación martensítica se desplaza a temperaturas mayores con el campo aplicado. En contraste, un efecto calórico convencional se da cuando $\Delta T_{ad} < 0$, $\Delta S_{iso} > 0$ y las temperaturas de transformación martensíticas disminuyen con la aplicación del campo [81].

1.2.1. Efecto elastocalórico

El efecto elastocalórico se define como el cambio de entropía isotérmico o el cambio de temperatura adiabático que se da al aplicar o liberar un esfuerzo uniaxial en un material dado. Esto está directamente relacionado con el fenómeno de la transformación martensítica reversible, por lo que, las aleaciones con memoria de

forma son buenas candidatas para mostrar dicho efecto. Recientemente, el efecto elastocalórico se ha estudiado ampliamente debido a la gran cantidad de calor latente disponible y cambios de temperatura adiabáticos grandes asociados con la transformación martensítica [25, 28, 29].

Con ayuda de la Figura 1.9 se puede explicar el proceso del efecto elastocalórico convencional. Inicialmente, a una temperatura de medición dada, el material se encuentra totalmente en fase austenita. Después, al aplicar un esfuerzo ocurre la transformación martensítica directa provocando una disminución de la entropía y liberando calor latente al ambiente. Posteriormente, cuando el esfuerzo es retirado se induce la transformación inversa, en ese momento la entropía aumenta y el material se enfría y absorbe calor del entorno [30].

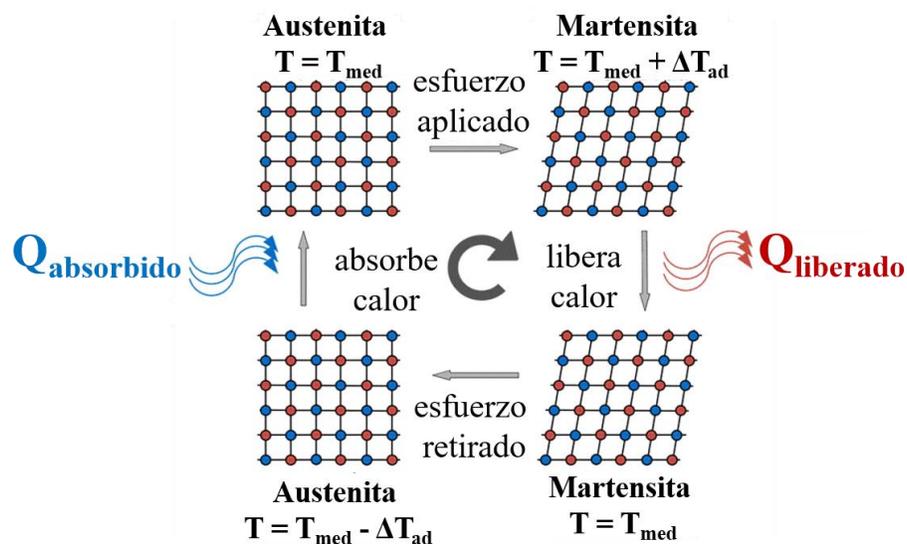


Figura 1.9. Representación esquemática del ciclo de enfriamiento elastocalórico [29].

Para llevar la Ecuación 1.28 al caso particular del efecto elastocalórico, el campo es un esfuerzo uniaxial (σ), la deformación correspondiente es ϵ y ρ es la densidad del material. Además, $\sigma = F / A$ y $\epsilon = (L - L_0) / L_0$, siendo A la sección transversal y L_0 la longitud de la muestra sin esfuerzo. Por lo tanto, el cambio de entropía isotérmico está dado por [25]:

$$\Delta S(T, \mathbf{0} \rightarrow \sigma) = \frac{1}{\rho} \int_0^\sigma \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\sigma d\sigma \quad \text{Ecuación 1.30}$$

Posteriormente, para que la expresión sólo contenga variables de medición directa en el laboratorio, se tiene:

$$\Delta S_{iso} = \frac{1}{m} \int_0^F \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F dF \quad \text{Ecuación 1.31}$$

donde F es la fuerza uniaxial aplicada, m es la masa y L es la longitud de la muestra.

Un parámetro importante a considerar es la reversibilidad del efecto elastocalórico, que depende esencialmente de la interacción entre el tamaño de la histéresis térmica y la sensibilidad de la transformación martensítica debido al esfuerzo aplicado. Por lo tanto, una histéresis térmica pequeña y una alta sensibilidad de la transformación favorecen la reversibilidad [79]. Cuando el esfuerzo aplicado es suficiente para desplazar las temperaturas de transformación más allá de la histéresis térmica, se empieza a generar el intervalo de temperaturas donde el efecto elastocalórico es reversible [25]. En la Figura 1.10, ese intervalo se encuentra sombreado en color verde y está delimitado por las temperaturas $A_S^{\sigma=0}$ y $M_S^{\sigma \neq 0}$. Cuando la temperatura $M_F^{\sigma \neq 0}$ es mayor que $A_F^{\sigma=0}$ se induce totalmente la transformación martensítica en el material, y es de esperar obtener el valor máximo del efecto elastocalórico, además de ser reversible.

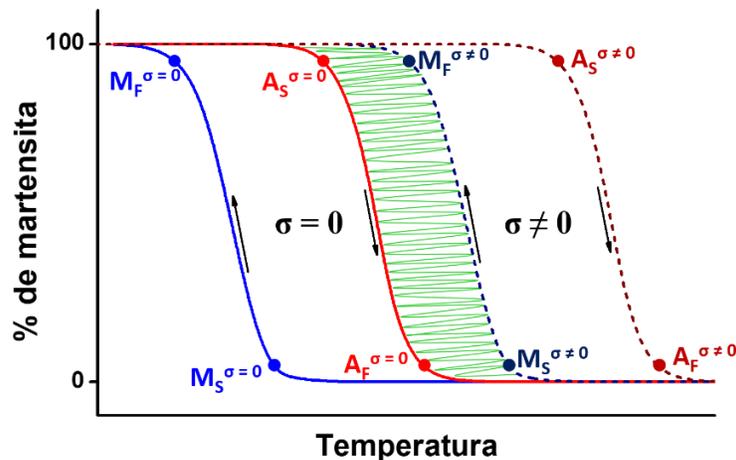


Figura 1.10. Curvas de fracción transformada al calentar y enfriar sin esfuerzo y con esfuerzo aplicado.

1.2.2. Refrigeración en estado sólido

Actualmente, el mercado de la refrigeración es grande y sigue creciendo. En 2015 se reportó que la demanda energética mundial de refrigeración y aire acondicionado representa alrededor del 20% del consumo total de energía [31]. La tecnología que se usa hoy en día es la compresión de vapor, que se caracteriza por consumir mucha energía generando calor y como consecuencia se tiene una eficiencia energética bastante baja. Esta tecnología ha sido altamente optimizada durante las últimas décadas, sin embargo, sigue teniendo un gran impacto ambiental debido a que los fluidos refrigerantes son tóxicos o contribuyen al efecto invernadero. Por esta razón se ha investigado acerca de nuevas tecnologías de refrigeración para reemplazar los sistemas convencionales, una de las de mayor interés es la refrigeración en estado sólido basado en efectos calóricos [25].

El efecto magnetocalórico ha sido el más estudiado, incluso por más de un siglo. Sin embargo, hasta ahora no existe una aplicación práctica a gran escala del efecto debido principalmente al alto costo para generar el campo magnético [32]. Los materiales electrocalóricos regularmente se deben fabricar en forma de películas delgadas para generar fuertes campos eléctricos que motiven efectos calóricos perceptibles. Sin embargo, esta configuración ocasiona la ruptura del material al momento de aplicar el campo eléctrico durante la medición del efecto electrocalórico. Los materiales barocalóricos normalmente tienen un efecto calórico débil y el campo aplicado, es decir la presión hidrostática, limita la transferencia de calor [33]. El efecto elastocalórico, en comparación a los anteriores, tiene las ventajas de tener una actuación simple y obtener valores altos del cambio de entropía isotérmico (ΔS_{iso}) y cambio de temperatura adiabático (ΔT_{ad}). En consecuencia, tiene el mayor potencial como alternativa a la tecnología convencional de compresión de vapor.

Una figura de mérito para evaluar la eficiencia de un material calórico dado para aplicaciones en refrigeración de estado sólido es la capacidad refrigerativa (CR), calculada como:

$$CR = |\Delta S_{iso\ máx}| \delta T_{FWHM} \quad \text{Ecuación 1.32}$$

donde δT_{FWHM} es el ancho a la altura media de las curvas del cambio de entropía isotérmico en función de la temperatura (ΔS_{iso} vs T). Por lo tanto, la combinación de un valor de entropía grande y un intervalo de temperatura amplio da como resultado una CR gigante [80].

La transformación martensítica en aleaciones de memoria de forma es altamente reversible debido a la compatibilidad elástica entre las fases de transformación, sin embargo, la fatiga representa un problema en cuanto al ciclado, lo que dificulta seriamente la implementación de esta tecnología de refrigeración. Por lo tanto, es de crucial importancia desarrollar materiales elastocalóricos de alto rendimiento con extraordinaria estabilidad cíclica [34, 35]. En general, se busca que las aleaciones con memoria de forma que presenten efecto elastocalórico cuenten con las siguientes características:

- Cambio de entropía isotérmico alto.
- Cambio de temperatura adiabático alto con bajo campo.
- Alta sensibilidad de desplazamiento de la temperatura de transformación en función del campo externo aplicado.
- Alta capacidad de refrigeración.

1.3. Sistema de aleaciones *Ti-Ni*

La mayoría de las aleaciones prácticas para aplicaciones en memoria de forma son las aleaciones basadas en *Ti-Ni* debido a que presentan una gran ductilidad, elongación de hasta 50 – 60 %, una resistencia a la tracción de 1000 MPa y tienen una alta resistencia a la corrosión y la abrasión. El diagrama de fases de las aleaciones *Ti-Ni* se muestra en la Figura 1.11. En la región triangular *Ti-Ni* cercana a la composición equiatómica se encuentra una fase con estructura *BCC* a temperaturas superiores a 1090 °C y una estructura cúbica ordenada *B2* por debajo de esa temperatura. Si una aleación es templada a partir de esa región se produce

una transformación martensítica de la fase $B2$ a una fase martensita $B19'$ monoclinica [36].

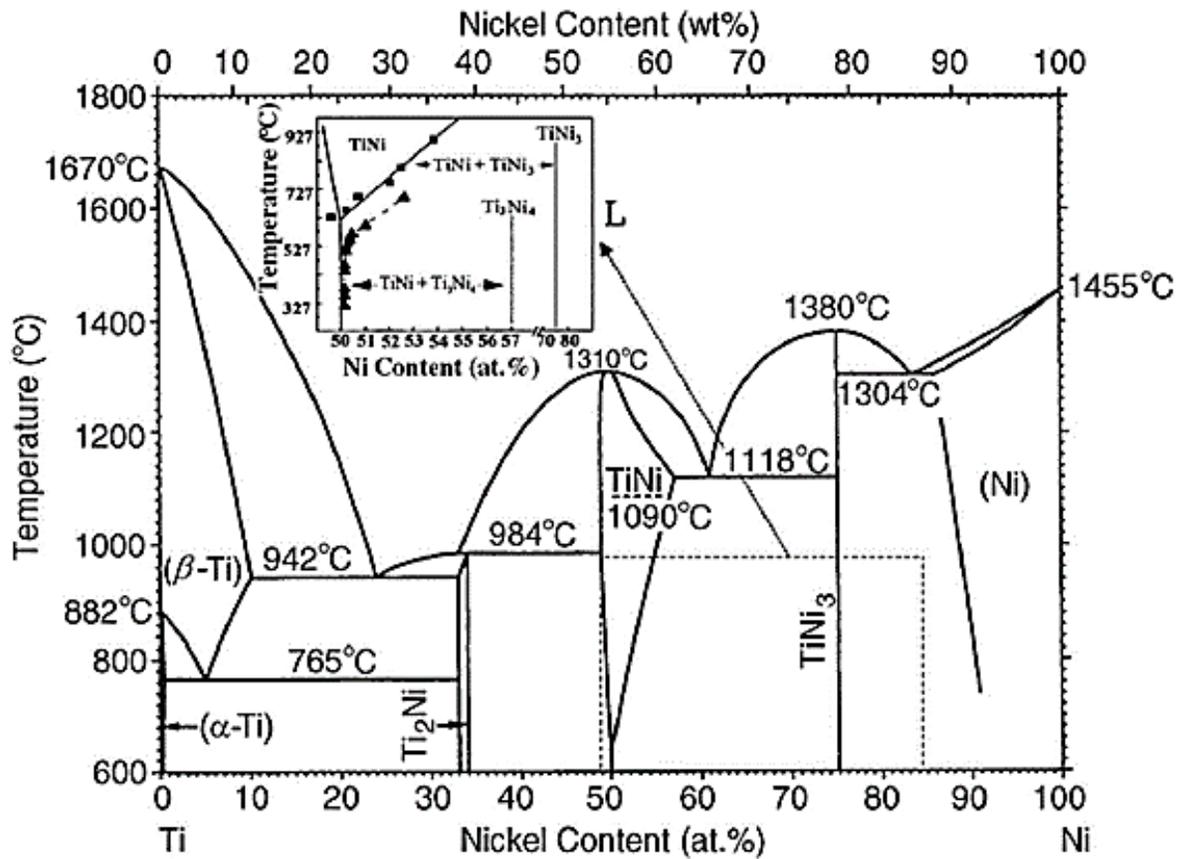


Figura 1.11. Diagrama de fases de una aleación Ti-Ni [36].

Se ha encontrado que la temperatura de transformación martensítica de las aleaciones $Ti-Ni$ depende fuertemente de la composición y de los elementos presentes. Por ejemplo, el incremento de 0.5% at. en el contenido de níquel en $Ti-Ni$ equiatómico, puede modificar la temperatura de transformación hasta por 100 K aproximadamente [37]. Por otro lado, si la aleación binaria es sometida a tratamientos térmicos adecuados o se le agrega un tercer elemento, ocurren otras transformaciones martensíticas, tal como se puede observar en la Figura 1.12.

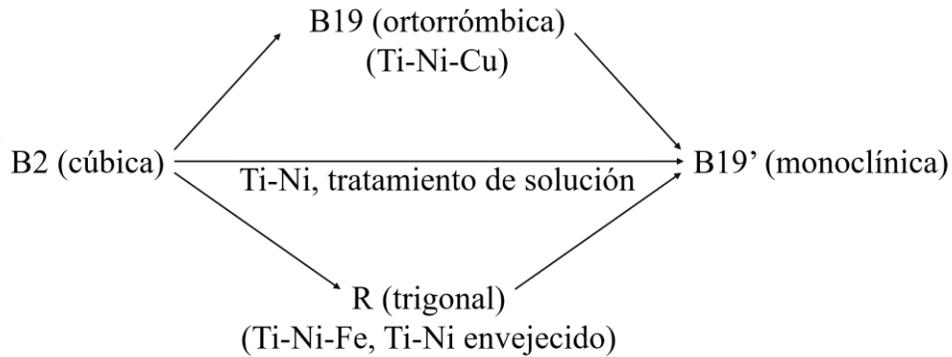


Figura 1.12. Tres rutas de transformación en aleaciones basadas en Ti-Ni [38].

La fase *R* se puede originar de 3 formas: (1) sustituyendo al *Ni* por *Fe* o *Al* en pequeños porcentajes, (2) tratando térmicamente las aleaciones ricas en *Ni* para provocar la precipitación de la fase Ti_3Ni_4 y (3) tratando térmicamente la aleación Ti-Ni después de un trabajo en frío para reorganizar las dislocaciones. Al principio se consideró a la fase *R* como un comportamiento premartensítico, ahora se sabe que es una transformación martensítica (*B2-R*) que compite con la transformación martensítica posterior (*R-B19'*) y que presenta una histéresis muy pequeña (entre 1 y 2 K). Las condiciones para que la fase *R* aparezca son suprimir la formación de la fase *B19'* mediante la introducción de precipitados o dislocaciones [38].

La fase de alta temperatura (austenita) tiene una estructura cristalina tipo *B2* y puede verse como dos redes cúbicas simples entrelazadas; por un lado, la red de los átomos de *Ni* y por otro la de los átomos de *Ti*. La fase *R* es una distorsión romboédrica de la estructura *B2* y la martensita tiene una estructura cristalina de tipo *B19'* con simetría monoclinica [39]. Estas estructuras cristalinas se esquematizan en la Figura 1.13.

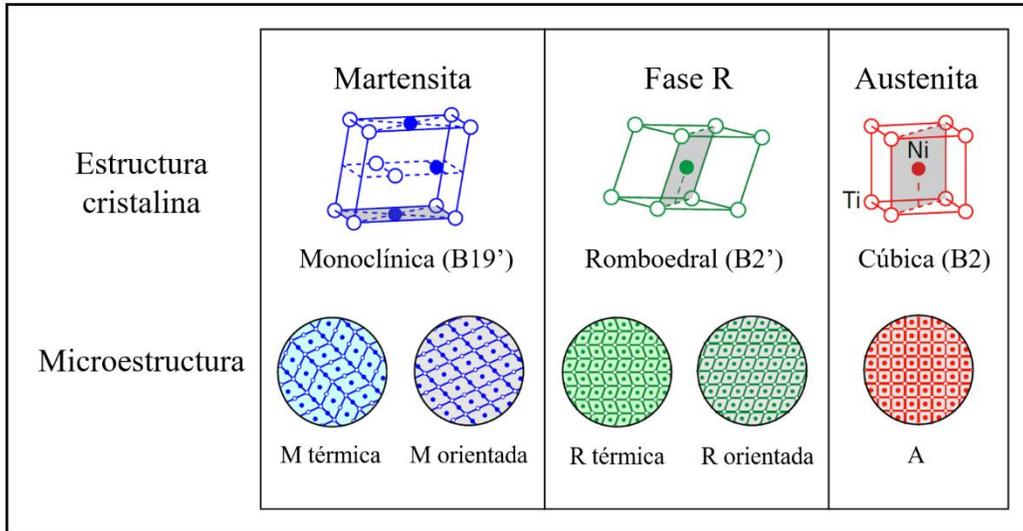


Figura 1.13. Esquema de la estructura cristalina y la microestructura de las aleaciones Ti-Ni [39].

La familia de aleaciones *Ti-Ni* ha exhibido valores de efecto elastocalórico gigante, es decir, el cambio de entropía es superior a $20 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Por un lado, las aleaciones *Ti-Ni* tienen la desventaja de que la histéresis térmica con la que ocurre la transformación *B2-B19'* es muy grande. Por otro lado, tiene la ventaja de obtener valores de ΔS_{iso} y ΔT_{ad} muy altos si se aplican esfuerzos suficientemente grandes debido a que la entropía de transformación sin esfuerzo es muy grande [25]. Por ejemplo, en un estudio realizado en monocristales de $Ni_{50.38}Ti_{49.62}$ [40], el mejor valor de ΔT_{ad} obtenido fue de 15 K al aplicar esfuerzos en tensión de hasta 500 MPa a lo largo de la dirección [148].

Otro efecto interesante que presentan las aleaciones con memoria de forma es el efecto tipo caucho, que fue descubierto por primera vez en una aleación *Au-Cd* [81]. Este comportamiento se debe a una deformación pseudoelástica de la fase martensita causada por el movimiento reversible de los límites de macla [15]. Este efecto provoca que en las curvas de esfuerzo – deformación el módulo elástico de la martensita sea bajo en comparación con el de la fase austenita, ya que el esfuerzo para mover la frontera de macla es mucho menor que el necesario para inducir la transformación de fase. El comportamiento tipo caucho de la fase *R* se atribuye a un campo de esfuerzo que se forma en la aleación durante el proceso de

envejecimiento [82]. Liang y colaboradores reportaron que, el comportamiento tipo caucho de la fase R , inducido con un tratamiento térmico de envejecimiento en alambres nanocristalinos de $Ti-Ni$, contribuye al valor del efecto elastocalórico aplicando un esfuerzo uniaxial en tensión [55].

1.4. Sistema de aleaciones $Ni-Mn-Ga$

Las aleaciones del sistema $Ni-Mn-Ga$ pertenecen a la familia de las aleaciones Heusler. Por lo tanto, primero se abordará el tema de las aleaciones Heusler y posteriormente se hablará de las aleaciones $Ni-Mn-Ga$.

1.4.1. Aleaciones Heusler

Las aleaciones tipo Heusler son compuestos intermetálicos ternarios, que pueden tener carácter ferromagnético, aunque ninguno de los elementos de los que esté compuesto sea magnético. Debido a esta característica tan importante se han estudiado ampliamente desde su descubrimiento en 1903 por el alemán Fritz Heusler [83]. Otra de las razones es que la estructura cristalina de estos compuestos permite la sustitución de unos elementos por otros. Las aleaciones tipo Heusler se dividen en dos grupos de acuerdo a su composición estequiométrica: las de tipo XYZ y las de tipo X_2YZ .

Las aleaciones de tipo XYZ (Half-Heusler) cristalizan en una estructura cúbica centrada en las caras $C1_b$ con grupo espacial 216 , $F-43m$. Las aleaciones tipo Heusler X_2YZ (Full-Heusler) generalmente cristalizan en una estructura ordenada $L2_1$ con grupo espacial 225 , $Fm-3m$ [83]. Durante el proceso de solidificación las aleaciones tipo Heusler no cristalizan directamente a una estructura ordenada, inicialmente se forma un sólido con una estructura desordenada de tipo $A2$ (bcc), que al enfriarse se transforma a una estructura tipo $B2$ ($CsCl$) y finalmente, enfriándola aún más alcanza una estructura ordenada $L2_1$. Por ello, con frecuencia

los compuestos Heusler se describen como una superestructura de tipo CsCl, como se observa en la Figura 1.14. Los átomos X ocupan las posiciones $(0,0,0)$, $(\frac{1}{2},0,0)$, $(0,\frac{1}{2},0)$, $(0,0,\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$, $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$, $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ y $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$. Los átomos Y las posiciones $(\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4})$. Y un tercer elemento Z ocupa las posiciones $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4})$, $(\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4})$. En el caso de una aleación con memoria de forma tipo Heusler, los átomos X corresponden al *Ni*, los átomos Y al *Mn* y los átomos Z a distintos elementos como *In*, *Ga*, *Sn*, *Sb*, entre otros.

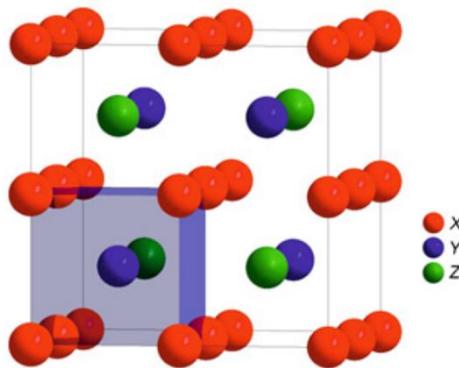


Figura 1.14. Estructura cristalina de una aleación Heusler X_2YZ ($L2_1$) [83].

1.4.2. Descripción de las aleaciones Ni – Mn – Ga

En general, las aleaciones ferromagnéticas *Ni-Mn-Ga* experimentan una transformación martensítica sin difusión de primer orden durante el enfriamiento, en donde la austenita, con estructura cúbica $L2_1$, se transforma en martensita con diferentes posibles estructuras de menor simetría. Además, la transformación de fase puede ser inducida aplicando una carga mecánica y/o un campo magnético. El tipo de estructura cristalina de la martensita depende principalmente de la composición química y puede ser tetragonal no modulada (*NM*), con modulación $5M$ o $7M$ [41, 42]. En la Figura 1.15 se representa, tanto la estructura cristalina de la austenita como las 3 posibles estructuras cristalinas de la fase martensita.

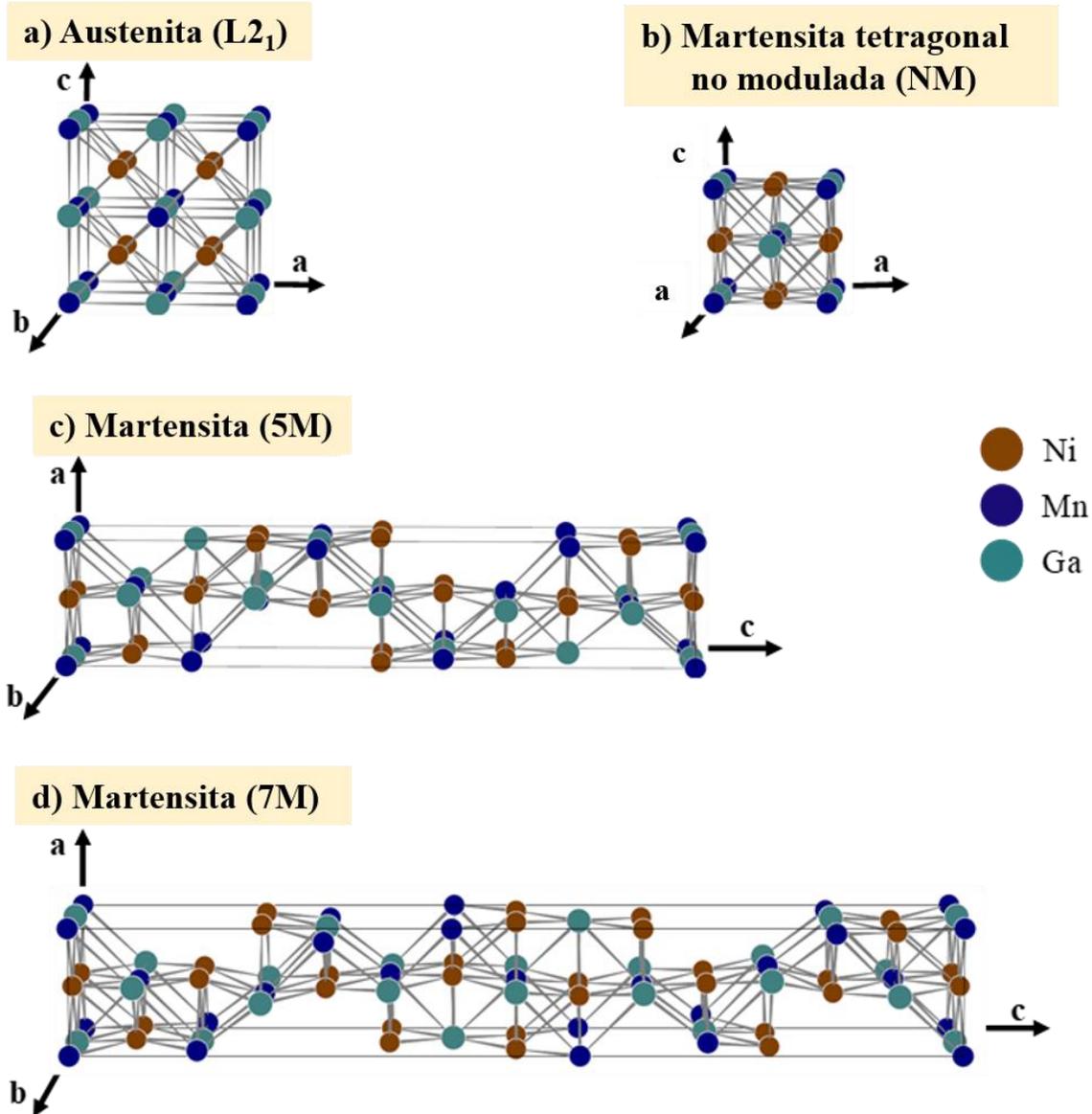


Figura 1.15. Estructura cristalina de las aleaciones Ni-Mn-Ga.

Además de la composición química, el tipo de síntesis de las muestras y los tratamientos posteriores también afectan las propiedades de las aleaciones Ni-Mn-Ga. Algunos ejemplos son la velocidad de solidificación, el tratamiento térmico, la molienda, el pulido, las deformaciones, entre otros. Con frecuencia, para realizar un estudio más fundamental de una aleación se elaboran monocristales, con el fin de analizar las propiedades y efectos en determinada dirección de la estructura cristalina. Sin embargo, el alto costo de fabricación de monocristales representa un obstáculo para su aplicación. En contraste, la fabricación de

aleaciones policristalinas es más fácil y sencilla, aunque debido a la textura cristalina inherente a la síntesis, los resultados frecuentemente no corresponden ni al monocristal (anisotrópico en general) ni al material isótropo.

Las aleaciones *Ni-Mn-Ga* han sido objeto de investigación principalmente por su comportamiento magnético, ya que presentan propiedades como: deformación inducida por campo magnético, efecto de memoria de forma convencional, superelasticidad y efecto magnetocalórico. Por ejemplo, se han reportado valores de deformación inducida por campo magnético de ~7.1%, ~11.2% y ~12% para martensita *5M*, *7M* y *NM*, respectivamente [43-45].

Las aleaciones con memoria de forma magnética son aleaciones muy frágiles y la medición de sus efectos mecanocalóricos es complicada. Por ello, los primeros estudios del efecto elastocalórico se realizaron en aleaciones *Ni-Mn-Ga* dopadas con *Fe* y *Co* para mejorar su tenacidad y la carga uniaxial aplicada fue relativamente pequeña para evitar el daño de las muestras [46, 47]. Se encontró que, las temperaturas de transformación aumentaron con el incremento del esfuerzo aplicado $dT/d\sigma \simeq 0.16 \text{ K MPa}^{-1}$, dando lugar a un efecto elastocalórico convencional. Los valores obtenidos de los cambios de entropía (calculados a partir de las curvas deformación vs temperatura con esfuerzo aplicado constante) fueron de $\Delta S_{iso} \simeq 3 - 6 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para $\sigma \simeq 10 \text{ MPa}$. Es evidente que estos valores son significativamente bajos respecto a los valores máximos que podrían obtenerse del cambio de entropía de transformación, y se debe a que corresponden a una inducción parcial de la transformación en la muestra. Para mejorar las propiedades mecánicas de este tipo de aleaciones hay una serie de estrategias. Por ejemplo, la precipitación de segundas fases mediante un tratamiento térmico adecuado aumenta la estabilidad mecánica de aleaciones policristalinas [84, 85].

1.5. Hipótesis

El tipo de martensita presente en las aleaciones con memoria de forma influye de manera importante en la magnitud del efecto elastocalórico:

- En el sistema *Ti-Ni* se espera obtener un porcentaje alto del cambio de entropía reversible (ΔS_{rev}) en la transformación $B2 \leftrightarrow R$. Esto debido a que la histéresis térmica es pequeña, en contraste con la transformación $B2 \leftrightarrow B19'$.
- En el sistema *Ni-Mn-Ga*, el efecto elastocalórico medido como el cambio de entropía isotérmico (ΔS_{iso}) será mayor en la martensita con modulación $7M$ que en la martensita con modulación $5M$ o no modulada (NM). Esto debido a la gran deformación que implica la modulación de la estructura cristalina cuando ocurre la transformación martensítica.

1.6. Objetivos

1.6.1. Objetivo general

Estudiar el efecto elastocalórico en aleaciones *Ni-Mn-Ga* y *Ti-Ni* que presenten diferentes tipos de estructura, tanto de martensita no modulada (NM), con modulación $5M$ y $7M$ en el primer caso, como de fases intermedias como la fase R para aleaciones del sistema *Ti-Ni*.

1.6.2. Objetivos específicos

- Sintetizar aleaciones del sistema *Ti-Ni* mediante fusión por arco eléctrico y *suction casting*, que presenten la transformación $B2 \leftrightarrow R$ alrededor de temperatura ambiente.
- Elaborar aleaciones *Ni-Mn-Ga* mediante fusión por arco eléctrico, que presenten distintos tipos de martensita (NM , $5M$ y $7M$) a temperatura ambiente.

- Realizar la caracterización térmica, estructural y microestructural de las aleaciones sintetizadas.
- Medir el efecto elastocalórico a partir del cambio de entropía isotérmico (ΔS_{iso}) de las aleaciones *Ti-Ni* durante la transformación $B2 \leftrightarrow R$.
- Medir el efecto elastocalórico a partir del cambio de temperatura adiabático (ΔT_{ad}) de las aleaciones *Ti-Ni* durante la transformación $B2 \leftrightarrow R$.
- Medir el efecto elastocalórico a partir del cambio de entropía isotérmico (ΔS_{iso}) de las aleaciones *Ni-Mn-Ga* con distintos tipos de martensita, *NM*, *5M* y *7M*.

2. METODOLOGÍA

2.1. Síntesis de las aleaciones

Las aleaciones utilizadas en el proyecto de tesis se sintetizaron a partir de elementos de alta pureza (99.99 %) mediante fusión en horno de arco eléctrico. En la Tabla 1 se concentra la información de las aleaciones. La masa total inicial de cada aleación fue de 4 g y para pesar los elementos constituyentes se utilizó una balanza analítica *Explorer Ohaius*, con una resolución de 0.1 mg.

Para la síntesis de las aleaciones se utilizaron 2 hornos de arco eléctrico distintos, el primero es de la marca *Materials Research Furnace INC (MRF)* y el segundo es de la marca *Edmund Bühler* modelo *Compact Arc Melter MAM-1*, que se muestran en la Figura 2.1.

Tabla 2. 1. Aleaciones utilizadas durante el desarrollo del proyecto de tesis.

Sistema Ti-Ni			
Nomenclatura	Aleación	Síntesis	Equipo utilizado
M1	$Ni_{51.5}Ti_{48.5}$	Horno de arco	<i>MRF</i>
M2	$Ni_{50.5}Ti_{49.5}$	Horno de arco	<i>MRF</i>
M3	$Ni_{49.5}Ti_{50.5}$	Horno de arco	<i>MRF</i>
M4	$Ni_{48.5}Ti_{51.5}$	Horno de arco	<i>MRF</i>
SC	$Ni_{50.5}Ti_{49.5}$	<i>Suction casting</i>	<i>MAM-1</i>

Sistema Ni-Mn-Ga			
Nomenclatura	Aleación	Síntesis	Equipo utilizado
A1	$Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$	Horno de arco	<i>MRF y MAM-1</i>
A2	$Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22}$	Horno de arco	<i>MRF y MAM-1</i>
A3.1	$Ni_{52}Mn_{25}Ga_{23}$	Horno de arco	<i>MAM-1</i>
A3.2	$Ni_{53}Mn_{23.5}Ga_{23.5}$	Horno de arco	<i>MAM-1</i>
A3.3	$Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$	Horno de arco	<i>MAM-1</i>

En ambos casos, el sistema del horno se divide en tres partes: la fuente, la cámara de fusión y el sistema de enfriamiento. La fuente proporciona la corriente eléctrica

necesaria para generar el arco eléctrico. La cámara de fusión donde se colocan los elementos puros (para la síntesis) está conectada a una bomba de vacío y a un cilindro de argón, la bomba permite llegar a una presión manométrica de -80 kPa y con el argón se retira el oxígeno de la cámara. El sistema de enfriamiento del horno *MRF* consta de una bomba de agua, un intercambiador de calor y mangueras conectadas a la fuente y a la base de cobre, enfriando hasta aproximadamente 285 K. Por otro lado, el sistema de enfriamiento del horno *MAM-1* consta de mangueras conectadas a la red de agua potable que enfrían la fuente y la base de cobre. Por lo tanto, la temperatura que se alcanza con este sistema de enfriamiento depende de la temperatura del ambiente.

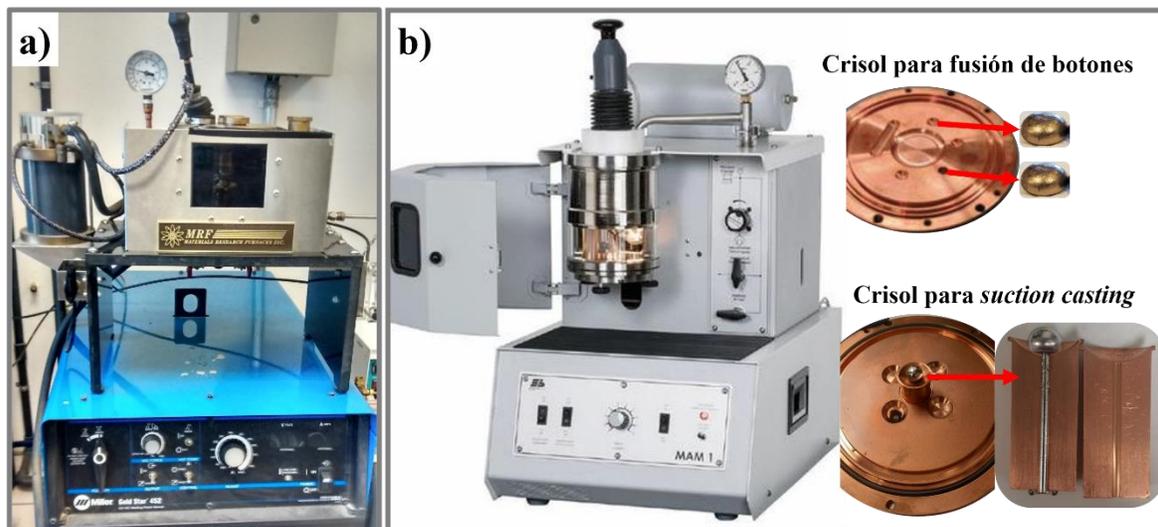


Figura 2. 1. Hornos de arco eléctrico: a) marca Materials Research Furnace INC y b) marca Edmund Bühler modelo Compact Arc Melter MAM-1.

Antes de cada fundición la cámara se purgó 3 veces (una purga consiste en la generación de vacío previo a la introducción de argón). Posteriormente, se ajustó la corriente y se generó el arco eléctrico en el horno MRF entre dos electrodos. Uno de ellos de aleación tungsteno-torio (móvil) y el otro es el crisol de cobre, el electrodo móvil permitió guiar el arco hacia la muestra. En el horno MAM-1 el arco se produce entre el electrodo móvil y la muestra. Para homogeneizar químicamente, las muestras se fundieron varias veces, fracturándolas y refundiéndolas en repetidas ocasiones. Durante la fusión se empleó una pieza de titanio como trampa de

oxígeno, que va en uno de los orificios vacíos del crisol. Dicha pieza de titanio se funde con el arco eléctrico y permite atrapar oxígeno que quede en la cámara.

Como se mencionó en la sección 1.3, las aleaciones Ti-Ni se estudian ampliamente debido a las excelentes propiedades mecánicas que exhiben. Sin embargo, por esa misma razón resulta complicada la preparación de las muestras en el laboratorio, específicamente en el corte. Por otro lado, las aleaciones fundidas en el horno de arco eléctrico tienen forma de botón con un área de corte notablemente grande, como se ve en el inciso (b) de la Figura 2.1. Considerando lo anterior, el corte de las muestras *Ti-Ni* implican mucho tiempo, incluso semanas para el tipo de cortadora utilizado. Debido a esto, se propuso un método de síntesis para reducir el área de corte y preparar las muestras en un tiempo menor. Ese método es la fusión por succión (*suction casting*), que permite obtener muestras en forma de barras cilíndricas. Todo el sistema es similar al horno de arco eléctrico convencional, las únicas diferencias son el crisol y el reservorio de vacío para hacer la succión. Primero, las aleaciones se refundieron varias veces para homogeneizarlas. Posteriormente, se usó el crisol que se muestra en la Figura 2.1 (b) y generando una diferencia de presión de Ar de 60 kPa, la aleación fue succionada mientras se producía el arco eléctrico.

2.2. Tratamientos térmicos y preparación de las muestras

Después de las síntesis, las aleaciones *Ti-Ni* y *Ni-Mn-Ga* se sometieron a distintos tratamientos térmicos dentro de una ampollita de cuarzo con atmósfera de argón, finalizando con un templado en agua con hielo. El sistema de vacío y las muestras encapsuladas se muestra en la Figura 2.2.

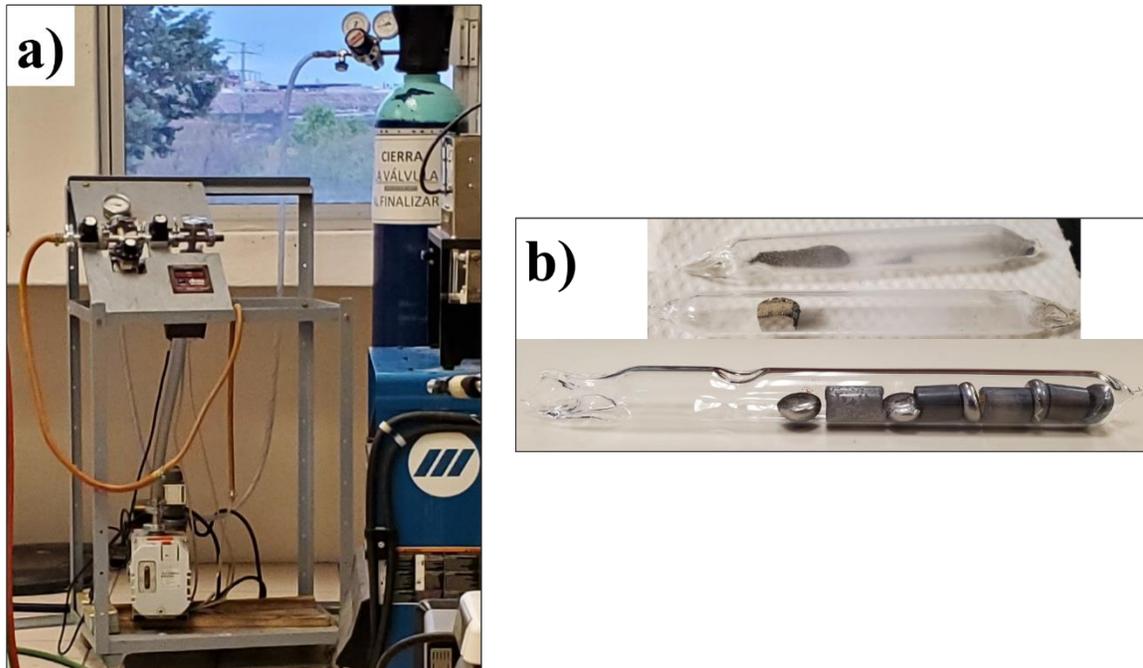


Figura 2. 2. a) Sistema de vacío para encapsular las muestras. b) Muestras encapsuladas en tubos de cuarzo.

Después, para cortar las aleaciones se utilizó una cortadora de disco de diamante modelo 650 de SBT, y de esta manera se obtienen las muestras necesarias para todas las caracterizaciones y mediciones.

Para realizar la calorimetría diferencial de barrido en bulto, se cortó un pequeño trozo de cada aleación con una masa de 10-80 g aproximadamente.

Para realizar el análisis de difracción de rayos X en bulto, se pulió la parte superior del botón o en el corte transversal de la barra, para muestras sintetizadas por fusión de arco eléctrico y por *suction casting*, respectivamente. Para realizar el análisis de difracción de rayos X en polvo de las aleaciones *Ni-Mn-Ga*, se pulverizó una parte de la aleación en un mortero de ágata. Posteriormente, para liberar el esfuerzo generado durante la molienda, los polvos se trataron térmicamente en una ampollita de cuarzo y atmósfera de argón, y se templaron en agua con hielo.

Las muestras para la microscopía electrónica de barrido se pulieron hasta lograr un pulido espejo con lijas del número 600, 800, 1200, 2400 y 4000, y finalmente en

paños impregnados con alúmina de 0.03 μm y 0.05 μm . Después, las muestras pulidas se atacaron químicamente con una solución de *HCl* en etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) al 10% y aplicando una diferencia de potencial de 5 V, durante 3 minutos. El ataque químico se realiza con el objetivo de revelar la microestructura, límites de grano y/o segundas fases de la aleación. Estas muestras también se utilizaron para el análisis de microdureza Vickers.

Las muestras para medir las curvas de esfuerzo-deformación y las curvas de la longitud en función de la temperatura se prepararon en forma de paralelepípedos. Primero se cortó un trozo de la aleación con la cortadora. Posteriormente, se pulieron para obtener la forma deseada. La longitud mayor de la muestra es en la dirección del crecimiento de los granos, que es la dirección en la que se aplica el esfuerzo uniaxial.

En las Tablas 2.2 y 2.3 se resume la información acerca de los tratamientos térmicos y la caracterización realizada de cada una de las aleaciones.

Tabla 2. 2. Tratamientos térmicos realizados a las aleaciones del sistema Ti-Ni.

Aleación	Tipo de TT	TT
M1 (Ni_{51.5}Ti_{48.5})	Homogeneización	1173 K – 1 h
	Homogeneización	1173 K – 1 h
M2 (Ni_{50.5}Ti_{49.5})	Envejecimiento	673 K – 1, 2 y 3 h
		773 K – 1 h
		873 K – 1 h
M3 (Ni_{49.5}Ti_{50.5})	Homogeneización	1173 K – 1 h
	Envejecimiento	673 K – 1 h
		773 K – 1 h
		873 K – 1 h
M4 (Ni_{48.5}Ti_{51.5})	Homogeneización	1173 K – 1 h
	Envejecimiento	673 K – 1 h

		773 K– 1 h
		873 K– 1 h
SC	Homogeneización	1173 K– 1 h
(Ni_{50.5}Ti_{49.5})	Envejecimiento	673 K– 2, 4, 8, 16, 32 y 64 h

Tabla 2. 3. Tratamientos térmicos realizados a las aleaciones del sistema Ni-Mn-Ga.

Aleación	Muestra	Tipo de TT	TT
A1	Bulto	Homogeneización	1173 K – 24 h
(Ni₅₀Mn₂₈Ga₂₂)	Polvo	Liberar esfuerzo	873 K – 5 h
A2	Bulto	Homogeneización	1173 K – 24 h
(Ni₅₀Mn₃₀Ga₂₀)	Polvo	Liberar esfuerzo	1073 K – 5 h
A3.1	Bulto	Homogeneización	1173 K – 24 h
(Ni₅₂Mn₂₅Ga₂₃)	Polvo	Liberar esfuerzo	773 K – 1.5 h
A3.2	Bulto	Homogeneización	1173 K – 24 h
(Ni₅₃Mn_{23.5}Ga_{23.5})	Polvo	Liberar esfuerzo	773 K – 1.5 h
A3.3	Bulto	Homogeneización	1173 K – 24 h
(Ni₅₄Mn₂₁Ga₂₅)	Polvo	Liberar esfuerzo	773 K – 1.5 h

2.3. Caracterización de las muestras

2.3.1. Calorimetría Diferencial de Barrido

Las muestras se analizaron en un equipo *TA Instruments* modelo *DSC Q200*, en un intervalo de temperaturas de 203 a 523 K (-70 a 250 °C) y con una rampa de 10 K/min. Las temperaturas de transformación martensítica se determinaron por el método de la fracción transformada, tal como se explicó en la sección 1.1.4.

2.3.2. Difracción de Rayos X

El análisis de difracción de rayos X se realizó a temperatura ambiente (295 K) y a alta temperatura (por encima de A_F de cada muestra analizada), en un portamuestras de cuarzo y níquel, respectivamente. Los difractogramas de las muestras se obtuvieron mediante el equipo *Rigaku SmartLab X-ray Diffractometer*, bajo las siguientes condiciones: 40 kV, 30 mA, $2\theta = 20-100^\circ$, paso de 0.02° y 0.45 s de colección.

2.3.3. Microestructura y Análisis Elemental

Las muestras pulidas y atacadas se colocaron en pines de aluminio con cinta de carbono para el análisis. La composición se determinó con un equipo de microscopía electrónica de barrido *ESEM FEI-QUANTA 250*, equipado con un detector de energía dispersiva, realizando 12 mediciones por cada muestra para que el resultado fuera representativo. Se tomaron imágenes con el detector de electrones retrodispersados en alto vacío para buscar la presencia de fases secundarias y revisar la homogeneidad del material.

2.4. Estudio de las propiedades mecánicas

2.4.1. Microdureza Vickers

La dureza de un material es la capacidad de resistir una deformación plástica localizada. Se determina utilizando ensayos basados en la resistencia que oponen los materiales a ser penetrados por un cuerpo más duro. Un ensayo de dureza consiste en producir una huella en el material a ensayar, aplicando sobre él un penetrador con presión determinada. El penetrador tiene forma esférica, piramidal o cónica y está fabricado de un material muy duro; por ejemplo, acero templado,

carburo de tungsteno o diamante. El valor de la dureza se obtiene en función de la presión ejercida y la profundidad o diámetro de la huella generada. Existen 4 tipos de ensayo de dureza: Brinell, Vickers, Knoop y Rockwell.

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

2.4.2. Curvas de esfuerzo-deformación

Las curvas de esfuerzo-deformación se obtuvieron a temperatura ambiente (298 K) en una máquina universal *Shimadzu* modelo *AG-1 100 kN*. Con una deformación constante de 0.7 min⁻¹ y una carga máxima aplicada de 1.5 y 3.5 kN para la aleación *A1(Ni₅₀Mn₂₈Ga₂₂)* y *A2(Ni₅₀Mn₃₀Ga₂₀)*, respectivamente.

2.4.3. Estudio del efecto elastocalórico

La determinación del efecto elastocalórico de una aleación *Ti-Ni* se realizó de manera directa e indirecta, es decir, como el cambio de temperatura adiabático (ΔT_{ad}) y como el cambio de entropía isotérmico (ΔS_{iso}). Se utilizó un equipo de magneto-deformación, que se muestra en la Figura 2.3 (a). Éste consta de un motor, un vástago de aluminio con punta de cuarzo, un portamuestras de cobre conectado a un baño recirculador *PolyScience AP15R-30-A111B*, dos termopares tipo K (*Omega 5TC-TT-KI-36-1M*), un adquisidor de datos (*NI 9216*). Para aumentar el aislamiento térmico, la muestra se envolvió en teflón además de ser cubierta con fibra de vidrio. Los datos obtenidos se procesaron en el software *Lab View*. Cabe mencionar que este equipo tiene un intervalo de trabajo de 260-340 K

aproximadamente. Por lo tanto, se busca que las aleaciones a estudiar presenten temperaturas de transformación dentro de este intervalo.

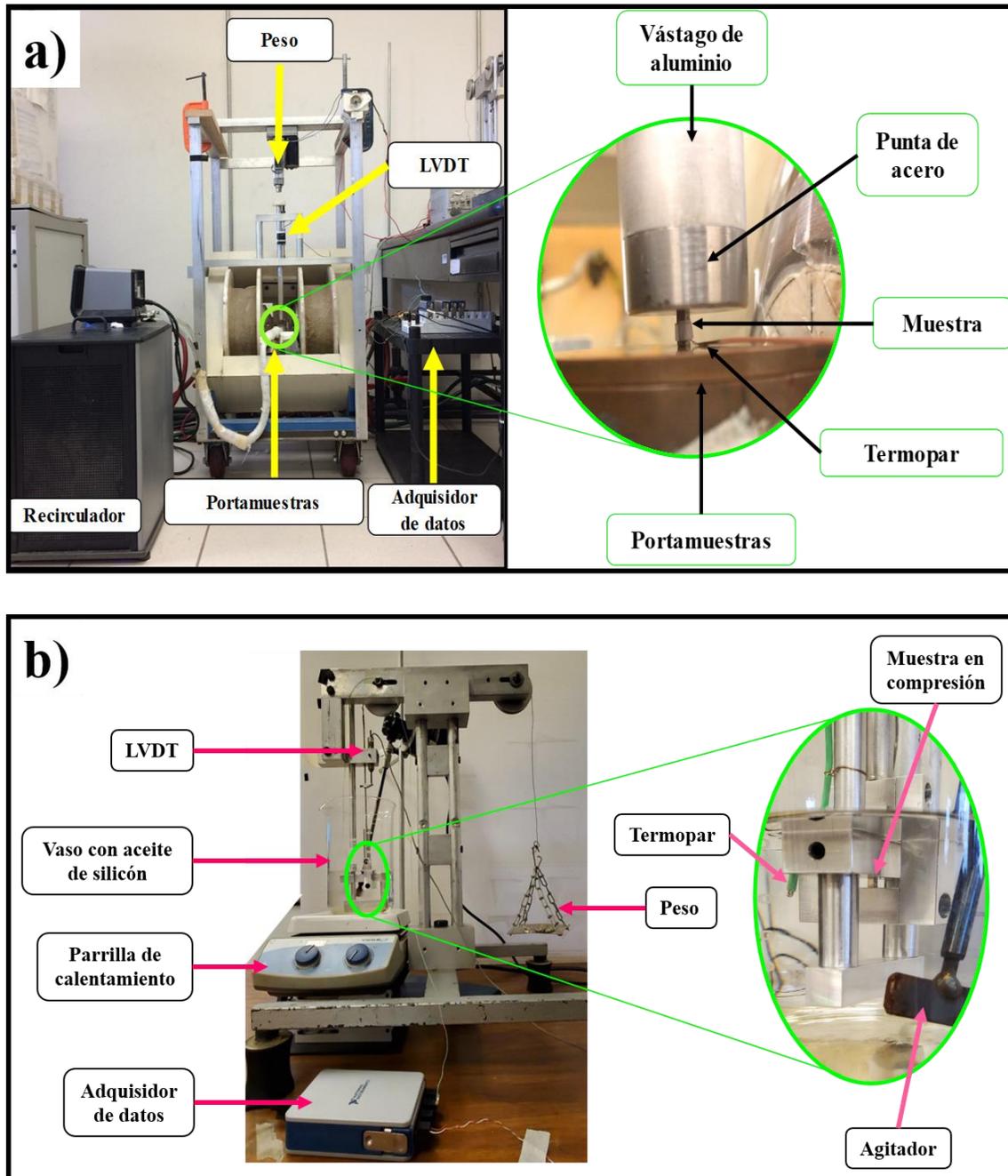


Figura 2. 3. Equipos para medir las curvas de longitud en función de la temperatura con diferentes intervalos de temperatura de trabajo.

Para la medición del ΔS_{iso} se obtuvieron las curvas de longitud en función de la temperatura aplicando una fuerza constante. Posteriormente, los datos fueron procesados aplicando la Ecuación 1.31. Las mediciones se realizaron con una rampa de calentamiento y enfriamiento de 1 K min^{-1} y los esfuerzos empleados fueron de 21, 44, 67, 89, 112, 130, 153, 176, 199, y 222 MPa.

Para la medición del ΔT_{ad} , la muestra fue sometida a ciclos de carga y descarga con esfuerzos de 40, 60, 80, 100, 120, 140 y 160 MPa. El esfuerzo se aplicó a la muestra mediante un motor *TMD02-1906-stroke*. Debido a que las mediciones se hicieron a esfuerzos diferentes, la masa sobre el vástago se varió ajustando la corriente y el voltaje del motor. Después de aplicar la carga, se dejó que la muestra se estabilizara térmicamente durante 90 s, posteriormente, se descargó y se dejaron pasar 90 s nuevamente, a este procedimiento se le dio el nombre de 1 ciclo. Se realizaron 3 ciclos para cada esfuerzo a una temperatura dada.

En el caso de las aleaciones *Ni-Mn-Ga*, el efecto elastocalórico sólo se evaluó como el cambio de entropía isotérmico (ΔS_{iso}). Debido a que las temperaturas de transformación de estas aleaciones están por encima del intervalo de trabajo del equipo antes descrito, las curvas de la longitud en función de la temperatura de las aleaciones se obtuvieron con otro equipo, que se muestra en la Figura 2.3 (b). En este equipo se usa un fluido de calentamiento como aceite de silicón para calentar la muestra, alcanzando temperaturas por encima de 340 K.

En la medición de las curvas de longitud de la aleación $A1(Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22})$, para calentar el aceite de silicón se utilizó una parrilla de calentamiento y se mantuvo la temperatura uniforme utilizando un agitador mecánico. Para el enfriamiento, se retiró la parrilla y se colocó un baño de agua con hielo alrededor del vaso de precipitados. El esfuerzo aplicado fue de 0 – 10 MPa, aumentando 0.5 MPa en cada medición y se hicieron 3 ciclos de calentamiento-enfriamiento por cada esfuerzo.

En el caso de la aleación $A2(Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20})$, para calentar el aceite se utilizó una parrilla de calentamiento y la temperatura se mantuvo uniforme con agitación magnética. Para el enfriamiento sólo se apagó la parrilla y se dejó enfriar el fluido.

No se colocó el baño de agua con hielo para no romper el vaso de precipitados debido a que la temperatura máxima de medición fue de 420 K. El esfuerzo aplicado fue de 0-18 MPa, aumentando 1 MPa en cada medición y se hicieron 3 ciclos de calentamiento-enfriamiento por cada esfuerzo.

Para calcular las curvas del cambio de entropía isotérmico en función de la temperatura se utiliza la Ecuación 1.31 y las curvas de longitud en función de la temperatura. Lo primero que se hace es interpolar las curvas de la longitud en función de la temperatura, para que todas tengan el mismo número de puntos intermedios entre los límites inferior y superior de temperatura. Por lo tanto, se tiene una hoja de cálculo con una columna X, que corresponde a la temperatura, y las columnas Y que corresponden a la longitud de la muestra, teniendo una columna para cada fuerza diferente aplicada sobre la muestra. Posteriormente, como lo indica la fórmula, se realiza la derivada de la longitud en función de la temperatura (dL/dT). Si es necesario, a las curvas dL/dT se les sustrae una línea base para obtener un resultado mejor. Después, los datos se transponen de tal manera que en la hoja de cálculo la columna de las X corresponde a la fuerza aplicada sobre la muestra y las columnas Y corresponden al valor dL/dT para cada temperatura dada, es decir, cada punto de la interpolación inicial. Se realiza la integración de dL/dT en función del incremento de la fuerza F . Finalmente, los datos de la integración se vuelven a transponer y se dividen entre la masa de la muestra para obtener los datos ΔS_{iso} en función de la temperatura.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL SISTEMA *Ti-Ni*

3.1. Aleaciones sintetizadas mediante fusión en horno de arco eléctrico

3.1.1. Caracterización térmica

A continuación, se muestran los resultados del estudio de tratamientos térmicos realizado en las aleaciones $M1(Ni_{51.5}Ti_{48.5})$, $M2(Ni_{50.5}Ti_{49.5})$, $M3(Ni_{49.5}Ti_{50.5})$ y $M4(Ni_{48.5}Ti_{51.5})$ del sistema *Ti-Ni*. Este estudio se realizó con el fin de obtener una aleación que presentara la transformación martensítica en 2 etapas: $B2 \rightarrow R$ y $R \rightarrow B19'$. Para evaluar el efecto de los tratamientos térmicos, las muestras de 15 mg aproximadamente, se analizaron mediante calorimetría diferencial de barrido.

En la Figura 3.1 se muestran las curvas calorimétricas de las 4 muestras, antes y después del tratamiento térmico de homogeneización a 1173 K durante 1 h. Generalmente, las curvas calorimétricas empiezan en el límite superior del intervalo de temperatura de medición, es decir, la muestra es enfriada y después calentada. Para la muestra $M1(Ni_{51.5}Ti_{48.5})$ no fue necesario hacer la rampa de calentamiento debido a que no se observó ningún pico de transformación martensítica durante el enfriamiento. En contraste, las muestras $M2(Ni_{50.5}Ti_{49.5})$, $M3(Ni_{49.5}Ti_{50.5})$ y $M4(Ni_{48.5}Ti_{51.5})$ presentaron los picos característicos de la transformación $B2 \rightarrow B19' \rightarrow B2$ que se observan típicamente en las aleaciones equiatómicas de *Ti-Ni* [38]. En las estas 3 aleaciones los picos de la transformación aparecieron sin tratarlas térmicamente, como se muestra en los incisos (b), (c) y (d) de la Figura 3.1. Sin embargo, después del tratamiento térmico la altura de los picos aumentó y el ancho de los picos disminuyó. A partir de estos resultados, se realizó la siguiente etapa del estudio de los tratamientos térmicos.

De acuerdo al diagrama de fases de la Figura 1.10, la fase Ti_3Ni_4 se puede inducir con tratamientos térmicos a temperaturas por debajo de 900 K, esta fase es la responsable de la transformación martensítica $B2 \rightarrow R$ [48]. Las 3 muestras que presentaron transformación martensítica $B2 \rightarrow B19'$ en la primera etapa del estudio, se sometieron a un segundo tratamiento térmico para promover la transformación martensítica $B2 \rightarrow R$, como se explica a continuación.

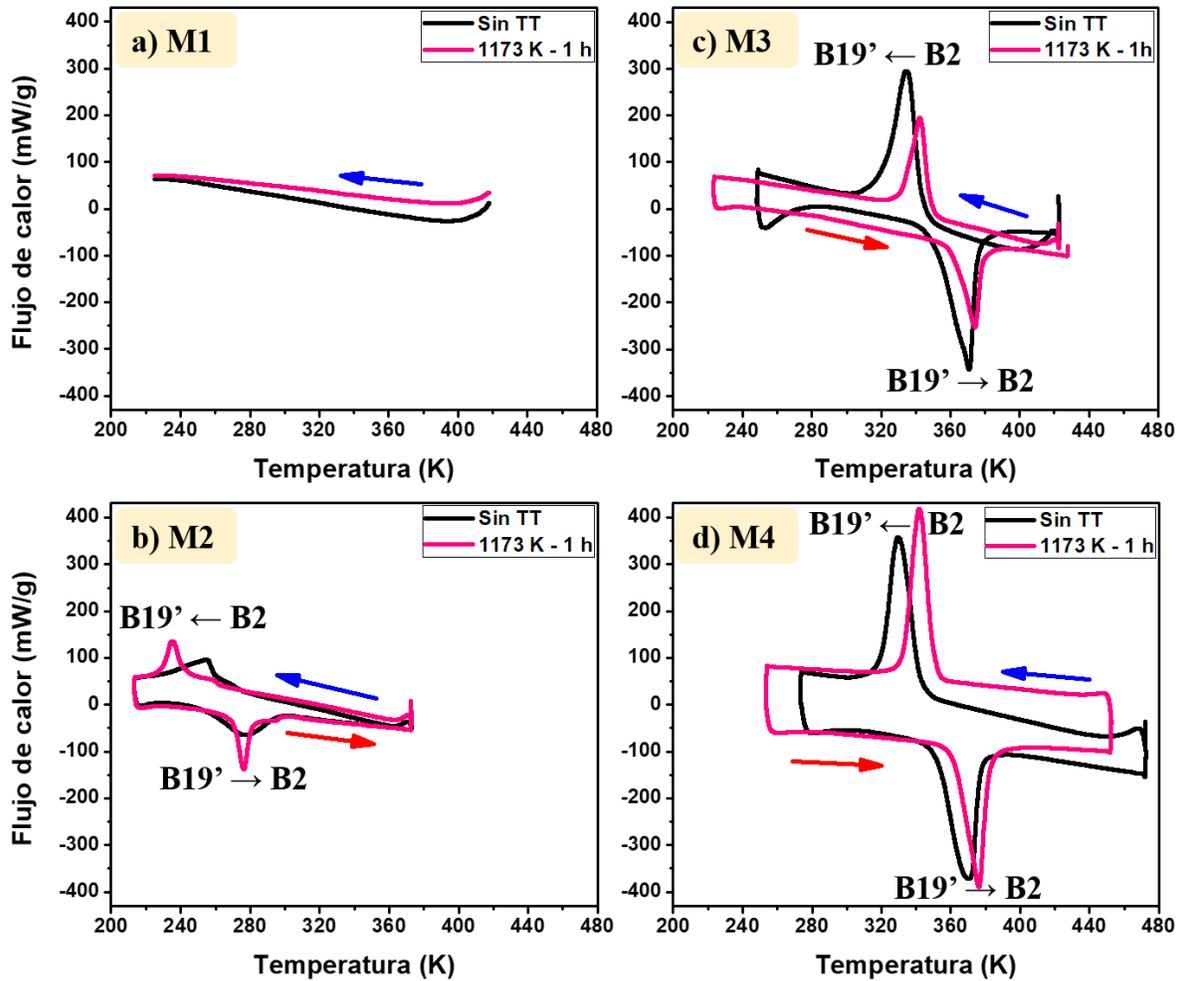


Figura 3. 1. Curvas calorimétricas de las aleaciones $M1(Ni_{51.5}Ti_{48.5})$, $M2(Ni_{50.5}Ti_{49.5})$, $M3(Ni_{49.5}Ti_{50.5})$ y $M4(Ni_{48.5}Ti_{51.5})$ antes y después del tratamiento térmico a 1173 K durante 1 hora.

En la Figura 3.2 se presentan las curvas calorimétricas de las aleaciones $M2(Ni_{50.5}Ti_{49.5})$, $M3(Ni_{49.5}Ti_{50.5})$ y $M4(Ni_{48.5}Ti_{51.5})$ después de un segundo tratamiento térmico, que consistió en mantenerlas durante 1 h a 673, 773 y 873 K. Este tipo de tratamiento térmico es conocido en la literatura como envejecimiento. En las curvas calorimétricas de las aleaciones $M3(Ni_{49.5}Ti_{50.5})$ y $M4(Ni_{48.5}Ti_{51.5})$, columnas (b) y (c) de la Figura 3.2, no hay cambios significativos, es decir, la transformación ocurre entre las fases $B2$ y $B19'$, como sucedió anteriormente y el intervalo de temperatura de la transformación no cambió.

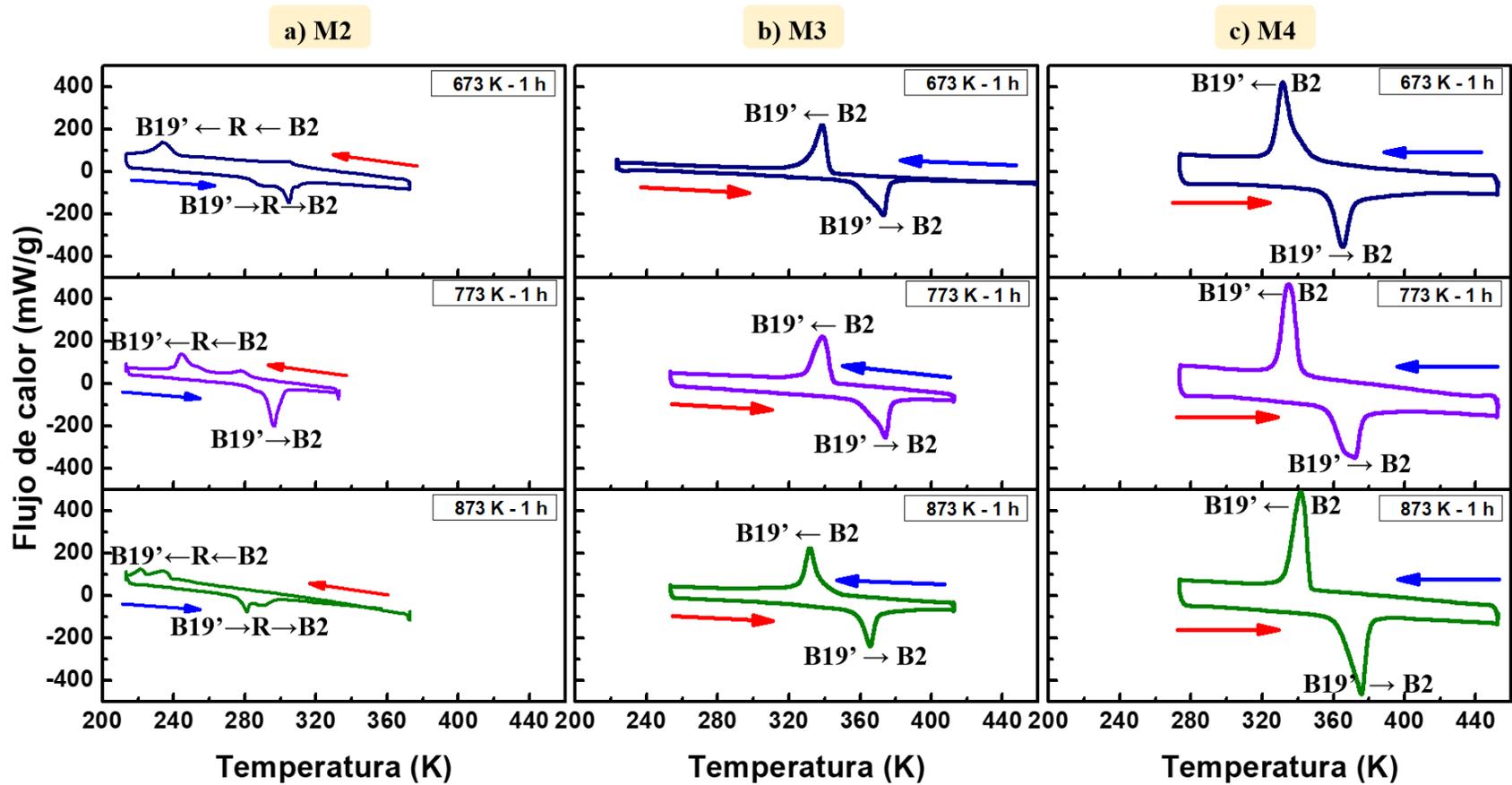


Figura 3. 2 Curvas calorimétricas de las aleaciones M2($Ni_{50.5}Ti_{49.5}$), M3($Ni_{49.5}Ti_{50.5}$) y M4($Ni_{48.5}Ti_{51.5}$) después del tratamiento térmico de envejecimiento a 673 K, 773 K y 873 K durante 1 hora.

Por otro lado, en la columna (a) de la Figura 3.2, se observa que la transformación de la aleación $M2 (Ni_{50.5}Ti_{49.5})$ después del tratamiento de envejecimiento ocurre en dos etapas, es decir, $B2 \rightarrow R$ y $R \rightarrow B19'$. Se sabe que las temperaturas de transformación martensítica de las aleaciones en el sistema $Ti-Ni$ dependen principalmente del contenido de Ni ; aunque, el tiempo y la temperatura del tratamiento térmico también son de gran importancia [49]. Este es el caso de la aleación $M2 (Ni_{50.5}Ti_{49.5})$, que sus temperaturas de transformación varían en función de la temperatura del tratamiento térmico de envejecimiento.

Soto y colaboradores reportaron que las temperaturas de la transformación $R \rightarrow B19'$ son más sensibles que las de la transformación $B2 \rightarrow R$ en la aleación $Ti_{52.6}Ni_{47.4}$, es decir, tienen un desplazamiento mayor a medida que aumenta el esfuerzo aplicado [57]. En consecuencia, en este estudio se busca que las transformaciones $B2 \rightarrow R$ y $R \rightarrow B19'$ se separen lo suficiente para medir el efecto elastocalórico únicamente en la transformación $B2 \rightarrow R$, sin inducir la transformación $R \rightarrow B19'$. Por esta razón, en esta etapa del estudio se eligió la aleación $M2(Ni_{50.5}Ti_{49.5})$ con el tratamiento térmico de 1 h a 673 K.

En la última etapa del estudio de tratamientos térmicos de las aleaciones $Ti-Ni$, la aleación $M2(Ni_{50.5}Ti_{49.5})$ se sometió a tratamientos térmicos de 673 K variando el tiempo (1, 2 y 3 h). Las curvas calorimétricas se muestran en la Figura 3.3. Se observa que, las transformaciones se desplazan a mayor temperatura en función del tiempo del tratamiento térmico. Además, la transformación $R \rightarrow B19'$ es más sensible al tiempo del tratamiento térmico que la transformación $B2 \rightarrow R$. Calculando la entalpía de la transformación $B2 \rightarrow R$, se obtuvieron valores de 3.2, 4.6 y 4.6 J g⁻¹ para 1, 2 y 3 h, respectivamente. Y la diferencia de temperatura entre los picos de transformación $B2 \rightarrow R$ y $R \rightarrow B19'$ es de 71 K para 1 h, 59 K para 2 h y 54 K para 3 h. Por lo tanto, en esta etapa se eligió el tratamiento térmico de 2 horas.

En resumen, los tratamientos térmicos adecuados fueron 1173 K durante 1 h (homogeneización) y 673 K durante 2 h (envejecimiento) para obtener una aleación $Ti-Ni$ que presente transformación martensítica de la forma $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$, con la

aleación $M2(Ni_{50.5}Ti_{49.5})$. Recordemos que el estudio anterior se realizó con pequeños trozos de cada aleación. Por lo tanto, se procedió a tratar térmicamente la aleación completa para los estudios de efecto elastocalórico.

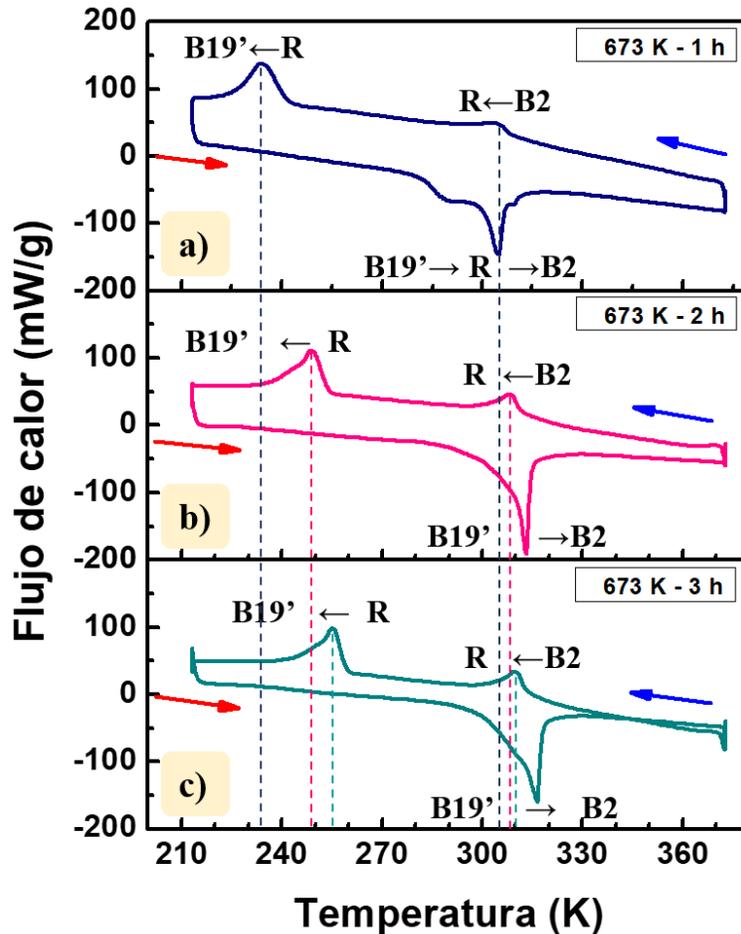


Figura 3. 3. Curvas calorimétricas de la muestra $M2(Ni_{50.5}Ti_{49.5})$, después del tratamiento térmico de envejecimiento a 673 K durante 1, 2 y 3 horas.

En la Figura 3.4 se comparan los resultados de calorimetría diferencial de barrido de la aleación $M2(Ni_{50.5}Ti_{49.5})$. En el inciso (a), la transformación martensítica $B2 \rightarrow B19'$ ocurre en la muestra antes de los tratamientos. En el inciso (b), después del tratamiento térmico de homogeneización, a 1173 K por 1 hora, los picos de la transformación se hacen más agudos. Además, la curva presenta una forma peculiar durante el enfriamiento justo antes del pico principal, que podría confundirse con otra transformación martensítica. Sin embargo, debido a que la muestra sólo se sometió al tratamiento térmico de homogeneización, no se

producen precipitados de Ti_3Ni_4 . Por lo tanto, ese pequeño hombro podría ser parte del pico de la transformación $B2 \rightarrow B19'$.

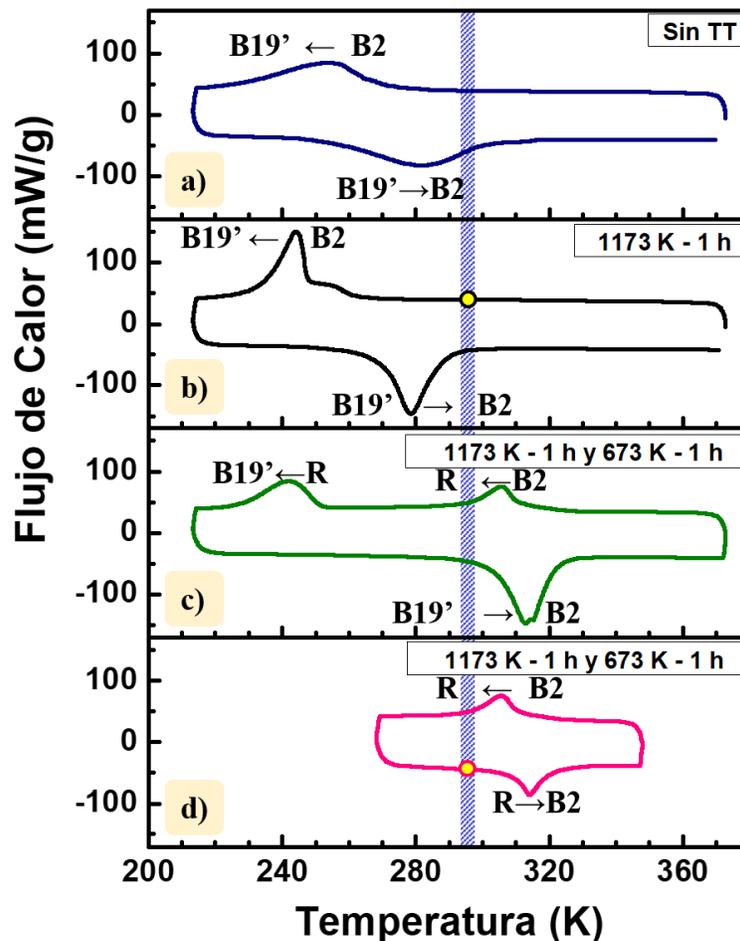


Figura 3. 4. Curvas de calorimetría diferencial de barrido de la aleación $M2(Ni_{50.5}Ti_{49.5})$: (a) recién fundida, (b) después del tratamiento térmico de homogeneización a 1173 K durante 1 hora, (c) y (d) después del tratamiento térmico de envejecimiento a 673 K durante 2 horas.

Después del tratamiento térmico de envejecimiento, en el inciso (c) de la Figura 3.4, la transformación martensítica ocurre en 2 etapas durante el enfriamiento: $B2 \rightarrow R$ y $R \rightarrow B19'$. En el calentamiento, se observa sólo un pico, por lo que la transformación ocurre de la fase $B2$ directamente a la fase $B19'$, sin pasar por la fase R . La curva del inciso (d) corresponde a la muestra después del tratamiento térmico de 673 K por 2 horas igual que en el inciso (c), la diferencia radica en el intervalo de temperatura de medición. En este caso, la medición se realizó de tal manera que en

el enfriamiento sólo se produjera la transformación $B2 \rightarrow R$. En consecuencia, durante el calentamiento se pudo observar el pico de la transformación $R \rightarrow B2$, que no es posible ver en un intervalo de temperatura mayor, como el del inciso (c). El pico de la transformación $R \rightarrow B2$, del inciso (d), es menor en comparación con el pico de la transformación $B19' \rightarrow B2$, del inciso (b). Por ende, el tamaño del pico endotérmico (durante el calentamiento) depende de la fase parcial R y/o $B19'$ producida durante el enfriamiento.

Las temperaturas de transformación se determinaron con el método explicado en la sección 1.1.4. Además, el cambio de entalpía (ΔH) y el cambio de entropía (ΔS) de la transformación se pueden obtener a partir de la integración de las curvas calorimétricas de la Figura 3.4, con respecto a una línea base adecuada, de la siguiente manera:

$$\Delta H(T) = \int_{T_S}^{T_F} \frac{dQ}{dT} dT \quad \text{Ecuación 3. 1}$$

$$\Delta S(T) = \frac{1}{T} \int_{T_S}^{T_F} \frac{dQ}{dT} dT \quad \text{Ecuación 3. 2}$$

donde dQ/dT es el flujo de calor, T_S es la temperatura inicial de la transformación (M_S y R_S al enfriar y A_S al calentar) y T_F es la temperatura final de la transformación (M_F y R_F al enfriar y A_F al calentar). La Tabla 3.1 resume los valores calculados de entalpía, entropía y temperaturas de transformación para cada uno de los tratamientos térmicos en ausencia de esfuerzo aplicado. La diferencia entre las temperaturas R_F y M_F es de 67 K, lo cual permitirá tener un intervalo de trabajo amplio a la hora de medir el efecto elastocalórico.

Los valores de ΔH reportados para la aleación $Ni_{48}Ti_{50}Fe_2$ fueron de 5.7 y 8.4 J g⁻¹, para las transformaciones de fase $B2 \rightarrow R$ y $R \rightarrow B19'$, respectivamente [50]. En ese estudio, la transformación en 2 etapas fue el resultado de la adición de Fe a la aleación $Ti-Ni$ y el laminado en caliente de la muestra. Estos valores son cercanos

a los reportados en la Tabla 3.1, por lo tanto, se puede decir que nuestros resultados son consistentes con los reportados en la literatura [25, 51].

Tabla 3. 1. Características térmicas de la aleación M2 ($Ni_{50.5}Ti_{49.5}$).

	Después del TT de homogeneización		Después del TT de envejecimiento			
	Enfriamiento	Calentamiento	Enfriamiento		Calentamiento	
	$B2 \rightarrow B19'$	$B19' \rightarrow B2$	$B2 \rightarrow R$	$R \rightarrow B19'$	$B19' \rightarrow B2$	$R \rightarrow B2$
T_S	$M_S = 258$ K	$A_S = 266$ K	$R_S = 320$ K	$M_S = 249$ K	$A_S = 304$ K	$A_S = 308$ K
T_F	$M_F = 235$ K	$A_F = 287$ K	$R_F = 299$ K	$M_F = 232$ K	$A_F = 321$ K	$A_F = 321$ K
ΔH	13.8 J/g	15.4 J/g	6.5 J/g	9.2 J/g	19.9 J/g	6.8 J/g
ΔS	55.0 J/kg K	56.0 J/kg K	21.0 J/kg K	38.3 J/kg K	63.7 J/kg K	21.6 J/kg K

3.1.2. Estudio estructural

Las Figuras 3.5 (a) y 3.5 (b) muestran los patrones de difracción de rayos X a temperatura ambiente de la aleación M2 ($Ni_{50.5}Ti_{49.5}$), después de los tratamientos térmicos de homogeneización y envejecimiento. Las condiciones de la muestra antes de la medición de difracción de rayos X están indicadas por los puntos amarillos en las curvas calorimétricas en las Figs. 3.4 (b) y 3.4 (d). Antes de la medición, la aleación tratada a 1173 K durante 1 hora, se calentó con agua hirviendo por encima de la temperatura A_F para asegurar que la muestra provenga de la fase austenita (una estructura de alta simetría) $B2$ a temperatura ambiente. Por otro lado, la aleación tratada a 673 K durante 2 horas, primero se calentó con agua hirviendo por encima de la temperatura A_F ; posteriormente, se enfrió en agua con hielo para inducir la transición $B2 \rightarrow R$ y sin alcanzar la temperatura M_S . La Figura 3.5 (a) muestra una fase $B2$ de alta simetría identificada por el pico (110) para la muestra con el tratamiento térmico de homogeneización, que se indexó con la carta cristalográfica PDF-03-065-5746 [Figura 3.5 (c)]. En el caso de la aleación sometida al tratamiento térmico de envejecimiento representada en la Figura 3.5 (b), se revela una fase de baja simetría con picos (112), (300) y (202) pertenecientes a la fase R .

Estos picos se indexaron con un patrón de difracción generado con los datos de la referencia [52] y se grafica en la Figura 3.5 (d).

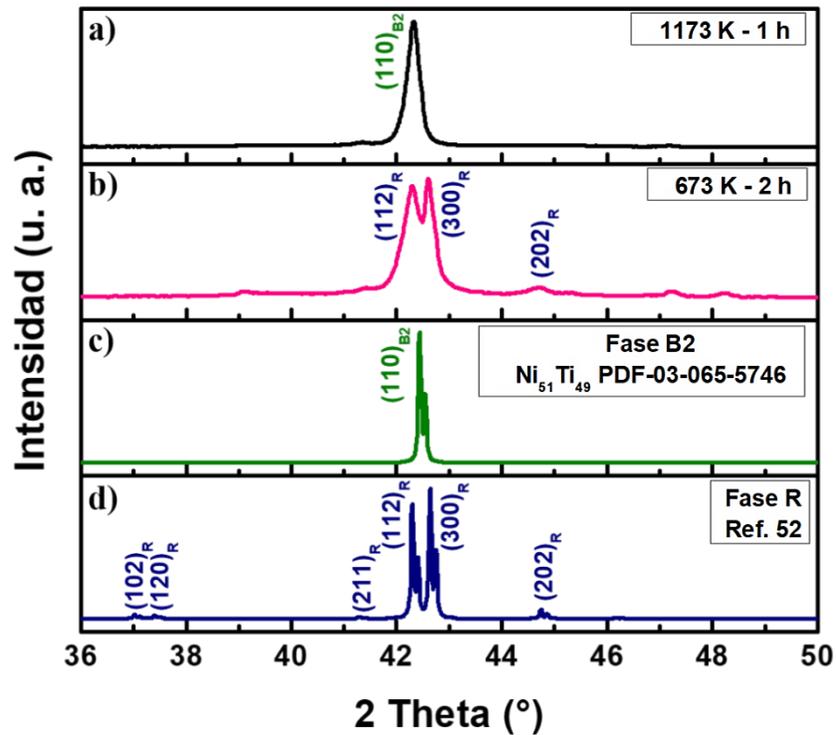


Figura 3. 5. Patrones de difracción de rayos X a temperatura ambiente de la aleación $M2(Ni_{50.5}Ti_{49.5})$ (a) después de tratamiento térmico de homogeneización a 1173 K durante 1 h y (b) después del tratamiento térmico de envejecimiento a 673 K durante 2 horas. Indexados con las cartas cristalográficas correspondientes a las fases B2 (c) y R (d).

Además, se identificaron otras reflexiones de menor intensidad en la muestra tratada a 673 K correspondiente aparentemente a la fase $B19'$, sin embargo, no es posible porque la temperatura M_s (249 K) está muy por debajo de la temperatura de medición (temperatura ambiente). En la Figura 3.6 (a), el difractograma de la muestra con fase R de baja simetría, se graficó en una escala logarítmica con la finalidad de identificar las reflexiones menores que pueden estar asociadas a los óxidos de $Ti-Ni$, como se reporta en la literatura [53]. Los óxidos identificados en la muestra son una consecuencia de la alta afinidad del titanio con el oxígeno, que es extremadamente reactivo con la ampolla de cuarzo durante los tratamientos térmicos, incluso en alto vacío [54]. Además, las reflexiones menores coinciden con

los patrones de difracción de rayos X de las cartas cristalográficas para los óxidos de *Ti-Ni* y la fase Ni_2Ti , como se observa en la Figura 3.6 en los incisos (b), (c), (d), (e) y (f). Finalmente, vale la pena mencionar que los resultados de difracción de rayos X son consistentes con los resultados de calorimetría diferencial de barrido.

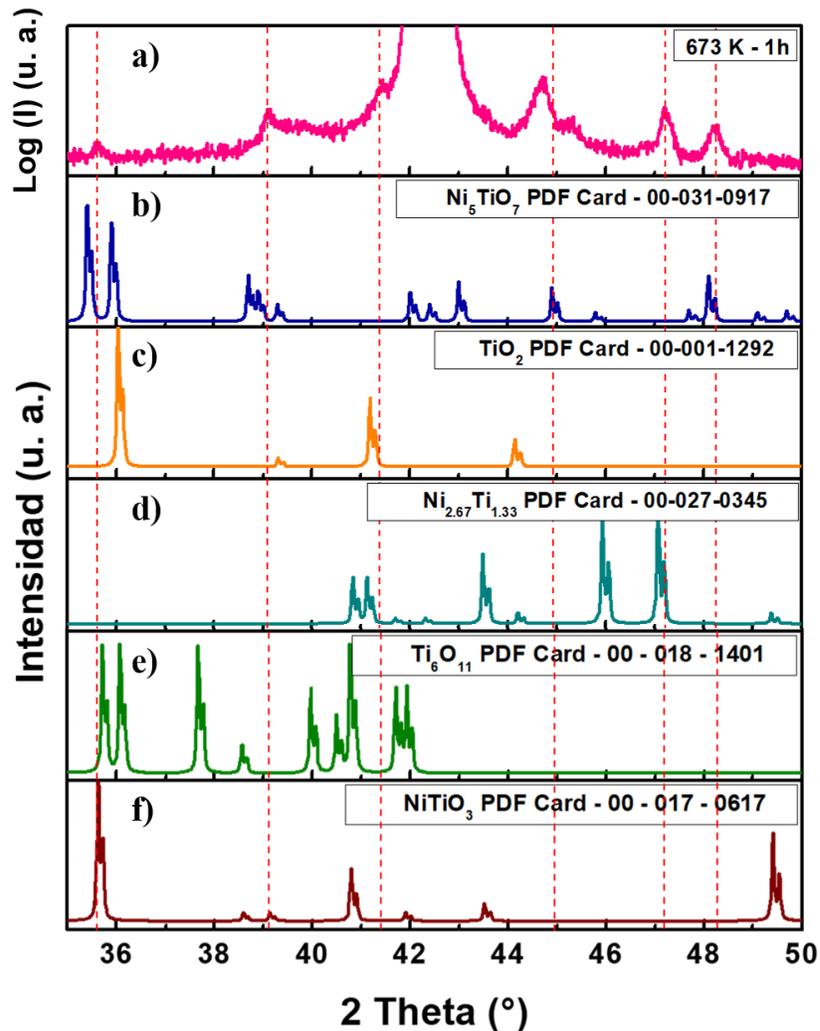


Figura 3. 6. Indexación de las reflexiones menores del patrón de difracción de rayos X en escala logarítmica, de la aleación $M2(Ni_{50.5}Ti_{49.5})$ en bulto, después del tratamiento de envejecimiento, con las cartas cristalográficas de distintos compuestos de *Ti* y *Ni*.

En la figura 3.7 se muestran los resultados de un estudio de difracción de rayos X realizado a diferentes temperaturas en la aleación $M2(Ni_{50.5}Ti_{49.5})$, donde se aprecia la transición de la fase *R* de baja simetría a la fase cúbica *B2* de alta simetría.

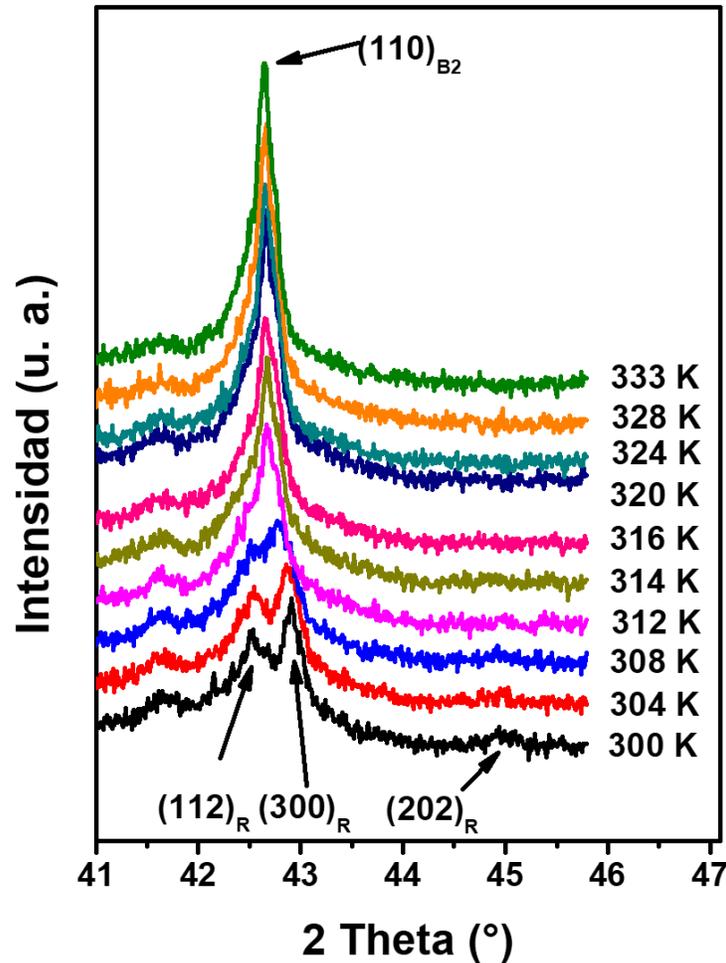


Figura 3. 7. Difractogramas de la aleación $M2(Ni_{50.5}Ti_{49.5})$ en bulto, después de los tratamientos térmicos de homogeneización y envejecimiento, a diferentes temperaturas.

Antes de las mediciones, la aleación se calentó con agua hirviendo por encima de la temperatura A_F , y posteriormente, se enfrió en agua con hielo para inducir completamente la transformación $B2 \rightarrow R$, sin alcanzar la temperatura de M_S y produciendo sólo la fase R . A continuación, se realizó el análisis incrementando progresivamente la temperatura de 300 a 333 K. Inicialmente, a 300 y 304 K el difractograma muestra claramente los picos correspondientes a los planos (112), (300) y (202) pertenecientes a la fase R . De acuerdo con los resultados de las mediciones de calorimetría de la Tabla 3.1, la temperatura $A_S^{R \rightarrow B2}$ es 308 K. Para esa temperatura, los picos (112) y (300) que pertenecen a la fase R empiezan a unirse, lo que significa que la fase R empieza a disminuir. A medida que aumenta la

temperatura, un solo pico perteneciente a la fase *B2* aparece a 312 K. Este pico se identifica como el plano (110) y se hace más agudo con el incremento de la temperatura de medición debido al aumento de la fase *B2* presente en la aleación. Los resultados de Tabla 3.1 indican que la transformación a la fase *B2* está completa para temperaturas superiores a $A_{F^R \rightarrow B^2} = 321$ K. Finalmente, de 324 K en adelante, la reflexión máxima (110) de la fase *B2* es un pico agudo bien definido. Este comportamiento concuerda con lo reportado por Liang y colaboradores [55].

3.1.3. Microscopía electrónica de barrido

La composición química de la aleación *M2* ($Ni_{50.5}Ti_{49.5}$) se analizó mediante espectroscopia de energía dispersiva después del tratamiento térmico de homogeneización a 1173 K durante 1 hora. Los valores obtenidos fueron $Ni = 50.7 \pm 0.5$ y $Ti = 49.3 \pm 0.5$. Este análisis se realizó para demostrar que la composición experimental de la aleación sintetizada es cercana a la composición nominal $Ni_{50.5}Ti_{49.5}$. En la Figura 3.8, un espectro de energía dispersiva obtenido en el análisis muestra que los elementos de la composición nominal están presentes en la aleación.

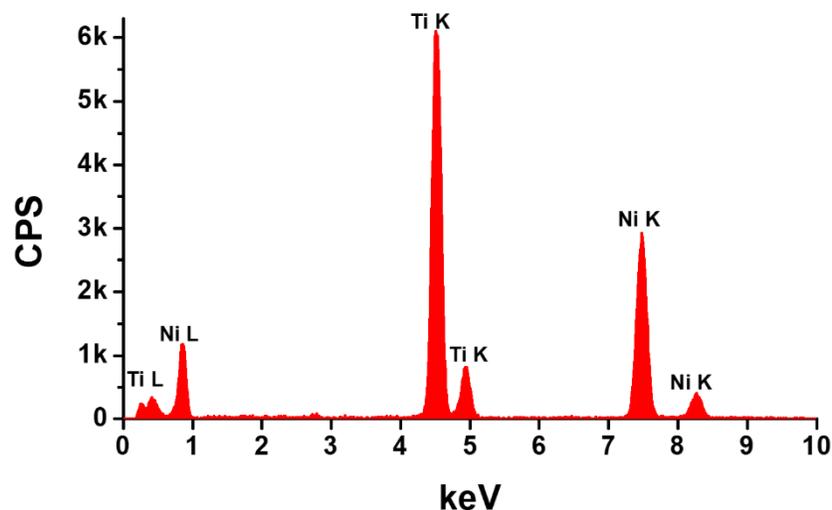


Figura 3. 8. Espectro de energía dispersiva de la aleación $Ni_{50.5}Ti_{49.5}$.

En la Figura 3.9, se muestran las micrografías tomadas con el detector de electrones retrodispersados de la microestructura de la aleación $M2$ ($Ni_{50.5}Ti_{49.5}$), después de los tratamientos térmicos de homogeneización y de envejecimiento, a diferentes magnificaciones. A menor magnificación en el inciso (a), el crecimiento columnar de los granos generado por el método de síntesis es evidente, donde el tamaño de grano es del orden de decenas de micras. En el inciso (b), se nota la formación de pequeños precipitados que crecen principalmente en los límites de granos [56]. Finalmente, con una mayor magnificación en los incisos (c) y (d), se observa que la microestructura presenta un arreglo que sugiere la formación de dendritas. En la Figura 3.9 (c) se observa que, los precipitados provocan un cambio en la composición química de la matriz, aumentando 0.7 % el contenido de Ni en comparación con la composición general promedio obtenida anteriormente, que fue de $Ni_{50.7}Ti_{49.3}$.

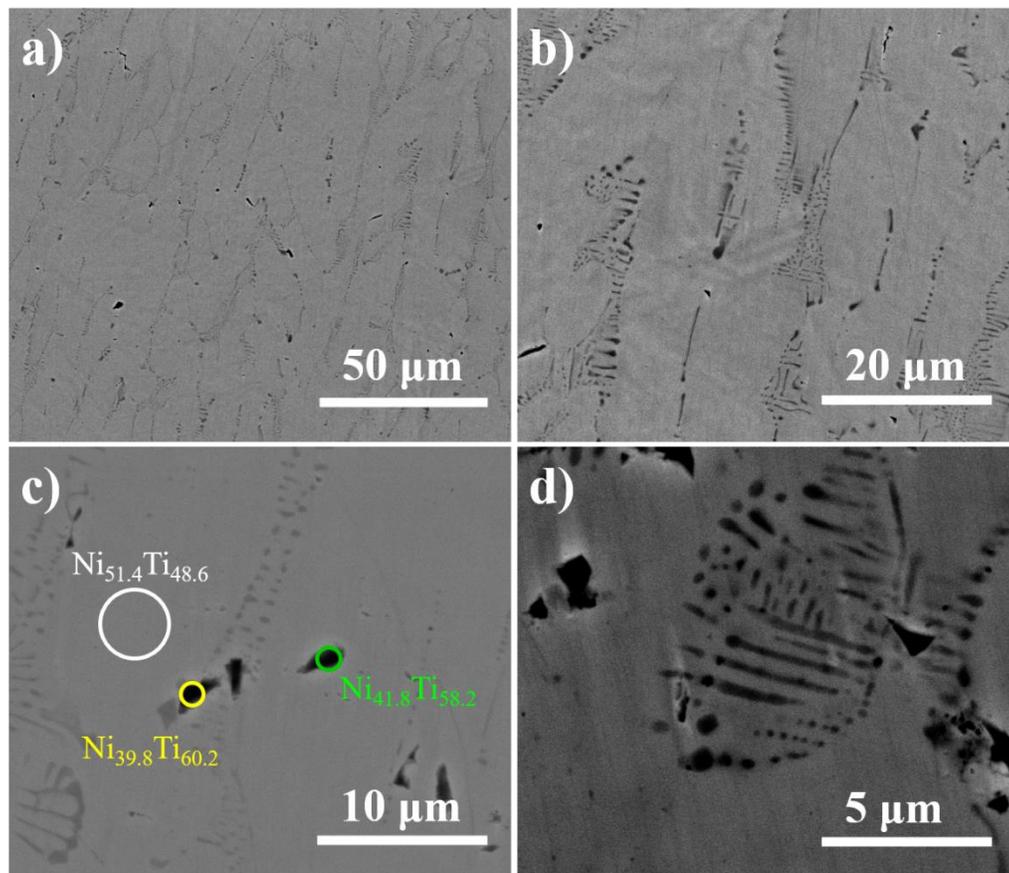


Figura 3. 9. Imágenes de SEM tomadas con el detector de electrones retrodispersados de la aleación $M2$ ($Ni_{50.5}Ti_{49.5}$), después de los tratamientos térmicos de homogeneización y envejecimiento.

3.1.4. Cambio de entropía isotérmico

La Figura 3.10 muestra las curvas de longitud en función de la temperatura durante la transformación de fase $B2 \leftrightarrow R$, en los incisos (a) y (b). Este cambio de longitud se debe a la microestructura autoacomodante de la martensita inducida térmicamente [2]. Se aplicaron esfuerzos en compresión de 21 a 222 MPa sobre la muestra a temperaturas por encima de A_F , evitando inducir la transformación de fase por esfuerzo antes de realizar los ciclos de temperatura. Los valores de esfuerzo se obtuvieron mediante la relación $\sigma = F/A$, donde la fuerza F y la sección transversal de la muestra $A = 2.25 \text{ mm}^2$, se consideran constantes. La transformación muestra una tendencia de desplazamiento a temperaturas mayores al aumentar el esfuerzo aplicado durante el enfriamiento y el calentamiento. Este comportamiento es típico del efecto calórico convencional [25].

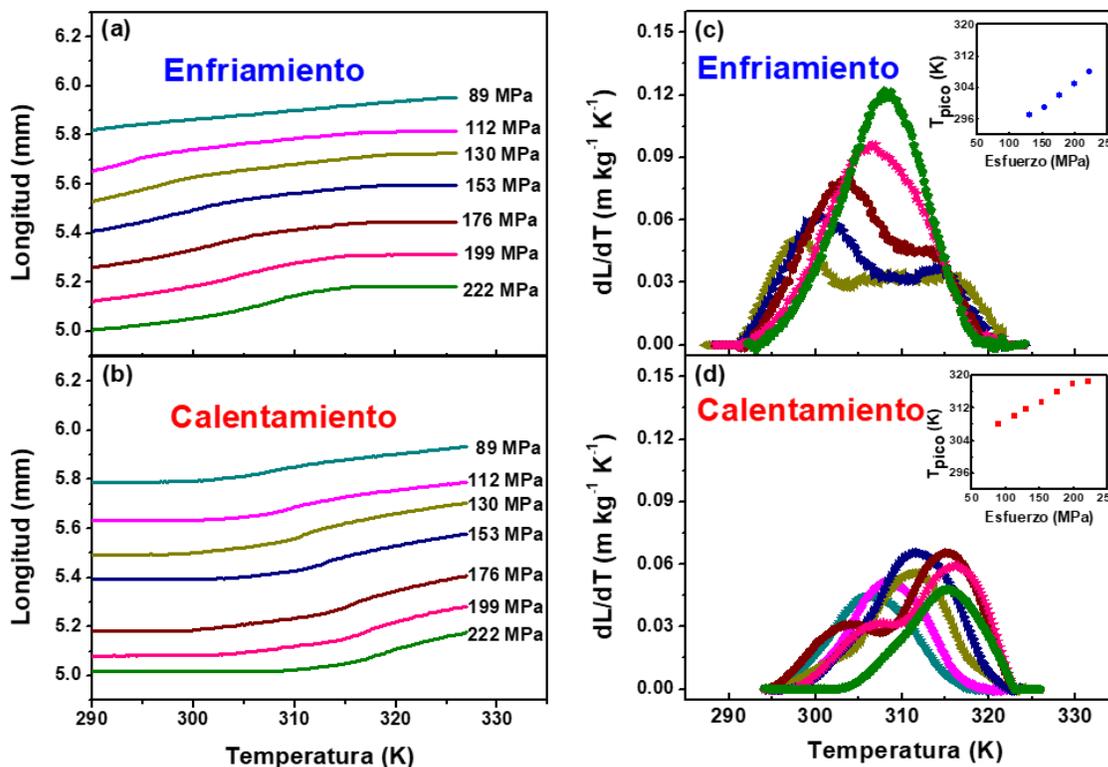


Figura 3. 10. Curvas de longitud en función de la temperatura de la aleación M2 ($Ti_{50.5}Ni_{49.5}$), después de los tratamientos térmicos, obtenidas durante (a) ciclos de enfriamiento y (b) de calentamiento para los esfuerzos indicados. Curvas de dL/dT en función de la temperatura durante (c) el enfriamiento y (d) el calentamiento. Las gráficas insertadas indican el desplazamiento de las temperaturas de transformación en función del esfuerzo aplicado.

La expansión térmica en función de la temperatura, que es la derivada de la longitud de la muestra (dL/dT) se representa en la Figura 3.10, en los incisos (c) y (d). Las gráficas insertadas muestran el aumento de la temperatura de transformación cuando la muestra es sometida a distintos esfuerzos. Estos valores se tomaron del punto de inflexión en las curvas de longitud en función de la temperatura mediante la derivada dL/dT .

El cambio de entropía isotérmica inducida por esfuerzo (ΔS_{iso}) cuantifica el efecto elastocalórico y se calculó a partir de las curvas de longitud en función de la temperatura mediante la Ecuación 1.31. La Figura 3.11 (a) muestra el cambio de entropía isotérmica en función de la temperatura para la transformación de fase $B2 \leftrightarrow R$. Como se mencionó anteriormente, el efecto elastocalórico es convencional, lo que significa que la aplicación de un esfuerzo uniaxial sobre la aleación *Ti-Ni* produce un ΔS_{iso} negativo. Sin embargo, para que la comparación sea más clara, en la Figura 3.11 (a) el ΔS_{iso} obtenido durante la transformación de fase directa $B2 \rightarrow R$, se representa con un cambio de signo y se encuentran en la parte superior de la gráfica. Las curvas inferiores corresponden a la transformación de fase inversa $R \rightarrow B2$. Además, es notable la histéresis pequeña entre las curvas de enfriamiento y calentamiento.

Los valores máximos de ΔS_{iso} alcanzados en función del esfuerzo aplicado se muestran en la gráfica insertada en la Figura 3.11 (a), para esfuerzos de 89 a 222 MPa. Los valores más altos de ΔS_{iso} fueron de 15.3 y 16.7 J kg⁻¹ K⁻¹ a 222 MPa para calentamiento y enfriamiento, respectivamente. Estos valores están ligeramente por debajo de los calculados mediante las curvas de calorimetría diferencial de barrido, $\Delta S \cong 21$ J kg⁻¹ K⁻¹, para la muestra sin esfuerzo aplicado. Esto indica que se produce una transformación parcial de la fase *R*.

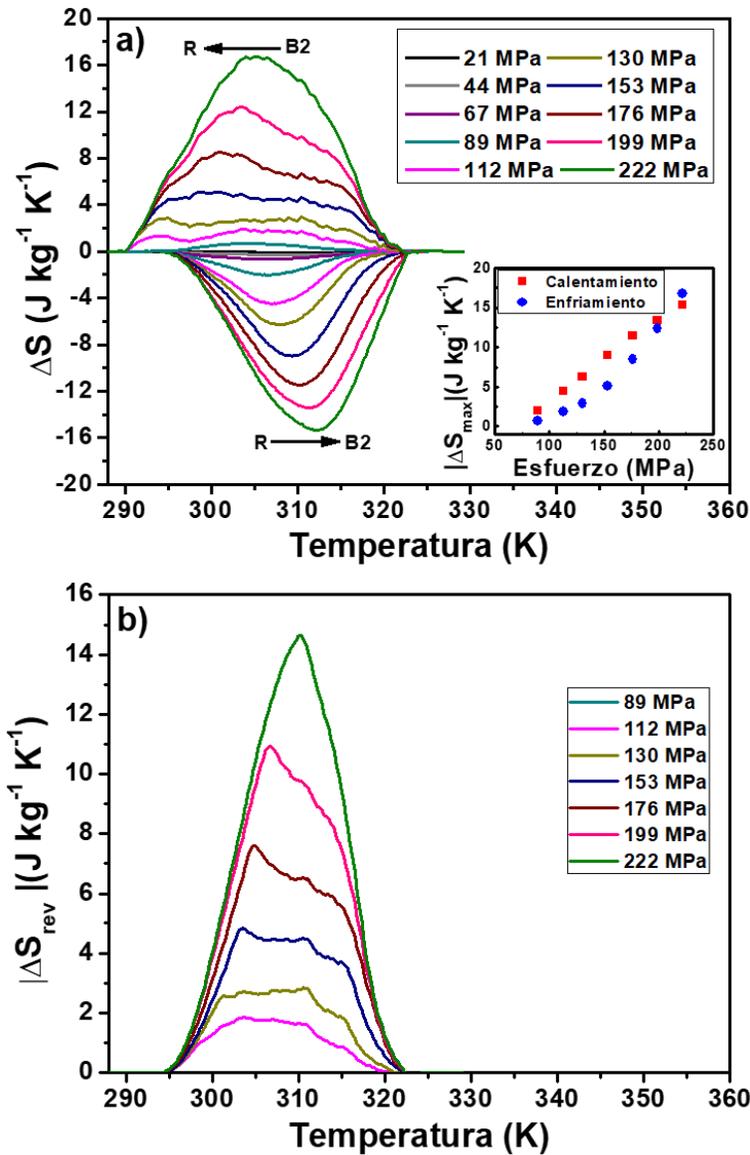


Figura 3.11. (a) Curvas del cambio de entropía isotérmico en función de la temperatura para distintos esfuerzos aplicados, durante el enfriamiento y el calentamiento de la aleación M2 ($\text{Ti}_{50.5}\text{Ni}_{49.5}$). La gráfica insertada en (a) muestra el valor absoluto del ΔS_{iso} máximo obtenido en función del esfuerzo aplicado. (b) El cambio de entropía isotérmico reversible.

Para implementar el efecto elastocalórico en aplicaciones refrigerativas, se debe considerar su reversibilidad. Como se explicó en la sección 1.2.2, la reversibilidad depende específicamente de la histéresis térmica y del desplazamiento de las temperaturas de transformación con el esfuerzo aplicado. Por lo tanto, la

reversibilidad del efecto elastocalórico está directamente relacionada con la reversibilidad de la fracción de material transformado en el ciclo de transformación.

Los valores absolutos del efecto elastocalórico reversible asociados a la transformación $B2 \leftrightarrow R$ se representan en la figura 3.11 (b). El intervalo de ΔS_{iso} reversible se encuentra entre 294 y 323 K con un valor máximo de $14.6 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, al aplicar 222 MPa a 310 K. Ese valor de ΔS_{iso} reversible es muy cercano a los valores máximos obtenidos en las curvas de la Figura 3.11 (a). Resultados similares se reportaron para una aleación $Ti_{52.6}Ni_{47.4}$ [57]. Sin embargo, el enfoque fue distinto ya que dicho estudio se realizó en tensión, además que, la geometría de la muestra y los tratamientos térmicos a los que se sometió son diferentes. En contraste, en el presente estudio, la aleación se sometió a un tratamiento térmico específico para desplazar la M_S a una temperatura lo más alejada posible de la temperatura R_F , con el objetivo de estudiar la fase R en un amplio intervalo de esfuerzo uniaxial aplicado, sin inducir la Fase $B19'$. Para la aleación $M2$ ($Ni_{50.5}Ti_{49.5}$) en este estudio, debe notarse que existe un amplio intervalo de temperatura donde el efecto elastocalórico podría funcionar para refrigeración bajo esfuerzo mecánico, como se observa en la Figura 3.11 (b). Finalmente, probablemente es posible aplicar un esfuerzo mayor a 222 MPa para inducir la transición $B2 \rightarrow R$ y sin llegar a la fase $B19'$, debido a que el ΔS_{iso} reversible obtenido es menor al ΔS de la transformación sin esfuerzo.

3.1.5. Cambio de temperatura diabático

El cambio de temperatura adiabático (ΔT_{ad}) se determinó utilizando la Ecuación 1.29, donde el $C_p = 500 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, fue tomado de estudios previos para una aleación equiatómica policristalina $Ti-Ni$ [59, 60]. El valor estimado del ΔT_{ad} fue de 9 K aproximadamente, en caso de que toda la muestra se transforme en la fase R .

La Figura 3.12 muestra el cambio de temperatura adiabático (ΔT_{ad}) en función de la temperatura para valores seleccionados de esfuerzo aplicado. Los ciclos de carga y descarga aplicados a la muestra se muestran en la gráfica insertada en la

Figura 3.12, al aplicar 160 MPa en $T = 310$ K. Los valores de ΔT_{ad} se obtuvieron en un intervalo de temperaturas de 297 a 317 K y son reproducibles durante ciclos sucesivos como resultado de la reversibilidad del efecto elastocalórico. En $T = 310$ K se obtuvo el valor máximo, $|\Delta T_{ad}| \approx 0.5$ y 0.41 K al aplicar y liberar 160 MPa, respectivamente. Aunque este valor está lejos del esperado, las curvas de ΔT_{ad} de la Figura 3.12 tienen la misma tendencia que las curvas de ΔS_{iso} de la Figura 3.11 (a).

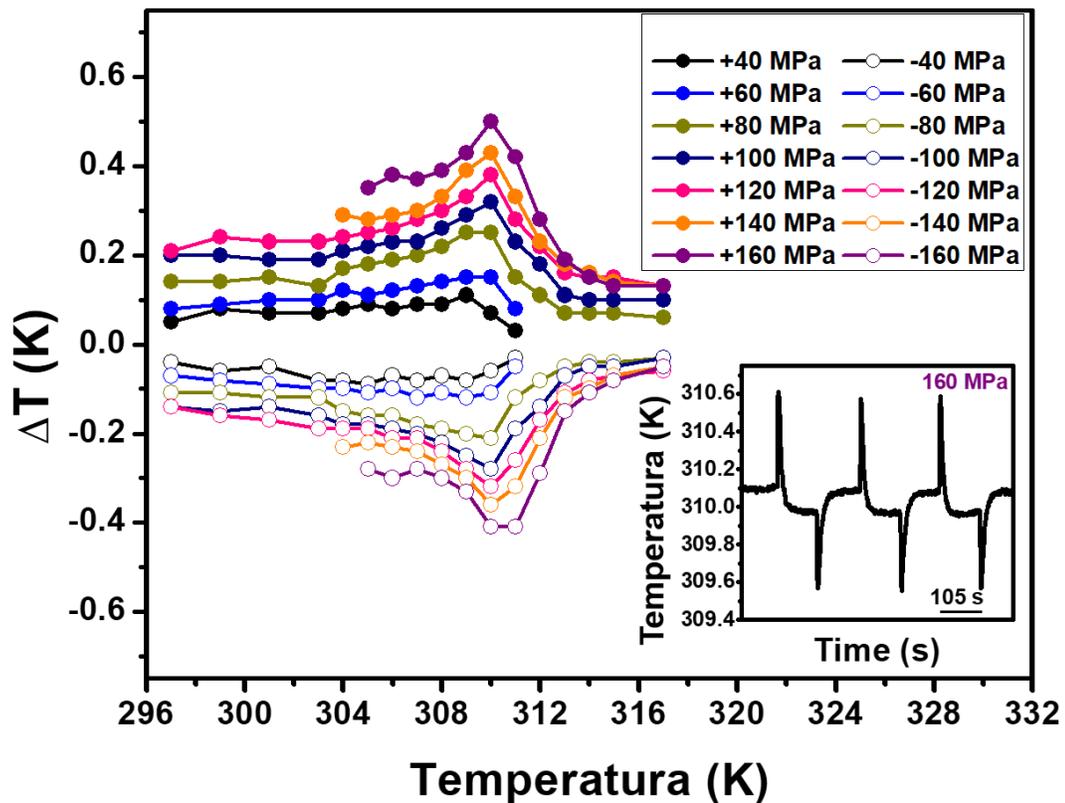


Figura 3. 12. Cambio de temperatura adiabático en función de la temperatura para diferentes esfuerzos aplicados de la aleación M2 ($Ti_{50.5}Ni_{49.5}$), después de los tratamientos térmicos. La gráfica insertada muestra los ciclos de carga y descarga de un esfuerzo aplicado específico a determinada temperatura.

Es importante mencionar que la deformación debido a la transformación $B2 \rightarrow R$ varía en función de la orientación cristalográfica [60]. Por lo tanto, la dirección del esfuerzo aplicado sobre la muestra es de vital importancia para inducir total o parcialmente la fase R. Una posible razón de la discrepancia entre el valor de ΔT_{ad} calculado y el valor medido podría ser una condición adiabática insuficiente entre la

muestra y el termopar. Otra posible explicación es un comportamiento similar al caucho de la fase *R*, incluida la deformación elástica de la fase *B2*. Ese comportamiento similar al caucho se debe a la generación de un campo de esfuerzo en la aleación durante el tratamiento térmico de envejecimiento cuando se forman los precipitados [55]. La deformación elástica de la fase *B2* no contribuye al cambio de temperatura, sin embargo, los valores absolutos de ΔT_{ad} en el proceso de carga y descarga son muy parecidos, esta es una característica del efecto tipo caucho de la fase *R*. Además, los valores ΔT_{ad} obtenidos en este estudio son similares a los resultados reportados para el efecto elastocalórico inverso, donde los precipitados orientados juegan un papel importante en el efecto elastocalórico [61].

3.2. Aleación sintetizada mediante *suction casting*

3.2.1. Calorimetría diferencial de barrido

Las curvas de calorimetría diferencial de barrido de la aleación *Ti-Ni* sintetizada por *suction casting* *SC* ($Ni_{50.5}Ti_{49.5}$), después de los tratamientos térmicos de homogeneización a 1173 K durante 1 hora y de envejecimiento a 673 K durante 2 h, se muestran en la Figura 3.13 (a) y (b), respectivamente. Después del tratamiento de homogeneización no se observa ninguna transformación en el intervalo medible del equipo. Sin embargo, después del tratamiento de envejecimiento a 673 K por 2 horas, aparece un pico de transformación en enfriamiento y uno en calentamiento, en el intervalo medible del equipo. Estos picos se atribuyen a la transformación $B2 \rightarrow R \rightarrow B2$, ya que sus características son parecidas a la curva calorimétrica de la muestra *M2* ($Ni_{50.5}Ti_{49.5}$), en la Figura 3.4 (d). Se asumió que la transformación de menor temperatura, es decir $R \rightarrow B19'$, ocurre por debajo del límite de detección del equipo debido a que no se observa en la curva de calorimetría de la Figura 3.13 (b).

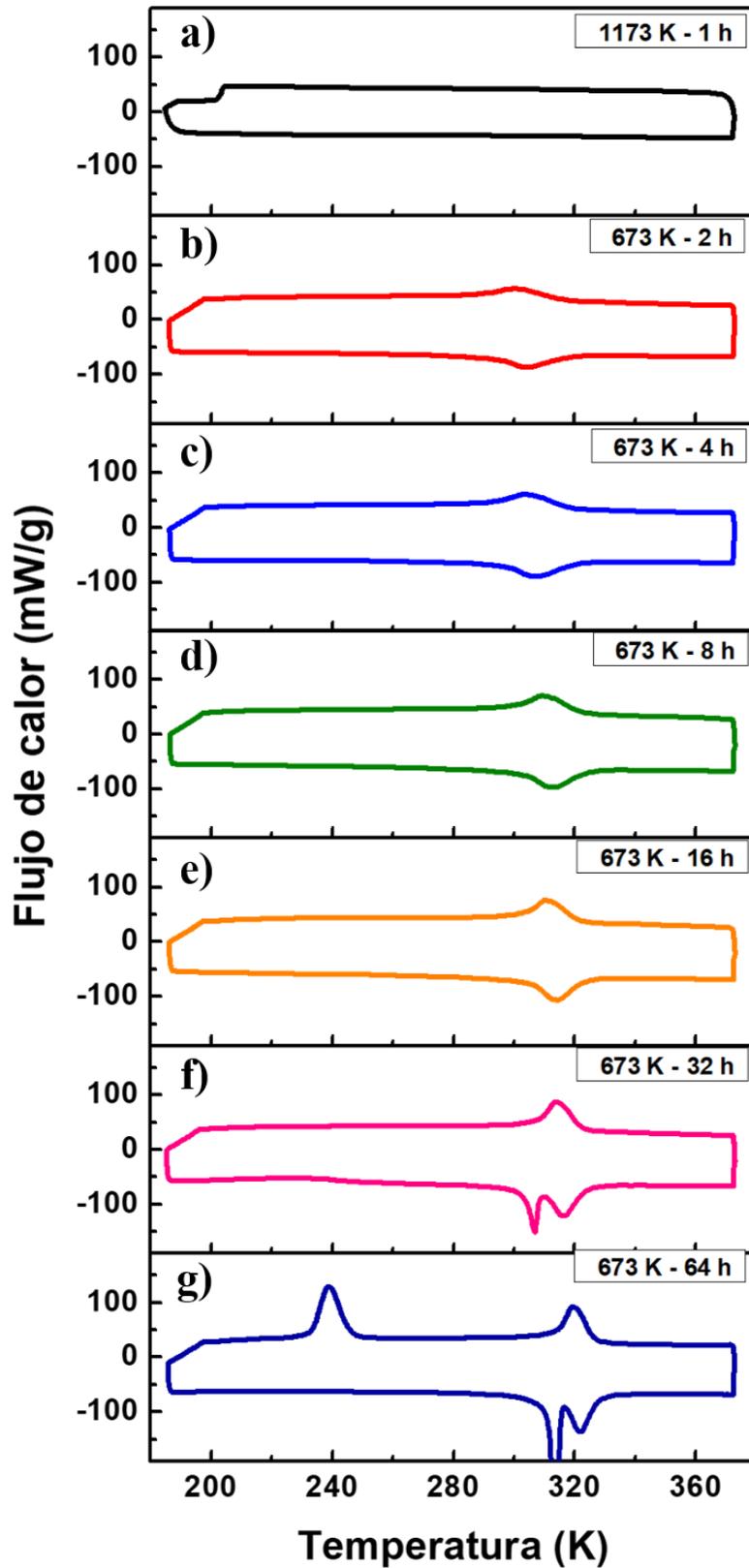


Figura 3. 13. Curvas de calorimetría de la aleación SC ($Ni_{50.5}Ti_{49.5}$) después de los tratamientos térmicos de homogeneización y envejecimiento.

Se sabe que las temperaturas de transformación de las aleaciones *Ti-Ni* son muy sensibles al tiempo del tratamiento térmico, siendo más sensible la transformación $R \rightarrow B19'$ que la $B2 \rightarrow R$, a partir de los resultados obtenidos en el estudio de la sección 3.1.1 y lo que han reportado varios autores [38]. Por esta razón, el tiempo del tratamiento térmico de envejecimiento se aumentó a 4, 8, 16, 32 y 64 horas para desplazar la transformación $R \rightarrow B19'$ a una temperatura mayor. Los resultados se muestran en la Figura 3.13, en los incisos (c), (d), (e), (f) y (g). La transformación $B2 \rightarrow R$ se desplaza ligeramente a mayor temperatura y el área bajo la curva aumenta a medida que aumenta el tiempo del tratamiento. Finalmente, a 64 horas la transformación $R - B19'$ se desplazó hasta un intervalo de temperaturas en el que pudo ser detectada por el equipo.

3.2.2. Difracción de rayos X

La Figura 3.14 (a) muestra el patrón de difracción de rayos X a temperatura ambiente de aleación SC ($Ni_{50.5}Ti_{49.5}$) sin tratamientos térmicos, y en el inciso (b) después de los tratamientos de homogeneización y envejecimiento. La aleación sin tratamientos no tuvo ninguna preparación previa a la medición. La aleación sometida a ambos tratamientos térmicos, se calentó en agua hirviendo por encima de la temperatura A_F antes del análisis para asegurar que provenga de la fase $B2$ al momento de la medición a temperatura ambiente. El patrón de difracción de la Figura 3.14 (a) muestra una fase $B2$ de alta simetría identificada por el pico (110) para la muestra sin tratamientos térmicos, indexado con la carta cristalográfica PDF-03-065-5746. En el caso de la muestra sometida al tratamiento térmico de envejecimiento, representada en la Figura 3.14 (b), se revela una fase de baja simetría con picos (112), (300) y (202) pertenecientes a la fase R . Estos picos se indexaron con un patrón de difracción generado con los datos de la referencia [52]. En la Figura 3.14 es evidente que la muestra sin tratamientos térmicos no presenta ningún pico además del que corresponde a la fase $B2$. Por otro lado, en el difractograma de la muestra tratada térmicamente a 1173 K por 1 hora y 673 K por 64 horas, las reflexiones correspondientes a los óxidos son más intensas en

comparación con el difractograma de la muestra $M2(Ni_{50.5}Ti_{49.5})$, en la Figura 3.6 (a). Con estos resultados se comprueba la presencia de óxidos de Ti y Ni , formados durante los tratamientos térmicos. Además, la cantidad de éstos aumenta en función del tiempo del tratamiento.

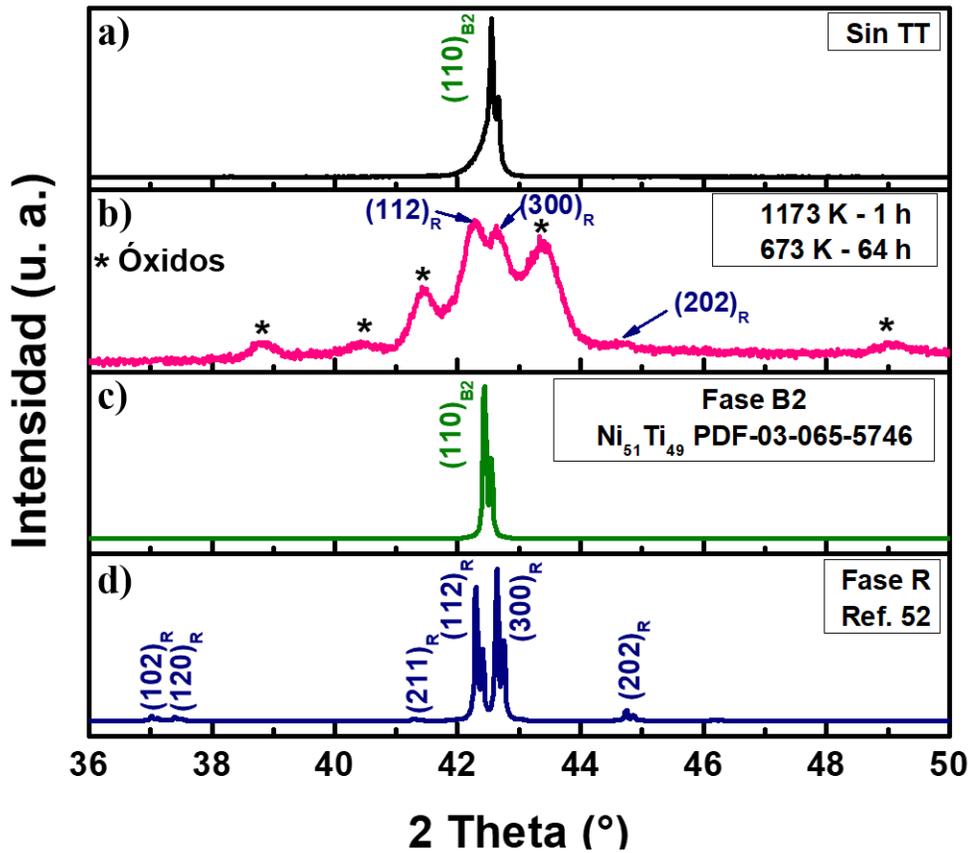


Figura 3. 14. Patrones de difracción de rayos X de la aleación $SC(Ni_{50.5}Ti_{49.5})$, (a) antes de los tratamientos térmicos y (b) después de los tratamientos térmicos de homogeneización y envejecimiento; indexados con las cartas cristalográficas de las fases (c) B2 y (d) R.

3.2.3. Microestructura de la aleación sintetizada por suction casting

La aleación $SC(Ni_{50.5}Ti_{49.5})$ se analizó mediante espectroscopía de energía dispersiva antes de los tratamientos térmicos. La composición promedio obtenida fue de 50.3 ± 0.1 para el Ni y 49.7 ± 0.1 para el Ti. La composición experimental es muy cercana a la composición nominal. Además, debido a que la desviación

estándar de los datos obtenidos es muy pequeña, se puede considerar que la aleación es homogénea.

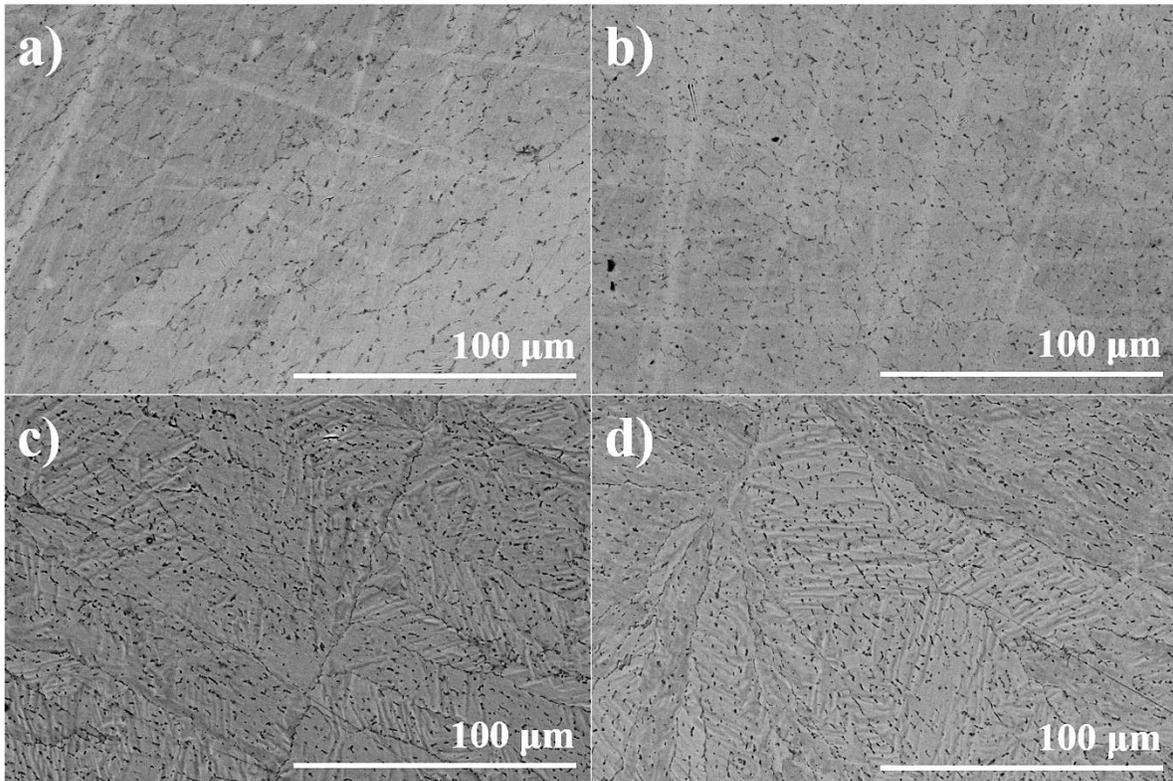


Figura 3. 15. Imágenes de SEM tomadas con el detector de electrones retrodispersados de la aleación $SC(Ni_{50.5}Ti_{49.5})$, (a) y (b) antes y (c) y (d) después de los tratamientos térmicos de homogeneización y envejecimiento.

En la Figura 3.15 se muestran las micrografías de la aleación $SC(Ni_{50.5}Ti_{49.5})$. Los incisos (a) y (b) corresponden a la aleación sin tratamientos térmicos, y los incisos (c) y (d) a la aleación después de los tratamientos de homogeneización y envejecimiento. Se observa el crecimiento radial de los granos debido al método de síntesis, con un tamaño de grano de cientos de micras. Este tipo de microestructura ya se ha reportado para aleaciones con memoria de forma sintetizadas mediante *suction casting* [62]. Finalmente, cuando el tiempo del tratamiento térmico de envejecimiento fue de 64 horas, los precipitados de Ni_4Ti_3 se formaron tanto en la frontera como dentro de los granos.

3.3. Discusión

En las aleaciones del sistema *Ti-Ni* sintetizadas, el tratamiento térmico de homogenización permitió obtener la transformación martensítica durante el enfriamiento, identificada como $B2 \rightarrow B19'$. Adicionalmente, al realizar un tratamiento térmico de envejecimiento apropiado en la aleación $Ni_{50.5}Ti_{49.5}$ se pudo obtener la transformación en 2 etapas, $B2 \rightarrow R$ y $R \rightarrow B19'$. Al incrementar el tiempo del tratamiento térmico de envejecimiento, ambas transformaciones se desplazaron a mayor temperatura, siendo más sensible la transformación $R \rightarrow B19'$. Por lo tanto, las temperaturas de las transformaciones de fase $B2 \rightarrow R$ y $R \rightarrow B19'$ de las aleaciones se pudieron ajustar con los tratamientos térmicos. Esto permitió evaluar el efecto elastocalórico de la transición $B2 \rightarrow R$ únicamente y comprobar la hipótesis establecida.

La difracción de rayos X de la muestra en bulto, permitió identificar a la fase *B2* (austenita) a través de la reflexión de planos {110} y a la fase *R* obtenida por los planos (112), (300) y (202), en la aleación $Ni_{50.5}Ti_{49.5}$ sometida a un tratamiento térmico de homogenización y uno de envejecimiento.

Respecto a la microestructura obtenida, la técnica de microscopía electrónica de barrido muestra que las aleaciones tienen granos alargados (columnares) debido al método de síntesis. Además, el tratamiento térmico de envejecimiento favorece la formación de pequeños precipitados en el límite de grano principalmente y en menor proporción dentro de los granos. El análisis de espectroscopia dispersiva permitió encontrar que la precipitación de la fase Ti_3Ni_4 modifica la composición química de la fase *B2* y es responsable de la transformación $B2 \rightarrow R$.

El efecto elastocalórico para la transformación $B2 \rightarrow R$ en la aleación $Ni_{50.5}Ti_{49.5}$ fue convencional. Los valores de ΔS_{iso} máximos para una transformación parcial, aplicando 222 MPa fueron 15.3 y 16.7 $J kg^{-1} K^{-1}$ durante el calentamiento y enfriamiento, respectivamente. Además, el cambio de entropía isotérmico reversible fue de 14.6 $J kg^{-1} K^{-1}$ en un intervalo de 29 K. Estos valores coinciden con los reportados en la literatura para las aleaciones *Ti-Ni*. Al comparar el efecto

elastocalórico de la transformación $B2 \rightarrow R$ con el de la transformación directa de la fase $B2$ a la fase martensita $B19'$, datos tomados de la literatura [57], se aprecian dos diferencias importantes:

- I. En la transformación $B2 \rightarrow R$ de este estudio, el cambio de entropía isotérmico máximo fue menor que el reportado en la literatura para la transformación $B2 \rightarrow B19'$, al aplicar un esfuerzo similar.
- II. Por otro lado, la reversibilidad del efecto elastocalórico de la transformación $B2 \rightarrow R$ de este estudio es considerablemente mayor debido a la histéresis más pequeña que presenta en comparación con la transformación $B2 \rightarrow B19'$.

En cuanto a la determinación del cambio de temperatura adiabático, los valores máximos de ΔT_{ad} reversible medidos en la aleación $Ni_{50.5}Ti_{49.5}$ fueron de $|\Delta T_{ad}| \approx 0.5$ y 0.41 K al aplicar y liberar 160 MPa (a 310 K). Estos valores fueron más bajos de los esperados. Se considera que probablemente la condición experimental de adiabaticidad fue deficiente durante el análisis. Otra posibilidad es el comportamiento mecánico especial de la fase R, que es tipo caucho, aunque esto requerirá un estudio adicional para establecer el origen del cambio de temperatura adiabático tan bajo.

Se utilizó otro método de síntesis para las aleaciones *Ti-Ni*: *suction casting*, con el fin de obtener más rápidamente la geometría de las muestras para su caracterización y con una microestructura de granos relativamente distinta a la obtenida por fusión en horno de arco. Estas aleaciones también presentaron las transformaciones de fase $B2 \rightarrow R$ y $R \rightarrow B19'$ cuando se sometieron a los tratamientos térmicos establecidos. La fase $B2$ se identificó mediante la reflexión del plano (110) y la fase R mediante los planos (112), (300) y (202). Por cuestiones de tiempo no pudo evaluarse el efecto elastocalórico en estas muestras de aleación, por lo tanto, queda como una perspectiva de este trabajo.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL SISTEMA *Ni-Mn-Ga*

4.1. Caracterización térmica

De acuerdo con la literatura, las aleaciones *A1* ($Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22}$) y *A2* ($Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$) presentan fase martensita con modulación *5M* y *7M* a temperatura ambiente, respectivamente [63-66]. Por otro lado, las aleaciones *A3.1* ($Ni_{52}Mn_{25}Ga_{23}$), *A3.2* ($Ni_{53}Mn_{23.5}Ga_{23.5}$) y *A3.3* ($Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$) se encuentran en fase martensita con estructura tetragonal no modulada (*NM*) a temperatura ambiente [67]. Por lo tanto, estas 5 aleaciones se sintetizaron para obtener aleaciones en fase martensita con diferente estructura cristalina a temperatura ambiente.

En la Figura 4.1 se muestran las curvas calorimétricas de las 5 aleaciones después del tratamiento térmico de homogeneización, a 1173 K durante 24 horas. En las imágenes se indican como bulto, ya que la curva corresponde a un pedacito cortado del botón de la aleación. Se observa que, la transformación martensítica ocurre en un intervalo de temperaturas de 300 a 380 K aproximadamente. En la Tabla 4.1 se presentan la entalpía, la entropía y las temperaturas de transformación de cada una de las aleaciones sintetizadas, calculadas a partir de las curvas de la Figura 4.1, como se explicó en la sección 1.1.4.

Tabla 4. 1. Características térmicas de las aleaciones *Ni-Mn-Ga*.

Aleación	Enfriamiento				Calentamiento				Histéresis térmica (K)
	M _s (K)	M _F (K)	ΔH (J g ⁻¹)	ΔS (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	A _s (K)	A _F (K)	ΔH (J g ⁻¹)	ΔS (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	
A1 ($Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22}$)	312	305	4.8	14.8	321	327	4.6	14.3	15.5
A2 ($Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$)	366	357	9.3	25	368	377	8.3	22.5	11
A3.1 ($Ni_{52}Mn_{25}Ga_{23}$)	329	319	7.8	24	332	340	9.5	28.0	12
A3.2 ($Ni_{53}Mn_{23.5}Ga_{23.5}$)	338	327	12.3	37	341	352	12.8	37.0	14
A3.3 ($Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$)	320	309	9.9	31	324	334	11.5	34.0	14.5

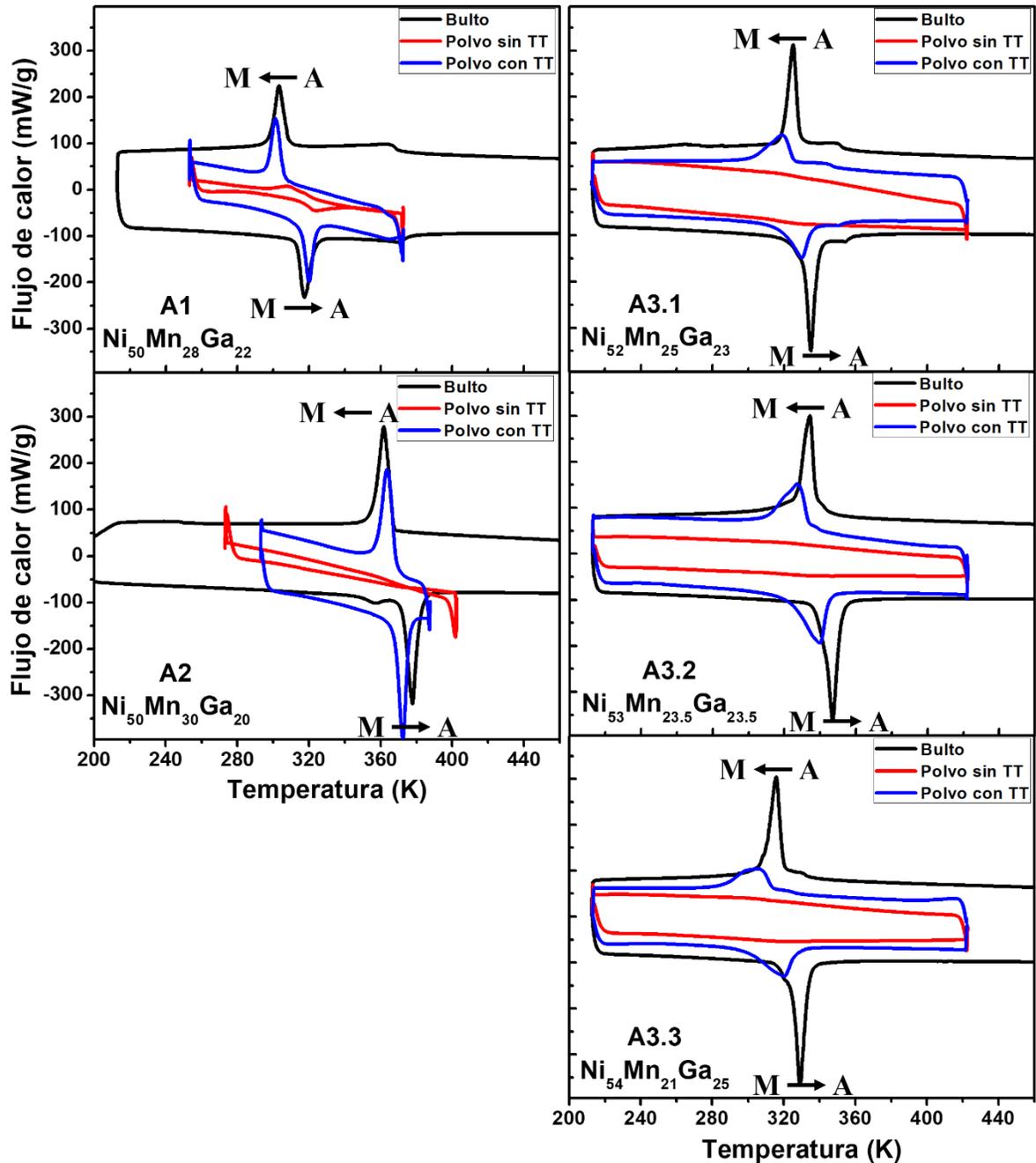


Figura 4. 1. Curvas calorimétricas de las aleaciones Ni-Mn-Ga, en bulto y en polvo.

En la Figura 4.1 también se muestran las curvas calorimétricas de las aleaciones pulverizadas que se utilizaron para el análisis de difracción de rayos X en polvo. La transformación martensítica se inhibió cuando el material se pulverizó, como lo indican las curvas de color rojo. Sin embargo, después de tratarlos térmicamente para liberar el esfuerzo residual de la molienda, la transformación martensítica

apareció nuevamente, como se ve en las curvas de color azul. Aunque, los picos de transformación son más anchos y de menor altura en comparación con las curvas del bulto.

4.2. Estudio estructural

En la Figura 4.2 se muestran los difractogramas de las aleaciones en polvo $A1(Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22})$ y $A2(Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20})$ a temperatura ambiente.

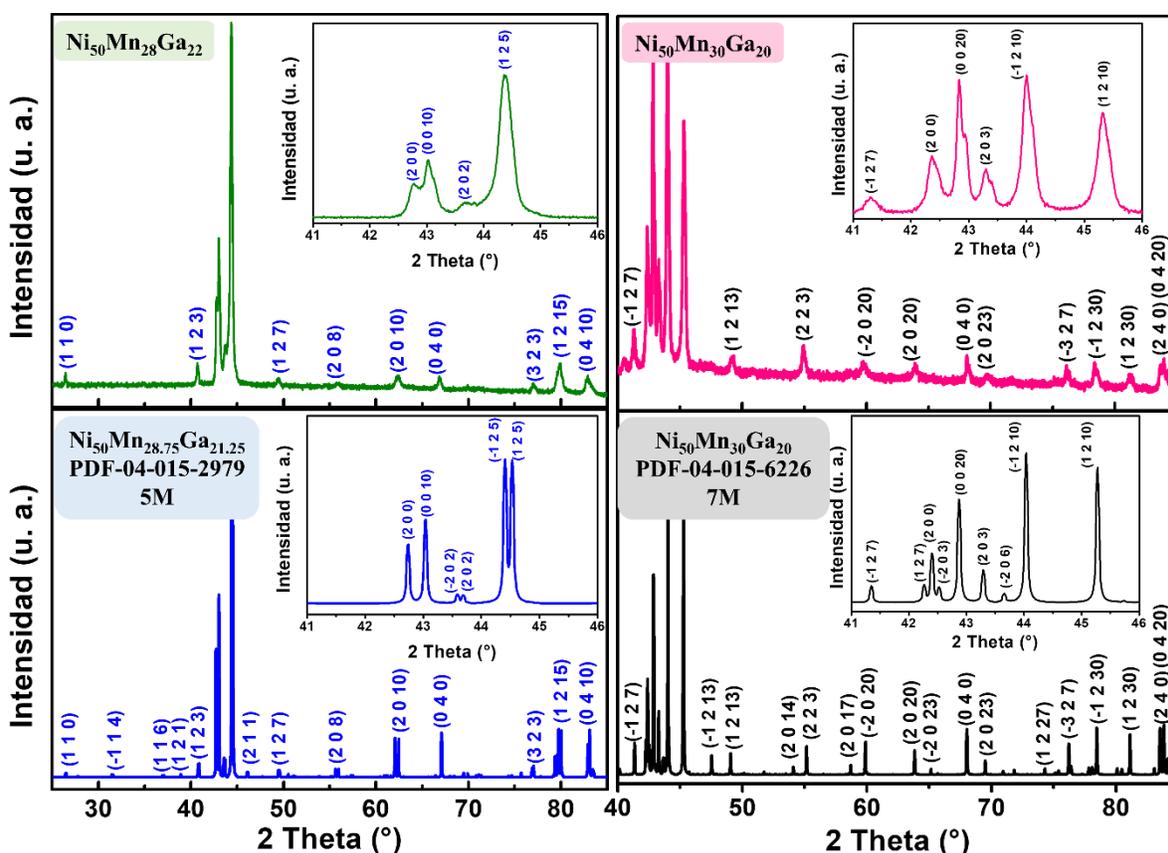


Figura 4. 2. Patrones de difracción de rayos X en polvo, a temperatura ambiente, de las aleaciones $A1(Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22})$ y $A2(Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20})$, indexados con las cartas cristalográficas PDF-04-015-2979 y PDF-04-015-6226, respectivamente.

Del lado izquierdo de la Figura 4.2, el difractograma de la aleación $A1(Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22})$ corresponde a una fase martensita, y se indexó con el patrón de difracción para una estructura cristalina monoclinica con grupo espacial $I2/m$ (12), de la carta

cristalográfica *PDF-04-015-2979*. Mediante el refinamiento de Rietveld del patrón de difracción de rayos X en el polvo se determinaron los siguientes parámetros de red $a = 0.421$ nm, $b = 0.558$ nm, $c = 2.095$ nm y $\beta = 90.23^\circ$. La estructura cristalina de esta martensita es una superestructura con modulación proporcional que se conoce como *5M (C)*, la letra C proviene de la palabra en inglés *commensurable*. Esta superestructura es proporcional ya que se caracteriza por tener un vector de modulación racional $q = 2/5 c$, en otras palabras, tiene una periodicidad de 2 cada 5 celdas unitarias a lo largo del eje c [64]. Esta estructura cristalina se muestra en la Figura 1.14 (c). La aleación *A2(Ni₅₀Mn₃₀Ga₂₀)* se indexó con el patrón de difracción de la carta cristalográfica *PDF-04-015-6226*, que corresponde a una martensita *7M (IC)* en el lado derecho de la Figura 4.2. En este caso, la superestructura tiene una modulación no proporcional (*incommensurable*) con un vector irracional debido a que la periodicidad no se cumple en 7, sino hasta 10 celdas unitarias. Por lo tanto, el vector tiene el siguiente valor $q = 3/10 c$. Entonces, la estructura consta de 10 celdas unitarias a lo largo del eje c y pertenece al grupo espacial monoclinico *P2/m (10)* [66]. Los parámetros de red obtenidos mediante el refinamiento Rietveld son $a = 0.426$ nm, $b = 0.549$ nm, $c = 4.219$ nm y $\beta = 93.50^\circ$. El refinamiento Rietveld y la estructura cristalina de ambas aleaciones se muestran en los anexos.

Finalmente, los difractogramas de las aleaciones *A3.1(Ni₅₂Mn₂₅Ga₂₃)*, *A3.2(Ni₅₃Mn_{23.5}Ga_{23.5})* y *A3.3(Ni₅₄Mn₂₁Ga₂₅)* se muestran en la Figura 4.3. De acuerdo con la referencia [67], las 3 aleaciones deberían estar en fase martensita tetragonal no modulada (*NM*). Sin embargo, los resultados obtenidos experimentalmente no concuerdan con lo reportado, ya que las 3 aleaciones presentan martensita *7M (IC)*. Los 3 patrones de difracción se indexaron con la carta cristalográfica *PDF-04-015-6226*, al igual que el difractograma de la aleación *A2(Ni₅₀Mn₃₀Ga₂₀)*.

Para averiguar el motivo de la diferencia entre los resultados obtenidos y los reportados, se realizó un nuevo estudio de calorimetría diferencial de barrido y

difracción de rayos X con los polvos de todas las aleaciones sin el tratamiento térmico para liberar el esfuerzo residual de la pulverización.

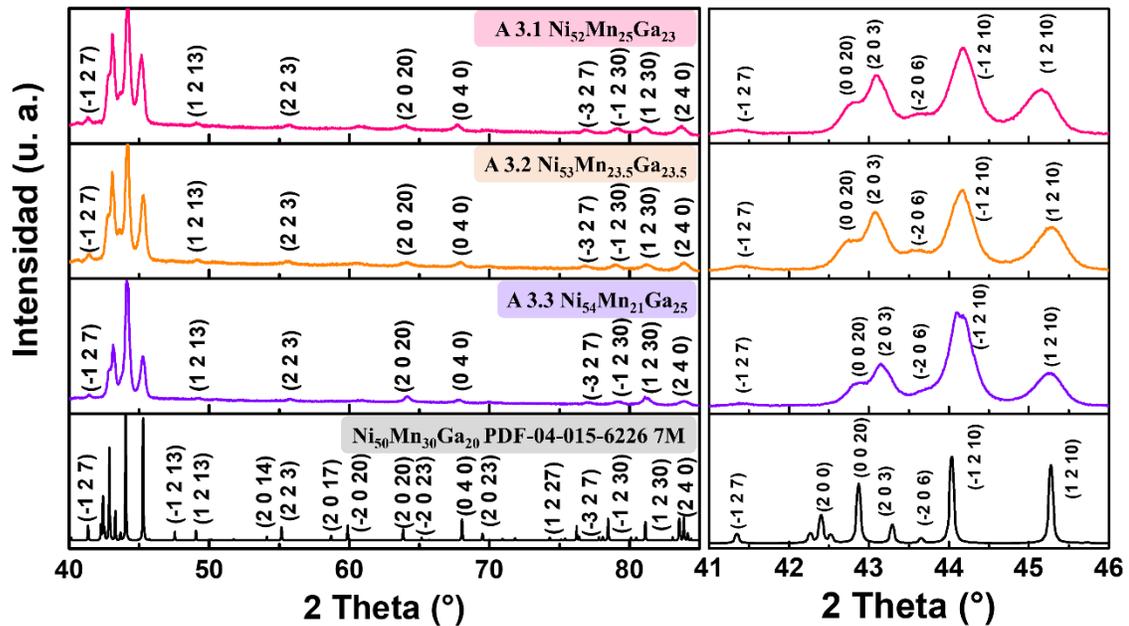


Figura 4. 3. Patrones de difracción de rayos X en polvo, a temperatura ambiente, de las aleaciones A3.1($Ni_{52}Mn_{25}Ga_{23}$), A3.2($Ni_{53}Mn_{23.5}Ga_{23.5}$) y A3.3($Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$), indexados con la carta cristalográfica PDF-04-015-6226.

Como se mencionó anteriormente, la transformación martensítica no es visible en las curvas calorimétricas de los polvos sin el tratamiento térmico para liberar el esfuerzo residual de la molienda. De acuerdo con los resultados que se muestran en la Figura 4.4, los polvos de todas las aleaciones sin tratamiento térmico, es decir sin transformación martensítica, presentaron una estructura tetragonal. Estos resultados coinciden con lo reportado en la literatura de referencia para la síntesis de las aleaciones [67]. Además, Gaitzsch y colaboradores reportaron un comportamiento similar, descrito como transformación de fase inducida por deformación plástica [68]. En ese estudio, la muestra en bulto se templó para darle una estructura modulada. Posteriormente, cuando la muestra se pulverizó, la estructura cambió a *NM* debido al esfuerzo mecánico aplicado. Ellos reportaron que al realizar una rampa de calentamiento por encima de A_F y luego enfriamiento a temperatura ambiente podría recuperarse un pequeño porcentaje de la estructura modulada. Sin embargo, fue necesario someter el polvo a un tratamiento térmico de

873 K durante 14 horas para recuperar completamente la estructura cristalina original, similar a la del bulto. Por lo tanto, es importante realizar un buen protocolo al preparar las muestras en polvo para los análisis de difracción de rayos X.

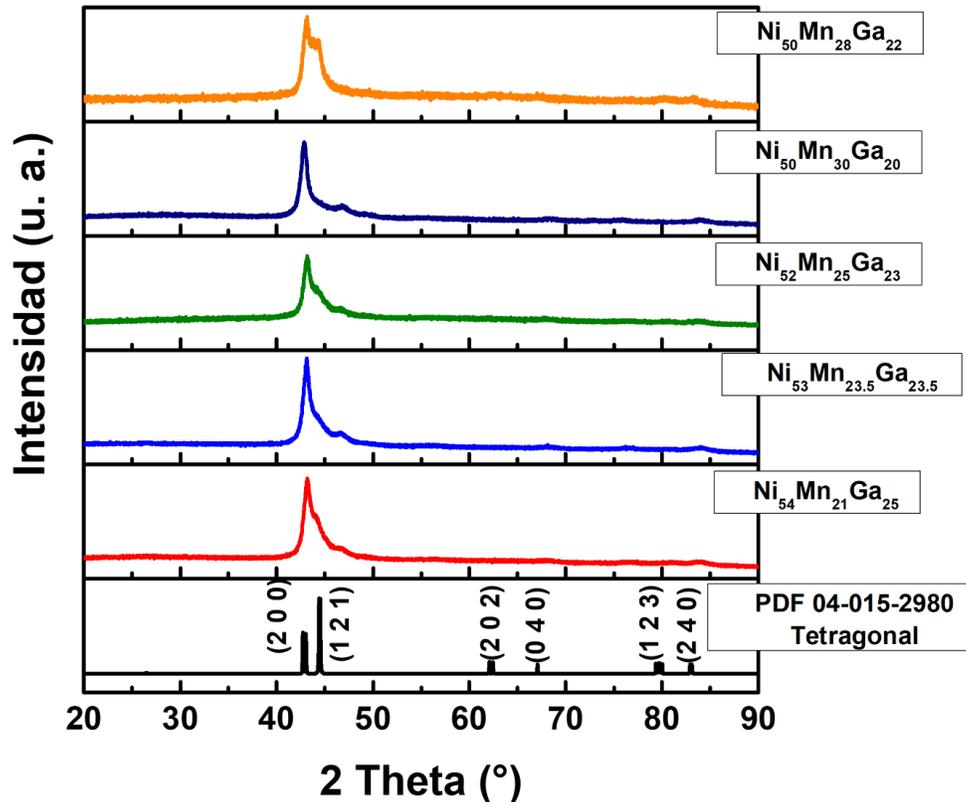


Figura 4. 4. Patrones de difracción de rayos X de los polvos sin tratamiento térmico de las aleaciones Ni-Mn-Ga, indexados con la carta cristalográfica PDF-04-015-2980 correspondiente a una estructura tetragonal.

Las siguientes caracterizaciones y evaluaciones se harán solamente con las aleaciones $A1(Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22})$ y $A2(Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20})$, debido a que estas aleaciones sintetizadas presentaron martensita $5M$ y $7M$ a temperatura ambiente, respectivamente.

Se realizó un análisis de difracción de rayos X a temperatura ambiente y otro por encima de la A_F de las aleaciones con martensita modulada $5M$ y $7M$. En la Figura 4.5 se muestran los difractogramas de la aleación $A1(Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22})$ y en la Figura 4.6 los de la aleación $A2(Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20})$. Para realizar estas mediciones la configuración del equipo fue diferente, acoplando un horno para poder realizar los

análisis por encima de temperatura ambiente. Además, el portamuestras fue distinto al que se utiliza normalmente, en este caso se utilizó un portamuestras de platino. En los difractogramas obtenidos aparecen los picos característicos del platino y están indicados con líneas punteadas en las Figuras 4.5 y 4.6. Estas líneas punteadas sirven de guía visual para excluir los picos que no corresponden a la fase martensita o austenita, según sea el caso.

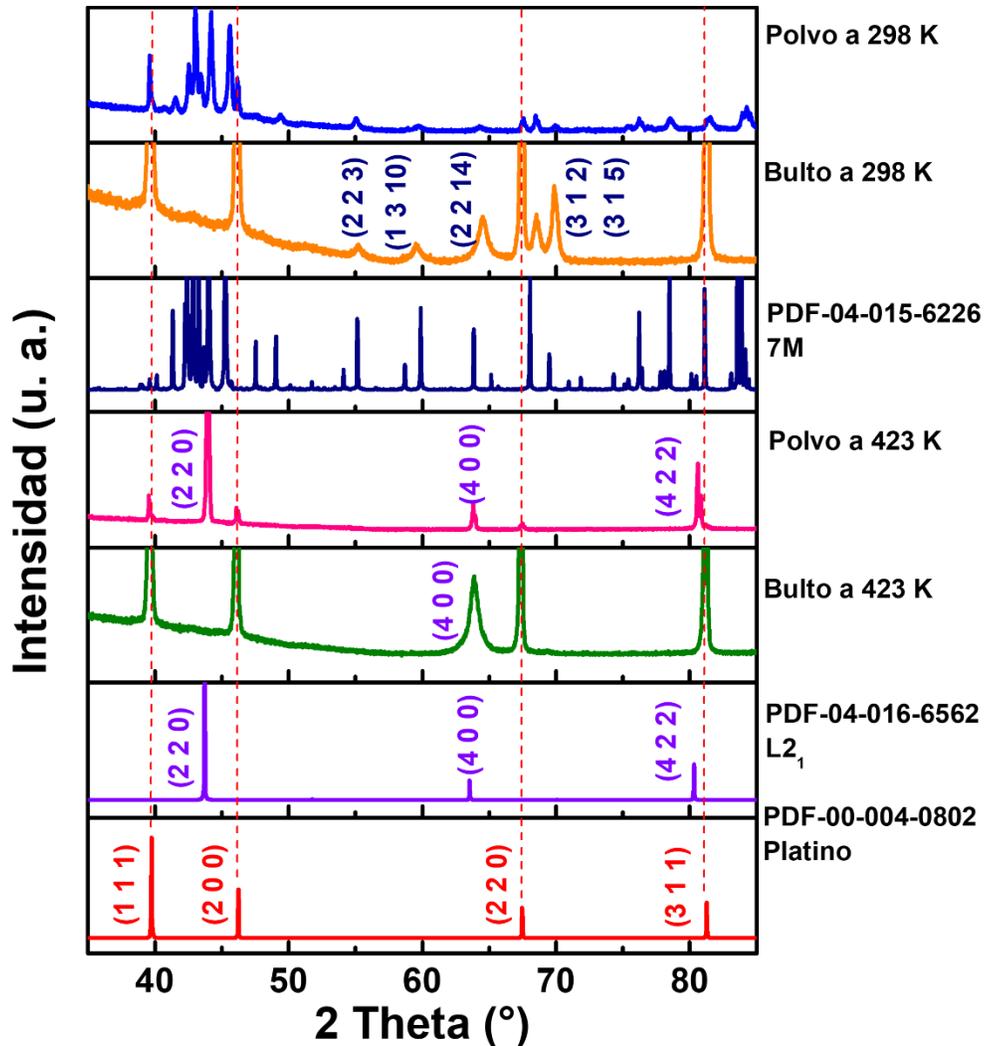


Figura 4. 5. Patrones de difracción de rayos X en polvo y en bulto de la aleación $A1(Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22})$ a diferentes temperaturas.

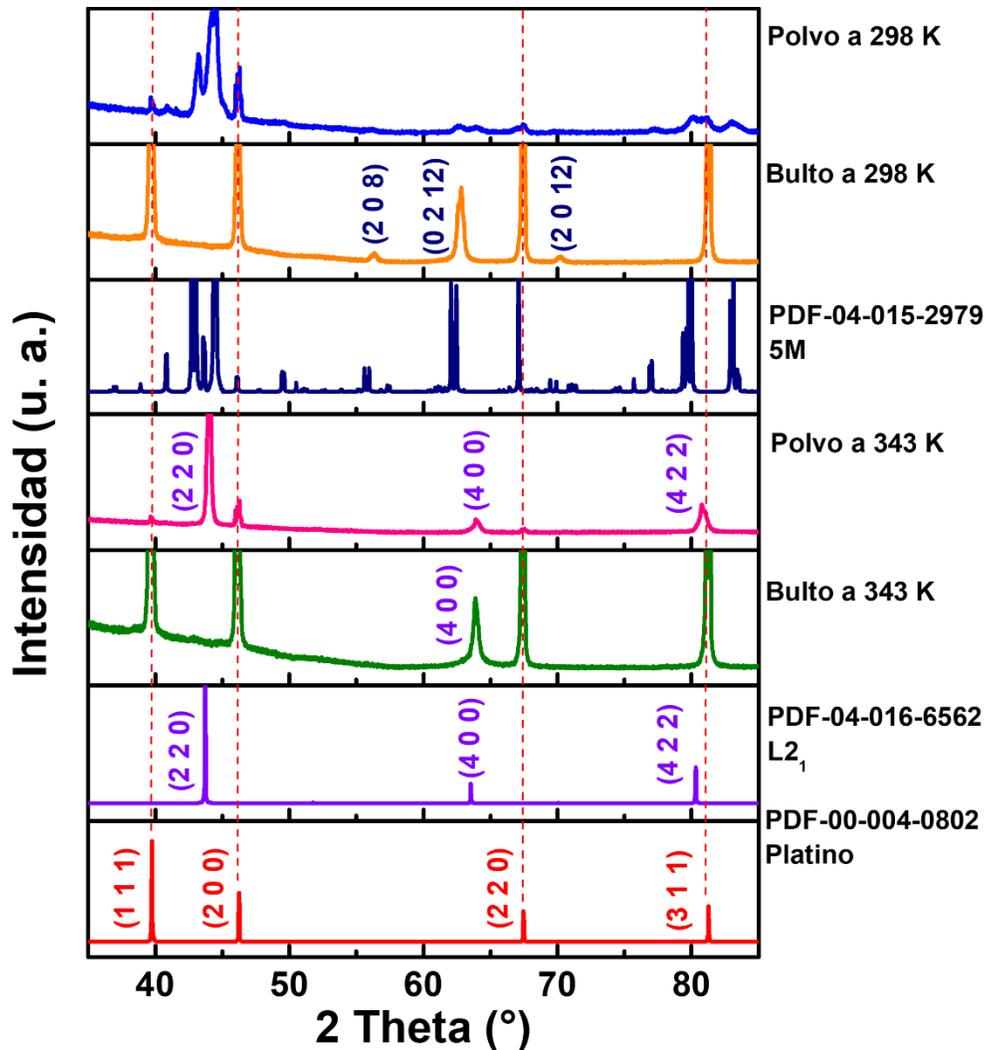


Figura 4. 6. Patrones de difracción de rayos X en polvo y en bulto de la aleación $A2(Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20})$ a diferentes temperaturas.

Los difractogramas de los polvos a temperatura ambiente (~298 K) están en color azul claro, y corresponden a una estructura modulada, como se indicó en la Figura 4.2 donde los picos de la modulación se observan en $2\theta = 41 - 46^\circ$. Las curvas de color rosa corresponden a los difractogramas de los polvos obtenidos a una temperatura por encima de A_F , que se indexaron con la carta cristalográfica PDF-04-016-6562 que corresponde a una estructura $L2_1$ con grupo espacial $Fm-3m$ (225). Los planos de la austenita que difractan son el (220), (400) y (422) en $2\theta = 44^\circ, 64^\circ$ y 81° , respectivamente. Los difractogramas del bulto se obtuvieron en muestras con área transversal perpendicular al crecimiento de los granos. En los

difractogramas obtenidos por encima de A_F (curvas en color verde), se observa que el único plano difractado es el (400) en $2\theta = 64^\circ$. Por lo tanto, los planos (400) se apilan en dirección paralela a la dirección del crecimiento de los granos, generando textura en la aleación durante la síntesis [69]. Finalmente, las curvas de color naranja corresponden a los difractogramas del bulto a temperatura ambiente, a diferencia del polvo la modulación se observa en un intervalo de 55 a 75° , debido a la textura.

4.3. Microscopía

La composición química de las aleaciones $A1(Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22})$ y $A2(Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20})$ se determinó mediante espectroscopía de energía dispersiva. Este análisis se realizó para demostrar que la composición experimental de las aleaciones es cercana a la composición nominal. Los valores obtenidos fueron $Ni_{50.6\pm 0.2}Mn_{29.1\pm 0.2}Ga_{20.3\pm 0.2}$ y $Ni_{50.4\pm 0.1}Mn_{31.0\pm 0.1}Ga_{18.6\pm 0.1}$ para las aleaciones $A1(Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22})$ y $A2(Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20})$, respectivamente. En la Figura 4.7 se muestran 2 de los espectros de obtenidos en el análisis, donde se muestra que los elementos de la composición nominal están presentes en la aleación.

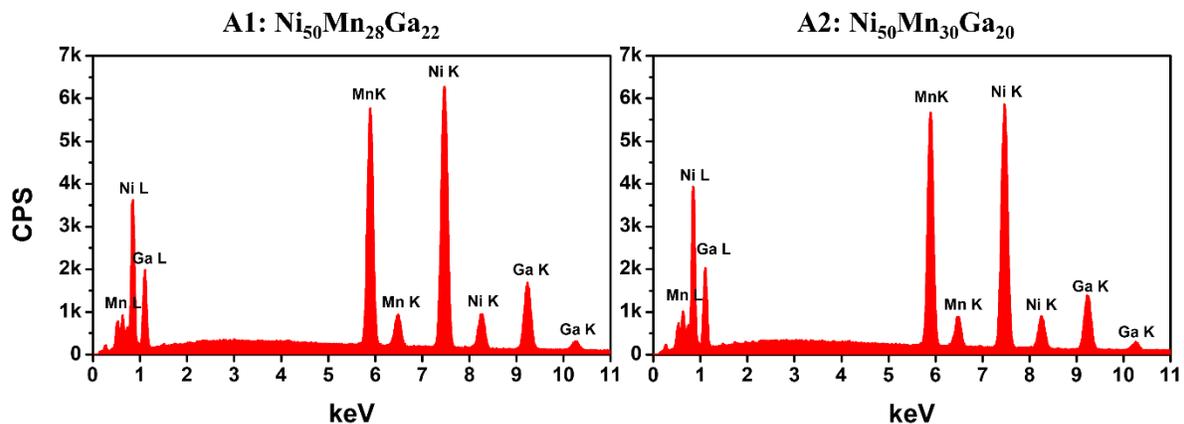


Figura 4. 7. Espectro de energía dispersiva de las aleaciones $A1(Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22})$ y $A2(Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20})$.

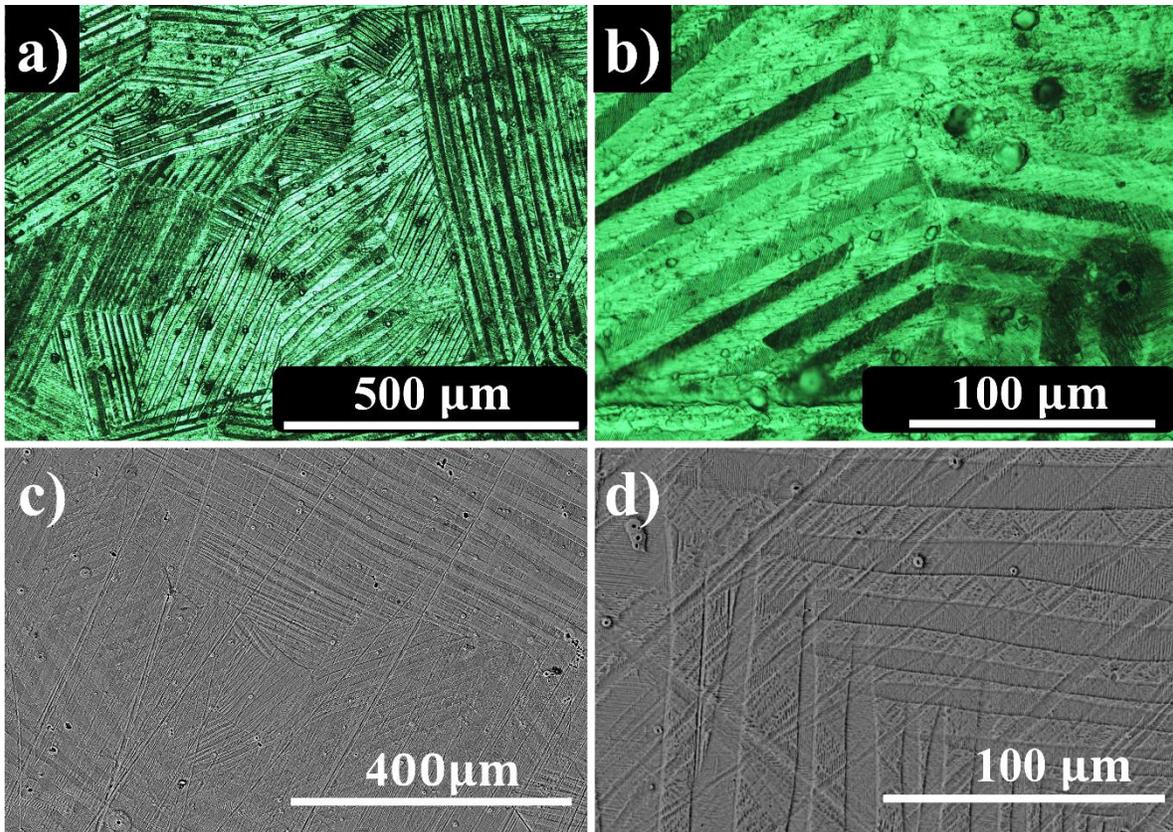


Figura 4. 8. (a) y (b) Imágenes de microscopía óptica y (c) y (d) imágenes de microscopía electrónica de barrido tomadas con el detector de electrones retrodispersados en la aleación A1($Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22}$).

En las imágenes de microscopía óptica de la Figura 4.8 (a) y (b) se muestra la morfología típica de la martensita 5M. El contraste de las martensitas está directamente relacionado con la dirección del haz óptico sobre la muestra durante el análisis [70]. Sin embargo, las micrografías muestran una estadística de la morfología de las martensitas debido a que las aleaciones son policristalinas y las maclas están orientadas aleatoriamente.

La microestructura de la martensita 5M exhibe una morfología en forma de plaquetas de tamaño micrométrico, distribuidas alternativamente. Las plaquetas tienen un orden específico y sus límites están muy bien definidos. Además, en los incisos (c) y (d) de la Figura 4.8 se observa una subestructura dentro de las plaquetas de martensita que exhiben morfología de laminillas finas, cortas y paralelas entre sí. Estas subestructuras son normales a la interfaz de las plaquetas

de martensita [71]. Li y colaboradores reportaron que, hay cuatro tipos de laminillas con distinta orientación distribuidas alternativamente en una placa de martensita. Estas variantes están relacionadas entre sí generando 3 arreglos diferentes [72].

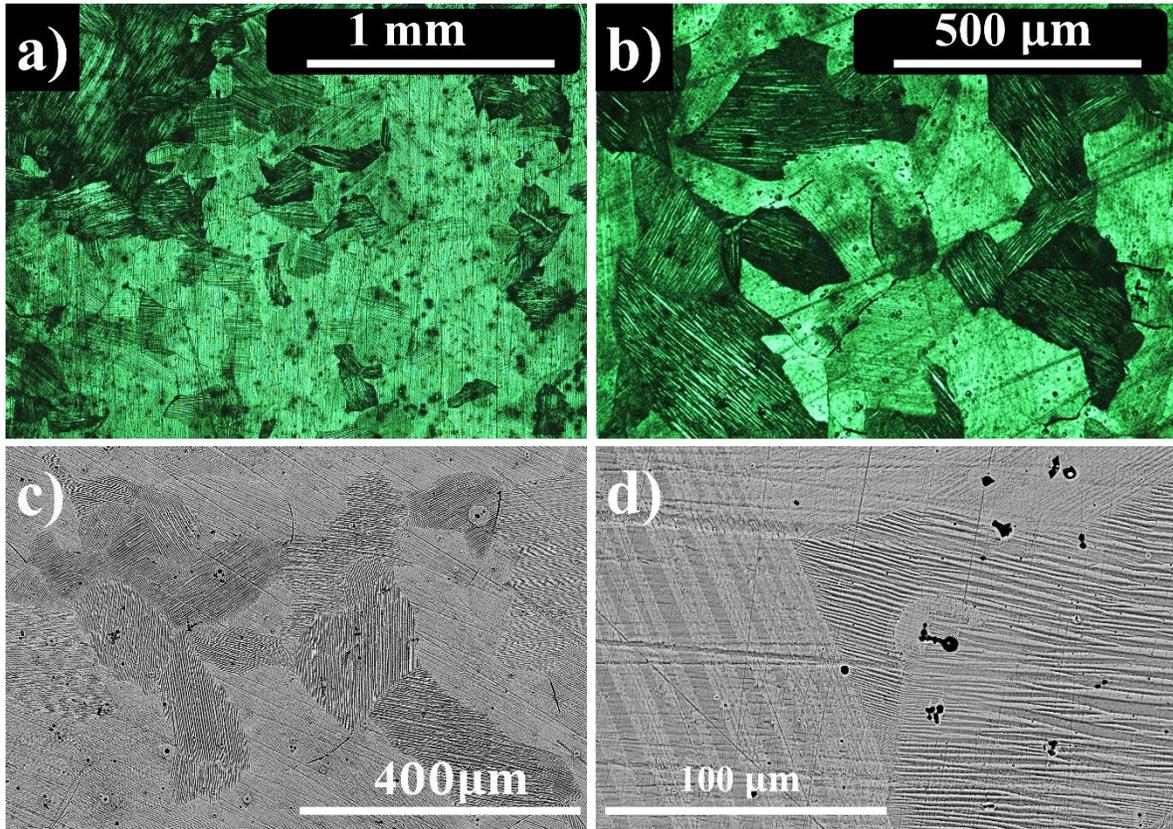


Figura 4. 9. (a) y (b) Imágenes de microscopía óptica y (c) y (d) imágenes de microscopía electrónica de barrido tomadas con el detector de electrones retrodispersados de la aleación $A2(Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20})$.

En la Figura 4.9 se muestra se muestra la morfología típica de la martensita 7M. Este tipo de martensita es más pequeño en comparación con las plaquetas de la martensita 5M, ya que su tamaño es menor a $1 \mu m$. En los incisos (a), (b) y (c) se nota que las plaquetas de martensita se acomodan y se agrupan en colonias dentro de un grano original de austenita. La martensita que se forma se conoce como martensita tipo “*tweed*” por la apariencia que tienen. Se sabe que la estructura cristalina y la microestructura de la martensita están intrínsecamente relacionadas [73]. Por lo tanto, la modulación es la responsable de esta morfología tan particular de la martensita 7M debido a la gran deformación que ésta implica. Cuando ocurre

la modulación, las maclas se forman a nivel nanométrico para preservar la restricción estructural del plano invariante, donde el tamaño de las variantes individuales es comparable con las distancias interatómicas. Esto da como resultado un mayor número de variantes y límites de macla en la estructura modulada, con una energía relativamente baja. Por esta razón, la martensita monoclinica $7M$ se considera como una fase adaptable de nano-maclas [66, 74].

4.4. Microdureza Vickers

Los parámetros de la medición fueron: carga de 1 kg, 5 s de carga, 15 s de duración y 5 s de descarga. Los valores de HV fueron de 255 ± 7 y 255 ± 10 para las aleaciones $A1(Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22})$ con martensita $5M$ y $A2(Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20})$ con martensita $7M$, respectivamente. Estos valores coinciden con los reportados en la literatura para una aleación de composición cercana a la composición estequiométrica Ni_2MnG , con un valor de 290 HV aproximadamente [75].

4.5. Ensayos mecánicos en máquina universal

En la Figura 4.10 se muestran las curvas de esfuerzo-deformación de las aleaciones $A1(Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22})$ y $A2(Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20})$. La forma de estas curvas muestra la deformación de las muestras en varias etapas durante la aplicación de esfuerzo hasta llegar a la ruptura del material. Cabe mencionar que los ensayos esfuerzo-deformación fueron realizados en fase martensita a temperatura ambiente, por debajo de M_F . La Figura 4.11 describe la reorientación de las variantes de martensita existentes en la muestra a medida que el esfuerzo va incrementando.

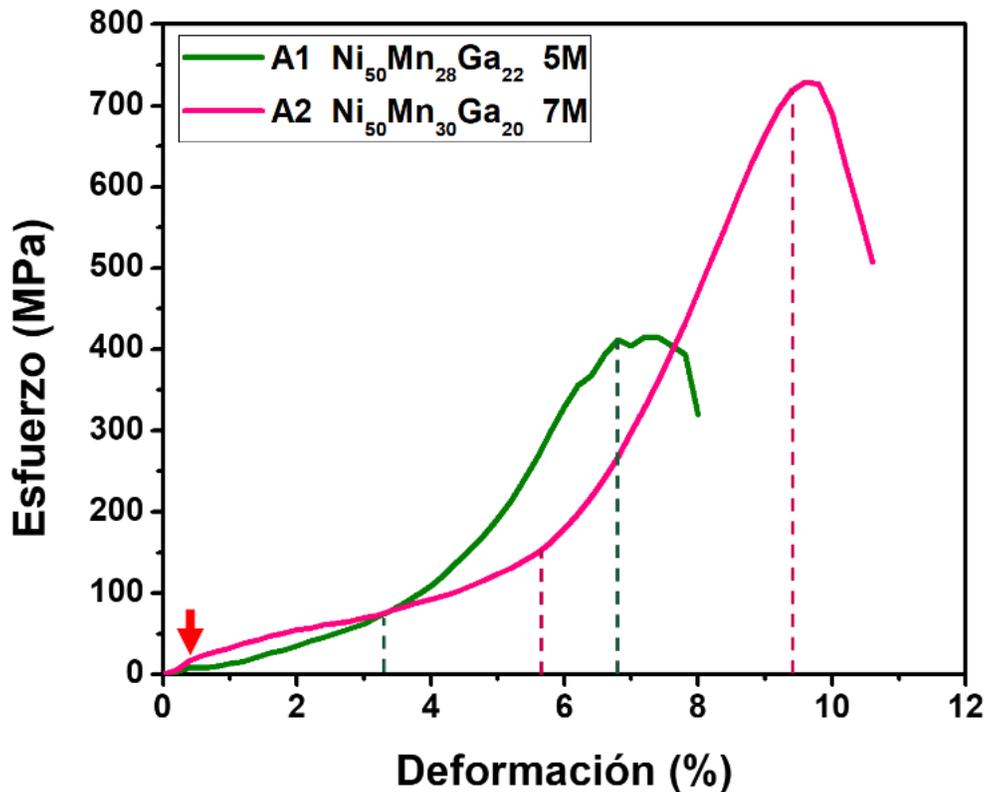


Figura 4. 10. Curvas de esfuerzo-deformación de las aleaciones A1 ($Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22}$) y A2 ($Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$) a temperatura ambiente.

Debido al comportamiento de las curvas de la Figura 4.10, y suponiendo que se produce una deformación debido a la reorientación de variantes de martensita, el análisis se dividió en 3 etapas. La primera empieza con una región elástica (indicada con la flecha roja a 0.2% de la deformación y 20 MPa aproximadamente), donde las muestras podrían volver a su longitud original si el esfuerzo aplicado fuera retirado y suponiendo no se inicia el proceso de reorientación de las variantes, provocando una deformación aparentemente plástica. En la literatura se ha reportado que para las aleaciones *Ni-Mn-Ga* el esfuerzo necesario para mover un solo límite macla existente en un monocristal (con estructura cristalina *5M*) es muy pequeño, de aproximadamente 1 MPa [76]. Sin embargo, ese valor puede aumentar debido a la presencia de más de una variante de maclas de martensita, por defectos cristalinos o por los límites de los granos en aleaciones policristalinas.

La reorientación de las variantes de martensita se produce en la etapa 2, que se manifiesta como una meseta en las curvas de esfuerzo-deformación. En la Figura 4.10 se puede observar que, para ligeros incrementos en el esfuerzo aplicado se producen grandes deformaciones, siendo la aleación $A1(Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22})$ la que presenta una deformación asistida mayor en comparación con la aleación $A2(Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20})$.

Desfavorablemente, la etapa 3 de la curva esfuerzo-deformación de la aleación $A1(Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22})$, que corresponde a la zona elástica de la martensita y esfuerzo último previo a la fractura, también ocurren a esfuerzos bajos en comparación con la aleación $A2(Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20})$. Las muestras deformadas hasta esta región, o por debajo de ella, pueden recuperar su forma después de un calentamiento por encima de A_F . Por encima de esta región, la deformación es plástica llegando hasta la fractura, como se observa en el final de ambas curvas.

La deformación máxima de las aleaciones con martensita $7M$ y $5M$ fue de 10.6% y 8%, respectivamente; por lo tanto, la martensita $7M$ es más dúctil. Además, la martensita $7M$ también es más tenaz, ya que el área bajo la curva esfuerzo-deformación es mayor. Esto quiere decir que, puede almacenar una mayor cantidad de energía antes de llegar a la fractura. El valor del esfuerzo máximo alcanzado es mayor en la martensita $7M$ con 728 MPa, en comparación con la martensita $5M$ que alcanzó un valor de 415 MPa. Finalmente, el módulo elástico de la martensita reorientada en ambas aleaciones es similar, y se relaciona con los resultados de la microdureza Vickers, donde los valores también son muy parecidos.

De estas dos aleaciones, la $A2(Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20})$ con martensita $7M$ podría ser la más apropiada para su aplicación en refrigeración de estado sólido, debido a la gran deformación y tenacidad que presentó. Por lo tanto, se espera que presente una alta resistencia a la fatiga bajo esfuerzos controlados. Aunque, es necesario realizar ensayos de fatiga e impacto para tener un conocimiento más amplio de las propiedades mecánicas de estas aleaciones.

4.6. Cambio de entropía isotérmico

En la Figura 4.11 se muestran las curvas de longitud en función de la temperatura de las aleaciones $A1(Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22})$ y $A2(Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20})$ con martensita $5M$ y $7M$, respectivamente. De acuerdo con las temperaturas de transformación reportados en la Tabla 4.1, las curvas de la longitud en función de la temperatura de la aleación $A1(Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22})$ se obtuvieron en un intervalo de temperatura de 290 a 345 K y las de la aleación $A2(Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20})$ en un intervalo de intervalo de temperatura de 350 a 395 K aproximadamente, para obtener una buena línea base al momento de calcular el efecto elastocalórico.

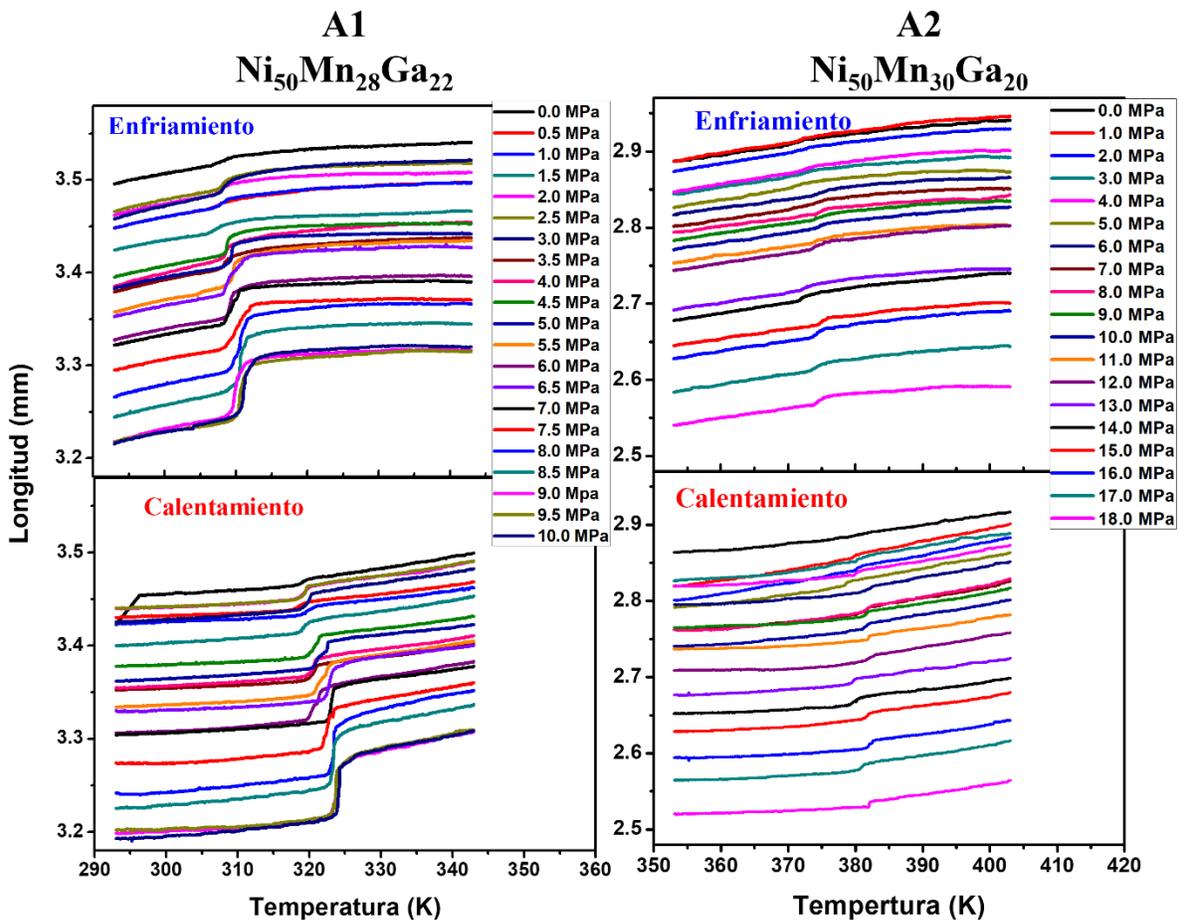


Figura 4. 11. Curvas de longitud en función de la temperatura de las aleaciones $A1(Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22})$ y $A2(Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20})$.

En la Figura 4.11, del lado izquierdo se encuentran las curvas la longitud en función de la temperatura de la aleación $A1(Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22})$ durante el enfriamiento y el calentamiento, aplicando distintos esfuerzos que van desde 0 hasta 10 MPa y aumentando 0.5 MPa en cada medición. En el caso de la aleación $A2(Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20})$, el esfuerzo aplicado aumentó 1 MPa entre cada medición desde 0 hasta 18 MPa. Los valores de esfuerzo se obtuvieron mediante la relación $\sigma = F / A$, donde la fuerza F y la sección transversal de las muestras A se consideran constantes. De acuerdo con las curvas de longitud en función de la temperatura de ambas aleaciones, la transformación se desplaza a mayor temperatura a medida que aumenta el esfuerzo aplicado, indicando un efecto calórico convencional [25]. Además, el cambio de la longitud de la muestra debido a la transformación martensítica inducida por esfuerzo es mayor en la aleación $A1(Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22})$ que en la $A2(Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20})$.

El desplazamiento de las temperaturas de transformación en función del esfuerzo se calculó mediante la siguiente expresión:

$$\frac{\Delta T_0}{\Delta \sigma} = \frac{T_0^{\sigma \neq 0} - T_0^{\sigma = 0}}{\sigma^{\neq 0} - \sigma^{=0}} \quad \text{Ecuación 4. 1}$$

donde la T_0 se calcula a partir de las curvas de la longitud en función de la temperatura aplicando la Ecuación 1.1 y $\Delta \sigma$ es el esfuerzo aplicado. Los valores del desplazamiento de las temperaturas de transformación al aplicar 10 MPa fueron de 0.44 y 0.27 K MPa⁻¹ para las aleaciones $A1(Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22})$ y $A2(Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20})$, respectivamente.

El efecto elastocalórico se cuantificó como el cambio de la entropía isotérmico inducido por un esfuerzo uniaxial aplicado en compresión (ΔS_{iso}), a partir de las curvas de longitud en función de la temperatura mediante la Ecuación 1.31. Las curvas ΔS_{iso} en función de la temperatura se grafican en la Figura 4.12, en la parte superior de la gráfica se encuentran las curvas obtenidas durante el enfriamiento y en la parte inferior las del calentamiento.

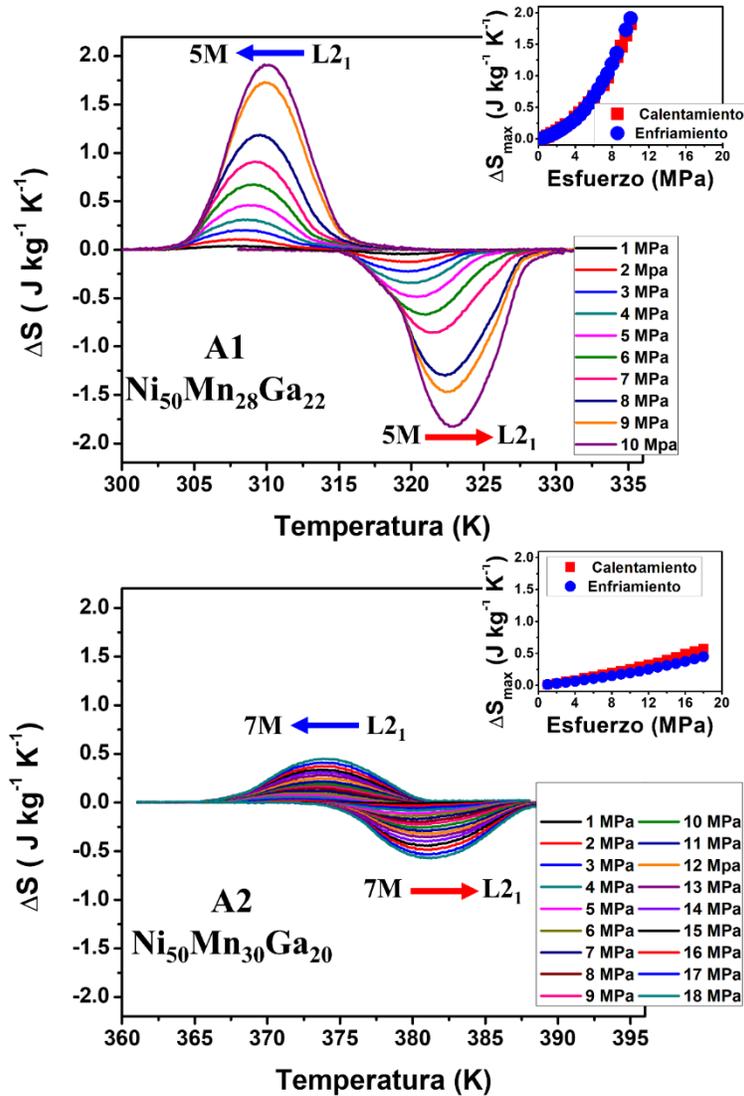


Figura 4. 12. Curvas del cambio de entropía isotérmico en función de la temperatura, para distintos valores de esfuerzo uniaxial aplicado en compresión, de la aleación A1($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$) y A2($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$).

Los valores máximos de ΔS_{iso} obtenidos para la aleación A1($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$) fueron de 1.91 $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ durante el enfriamiento y de 1.83 $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ durante el calentamiento, al aplicar 10 MPa. Para la aleación A2($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$), los valores máximos fueron 0.19 $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ durante el enfriamiento y de 0.26 $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ durante el calentamiento, al aplicar 10 MPa. Adicionalmente, se obtuvieron valores de 0.44 $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ durante el enfriamiento y de 0.57 $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ durante el calentamiento, al aplicar hasta 18 MPa. Estos valores son comprobables con los resultados publicados

sobre una aleación *Ni-Mn-Ga* dopado con *Co*, la cual exhibe un máximo de $\sim 2.5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ al aplicar un esfuerzo de 9.79 MPa [77].

La capacidad de refrigeración se utiliza frecuentemente como una figura de mérito en lo que se refiere a los efectos calóricos, y está relacionada con la cantidad de energía que la muestra puede intercambiar con sus alrededores. Implementando la ecuación 1.32, la aleación $A1(Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22})$ presentó un valor de 9.43 J Kg^{-1} considerando los límites de integración en el ancho a la altura media del pico a 10 MPa. En el caso de la aleación $A2(Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20})$, los valores de la capacidad de refrigeración fueron de 1.26 J Kg^{-1} y 2.89 J Kg^{-1} para 10 y 18 MPa, respectivamente.

De acuerdo con la hipótesis, se esperaba que el efecto elastocalórico de la aleación $A2(Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20})$ con martensita $7M$ fuera mayor. Sin embargo, es evidente que el efecto elastocalórico evaluado como ΔS_{iso} de la aleación $A1(Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22})$ es mucho más grande que el de la aleación $A2(Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20})$. Esto podría estar relacionado con el comportamiento observado en las curvas de esfuerzo-deformación debido a que el efecto elastocalórico se evaluó aplicando esfuerzos relativamente pequeños. Vale la pena mencionar que la aleación $A1(Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22})$ con martensita $5M$ se fracturó durante las mediciones de longitud en función de la temperatura al aplicar 11 MPa. Por lo tanto, el intervalo de trabajo respecto al esfuerzo aplicado es muy pequeño, de 0-10 MPa. En cuanto a las mediciones de la longitud de la aleación $A2(Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20})$, esta se realizó aplicando hasta 18 MPa sin sufrir daños, aproximadamente el doble del esfuerzo que soportó la aleación $A1(Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22})$. No fue posible realizar mediciones por encima de 18 MPa por el límite de fuerza del equipo. Sin embargo, si se realizaran mediciones aplicando esfuerzos mayores, podría demostrarse que el efecto elastocalórico de la aleación $A2(Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20})$ medido como ΔS_{iso} es mayor que el de la aleación $A1(Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22})$ con martensita $5M$.

En la Figura 4.13 se muestran las curvas del cambio de entropía isotérmico reversible de las aleaciones $A1(Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22})$ y $A2(Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20})$, con martensita $5M$ y $7M$, respectivamente.

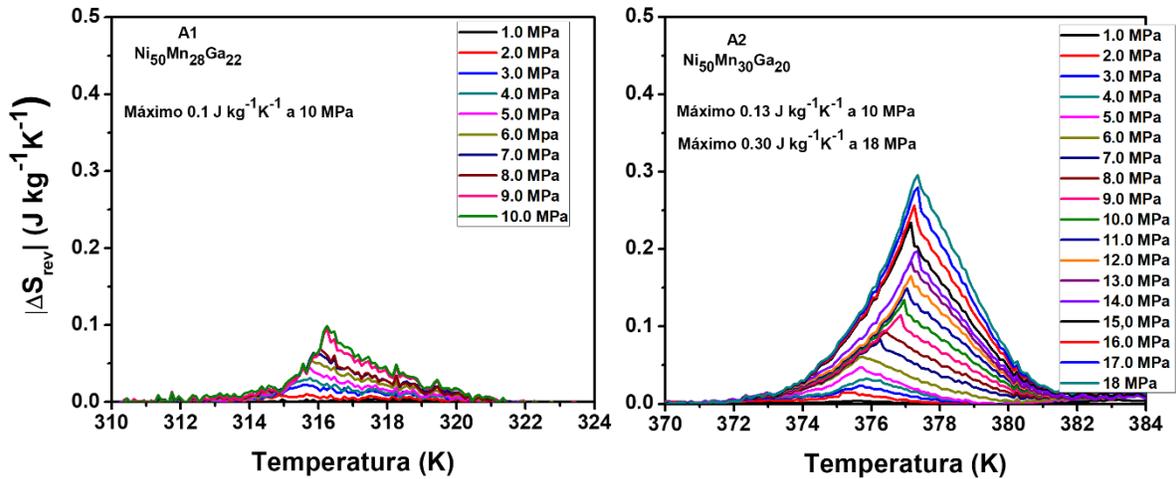


Figura 4. 13. Curvas del cambio de entropía isotérmico reversible en función de la temperatura, para distintos valores de esfuerzo uniaxial aplicado en compresión, de las aleaciones A1($Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22}$) y A2($Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$).

Los valores máximos del ΔS_{iso} reversible obtenidos fueron 0.1 y $0.13 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ aplicando 10 MPa , para las aleaciones con martensita $5M$ y $7M$ respectivamente. En la aleación con martensita $7M$ se alcanzó un valor mucho mayor, de $0.3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ al aplicar hasta 18 MPa . Por lo tanto, la aleación A2($Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$) con martensita $7M$ presenta un cambio de entropía isotérmico reversible mayor que la aleación A1($Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22}$) con martensita $5M$. Estos resultados están directamente relacionados con la histéresis térmica de las aleaciones y el desplazamiento de sus temperaturas de transformación en función del esfuerzo aplicado. Entonces, aunque la aleación A1($Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22}$) presentó un desplazamiento de las temperaturas de transformación de hasta 0.44 K MPa^{-1} al aplicar 10 MPa , la limitante fue su histéresis térmica de 15 K . En contraste, aunque el desplazamiento de las temperaturas de transformación de la aleación A2($Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$) fue de 0.27 K MPa^{-1} al aplicar 10 MPa , menor al de la aleación A1($Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22}$), su histéresis térmica de 11 K favoreció la reversibilidad de su efecto elastocalórico.

4.7. Discusión

En las aleaciones del sistema *Ni-Mn-Ga*, variando la composición química se pudieron obtener transformaciones de fase en un intervalo de temperatura de 300 a 380 K, apropiadas para realizar mediciones en el equipo con un intervalo de trabajo por encima de temperatura ambiente.

La preparación de las muestras mediante molienda mecánica, para los análisis de difracción de rayos X en polvo, produjo una transformación de fase inducida por deformación, con estructura cristalina tetragonal no modulada. Posterior a un tratamiento térmico adecuado para liberar el esfuerzo residual, se recuperó la estructura original que se tenía antes de la molienda, es decir, de martensita modulada.

Mediante difracción de rayos X se identificó la modulación de las diferentes fases martensíticas presentes en las aleaciones *Ni-Mn-Ga*. La aleación $A1(Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22})$ presentó una martensita modulada de tipo $5M$ (*C*) y la aleación $A2(Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20})$ una martensita modulada tipo $7M$ (*IC*). Ambas aleaciones presentaron una estructura cúbica tipo $L2_1$ para la fase de alta temperatura. Además, estas aleaciones presentaron textura para los planos (400) en austenita.

Las aleaciones $A1(Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22})$ y $A2(Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20})$ presentaron la microestructura típica de la martensita. En particular las plaquetas de la martensita $7M$ en la aleación $A2(Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20})$ son más pequeñas que las de la martensita $5M$ en la aleación $A1(Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22})$, con una diferencia de un orden de magnitud. Cabe señalar que esta diferencia podría determinar la deformación máxima posible en las mediciones de longitud en función de la temperatura, aplicando un esfuerzo constante. Esto debido a que la reorientación de cada variante contribuye con un porcentaje a la deformación total del policristal.

En cuanto a las propiedades mecánicas, la microdureza Vickers no mostró una diferencia sustancial entre la microestructura de las martensitas $5M$ y $7M$, en las aleaciones del sistema *Ni-Mn-Ga*. Sin embargo, en los ensayos de esfuerzo-

deformación la aleación con martensita *7M* presentó una resistencia máxima a la compresión mayor que la aleación con martensita *5M*. Asimismo, la martensita *7M* presentó una mayor ductilidad y por lo tanto mayor tenacidad que la martensita *5M*. A bajos esfuerzos, dichas curvas muestran que la energía necesaria para la reorientación de las variantes de martensita *5M* es menor comparada con la de la martensita *7M*.

El efecto elastocalórico en las aleaciones $A1(Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22})$ y $A2(Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20})$ es convencional, presentando un desplazamiento de las temperaturas de transformación hacia temperaturas más altas. Los valores máximos del cambio de entropía isotérmico de la aleación $A1(Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22})$ con martensita *5M*, al aplicar 10 MPa, fueron de $1.91 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ durante el enfriamiento y de $1.83 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ durante el calentamiento. En contraste, los valores de ΔS_{iso} de la aleación $A2(Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20})$ con martensita *7M*, fueron $0.19 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ durante el enfriamiento y de $0.26 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ durante el calentamiento, al aplicar 10 MPa. En resumen, el efecto elastocalórico es mayor para la martensita de menor modulación, aplicando esfuerzos relativamente bajos, lo cual fue contrario a lo esperado. Por lo tanto, la hipótesis no pudo comprobarse para este sistema de aleaciones.

Por otro lado, la aleación con martensita *7M* presentó un ΔS_{iso} reversible alto, del ~50% respecto al ΔS_{iso} máximo obtenido en el enfriamiento. En contraste, la aleación con martensita *5M* presentó un ΔS_{iso} reversible más pequeño, del ~5 %.

Finalmente, debe señalarse que 10 MPa es un esfuerzo relativamente bajo en este tipo de estudios. Los resultados de las aleaciones del sistema *Ni-Mn-Ga* se compararon a este esfuerzo porque la aleación con martensita *5M* ya no soportó un esfuerzo mayor debido a la fractura. En cambio, la aleación con martensita *7M* soportó un esfuerzo de hasta 18 MPa sin sufrir daños. Por lo tanto, para determinar que la aleación con martensita *7M* puede mostrar un cambio de entropía más importante, es necesario realizar las mediciones con esfuerzos mayores a 18 MPa.

5. CONCLUSIONES

5.1. Sistema *Ti-Ni*

1. Para una composición particular ($Ni_{50.5}Ti_{49.5}$) y mediante tratamientos térmicos apropiados se pudieron separar las temperaturas de las transformaciones $B2 \rightarrow R$ y $R \rightarrow B19'$, las cuales fueron caracterizadas por las diferentes técnicas, de manera que se pudo evaluar el efecto elastocalórico para la transformación $B2 \rightarrow R$ únicamente, sin que la otra transformación afectara.
2. Se encontró que, el valor máximo obtenido del cambio de entropía isotérmico de la transformación de fase $B2 \rightarrow R$ no es alto comparado con el valor reportado para la transformación $B2 \rightarrow B19'$. Sin embargo, el efecto muestra una alta reversibilidad, debido a la histéresis térmica pequeña de la transformación de fase $B2 \rightarrow R$.

5.2. Sistema *Ni-Mn-Ga*

1. Se elaboraron aleaciones cuya transformación de fase produjo martensita con diferente estructura cristalina, $5M$ y $7M$. La estructura tetragonal encontrada no presentó transformación martensítica.
2. Con dos aleaciones se pudo evaluar y comparar el efecto elastocalórico relacionado con la transformación de fase, entre la austenita $L2_1$ y la martensita con distintas estructuras cristalinas, $5M$ y $7M$.
3. Contrariamente a lo esperado, el cambio de entropía isotérmico fue menor en la aleación con martensita modulada $7M$, no cumpliéndose la hipótesis planteada al inicio del estudio. Sin embargo, su efecto elastocalórico reversible fue mayor.

6. Perspectivas

6.1. Sistema *Ti-Ni*

1. Medir el efecto elastocalórico de la aleación $Ni_{50.5}Ti_{49.5}$ durante la transformación $R \rightarrow B19'$.
2. Medir el efecto elastocalórico durante la transformación $R \rightarrow B2$ de la aleación obtenida mediante *suction casting*.

6.2. Sistema *Ni-Mn-Ga*

1. Buscar otros métodos de síntesis para obtener una aleación con estructura tetragonal no modulada (*NM*).
2. Medir el efecto elastocalórico de la aleación con martensita *7M* aplicando esfuerzos mayores a 18 MPa.

Reversible elastocaloric effect related to B2-R transformation in $\text{Ni}_{50.5}\text{Ti}_{49.5}$ alloy

Cite as: J. Appl. Phys. 129, 115104 (2021); doi: 10.1063/5.0042096

Submitted: 28 December 2020 · Accepted: 1 March 2021 ·

Published Online: 18 March 2021



Margarita López-Medina,^{1,a)}  Fernando Hernández-Navarro,¹  Horacio Flores-Zúñiga,¹ 
and D. E. Soto-Parra² 

AFFILIATIONS

¹Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4a, CP. 78216 San Luis Potosí, Mexico

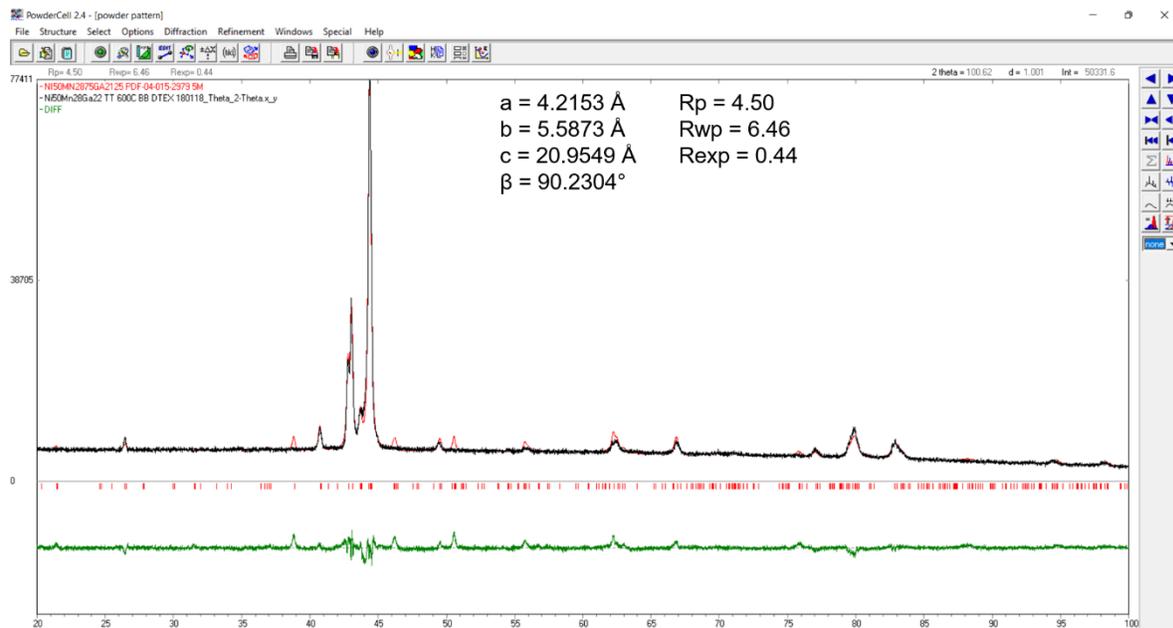
²Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Delicias, Paseo Tecnológico, km. 3.5, Cd. Delicias, CP. 33000, Chihuahua, Mexico

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed: margarita.lopez@ipicyt.edu.mx and magui325@gmail.com

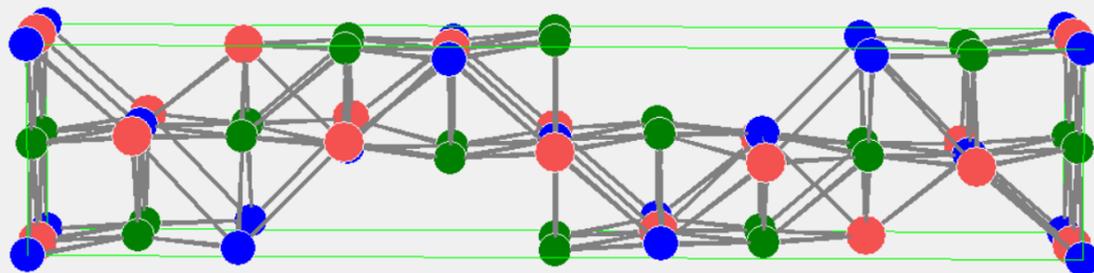
ABSTRACT

In Ti-Ni alloys, the low hysteresis emanating from the B2 ↔ R transition enables a fine control of reversibility in elastocaloric effects when there are lower values of applied stress. In this paper, we reported a $\text{Ni}_{50.5}\text{Ti}_{49.5}$ alloy synthesized by arc melting promoting the R phase. Using energy dispersive x-ray analysis, differential scanning calorimetry, x-ray diffraction, and elongation measures as a function of temperature, we have studied properties in an isolated R phase. We observe that there are similarities between the isothermal entropy change curves and the reversible adiabatic temperature changes, where a maximum value of reversible isothermal entropy of $14.6 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ at 310 K is obtained when a stress of 222 MPa is applied. We show that precipitates formed on the R phase play a role in the elastic behavior affecting the values of adiabatic temperature change.

Anexo 2. Refinamiento Rietveld y estructura cristalina de la martensita 5M (C)



Estructura cristalina de la martensita 5M (C)



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. P.D. Portella, R. Helmerich (2014). Adolf Martens and his contribution to materials engineering. *Engineering Failure Analysis*, 43, 2 – 10.
<https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2014.03.001>
2. H.K.D.H. Bhadeshia, C.M. Wayman (2014). Phase Transformation: Nondiffusive. *Physical Metallurgy*, Fifth Edition, 1021 – 1072.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53770-6.00009-5G>
3. C. M. Wayman (1971). Solid-state phase transformation. *Annual Review of Materials Science*, 1, 185 – 218.
[doi:10.1146/annurev.ms.01.080171.001153](https://doi.org/10.1146/annurev.ms.01.080171.001153).
4. S. Banerjee, P. Mukhopadhyay (2007). Martensitic Transformations. *Phase Transformations (First edition)*. Pergamon Materials Series, 12, 257 – 376.
[https://doi.org/10.1016/S1470-1804\(07\)80057-5](https://doi.org/10.1016/S1470-1804(07)80057-5)
5. “(IUCr) Martensitic phase transformations.” [Online]. [Accessed: 07-Jun-2021]. Available:
<https://www.iucr.org/news/newsletter/volume-7/number-2/martensitic-transformations>
6. J. W. Christian, G. B. Olson, M. Cohen (1995). Classification of displacive transformations: What is a martensitic transformation? *Journal de Physique IV*, 5, C8-3 – C8-10.
[doi:10.1051/jp4:1995801](https://doi.org/10.1051/jp4:1995801).
7. G. Jaeger (1998). The Ehrenfest Classification of Phase Transitions: Introduction and Evolution. *Archive for History of Exact Science*, 53, 51 – 81.
<https://doi.org/10.1007/s004070050021>
8. *Dictionary of Chemistry*. Oxford University Press, 2008.
<https://www.oxfordreference.com/view/10.1093/oi/authority.20110803095744292>
9. S. Barman Roy (2013). First order magneto-structural phase transition and associated multi-functional properties in magnetic solids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25, 183201.

10. I. Özkul, M. A. Kurgun, E. Kalay, C. A. Canbay, K. Aldaş (2019). Shape memory alloys phenomena: classification of the shape memory alloys production techniques and application fields. *European Physical Journal Plus*, 134, 585.
<https://doi.org/10.1140/epjp/i2019-12925-2>
11. C. Duhamel, S. Venkataraman, S. Scudino, J. Eckert (2008). Diffusionless Transformations. *Basics of the Thermodynamics and Phase Transitions in Complex Intermetallics*, 119 – 145.
https://doi.org/10.1142/9789812790590_0006
12. K. Otsuka, T. Kakeshita, G. Editors (2002). *Science and Technology of Alloys: New Developments*. *MRS Bulletin*, 91–100.
<https://doi.org/10.1557/mrs2002.43>
13. R.E. Smallman, A.H.W. Ngan (2014). Chapter 12 - Steel Transformations. Editor(s): R.E. Smallman, A.H.W. Ngan. *Modern Physical Metallurgy (Eighth Edition)*. Butterworth-Heinemann, 473-498.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098204-5.00012-2>
14. C. H. Gonzalez, N. F. de Quadros, C. J. de Araujo, M. Morin, G. Guénin (2004). Coupled stress-strain and electrical resistivity measurements on copper-based shape memory single crystals. *Materials Research*, 7, 305-311.
<https://doi.org/10.1590/S1516-14392004000200014>
15. K. Otsuka and C. M. Wayman (1998). *Shape Memory Alloys*. Cambridge University Press.
16. C.A. Canbay, Z. K. Genc and M. Sekerci (2014). Thermal and structural characterization of Cu-Al-Mn-X (Ti, Ni) shape memory alloys. *Applied Physics A*, 115, 371–377.
<https://doi.org/10.1007/s00339-014-8383-6>
17. J. M. Guilemany and F. J. Gil (1991). The Gibbs energies of thermal and stress-induced martensite formation in Cu-Zn-Al single crystal shape-memory alloys. *Thermochimica Acta*, 182, 193-199.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(91\)80004-3](https://doi.org/10.1016/0040-6031(91)80004-3)

18. H.C. Tong, C.M. Wayman (1974). Characteristic temperatures and other properties of thermoelastic martensites. *Acta Metallurgica*, 22, 7, 887-896.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(74\)90055-8](https://doi.org/10.1016/0001-6160(74)90055-8)
19. Z. Karagoz, C.A. Canbay (2013). Relationship between transformation temperatures and alloying elements in Cu–Al–Ni shape memory alloys. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 114, 1069–1074.
<https://doi.org/10.1007/s10973-013-3145-9>
20. T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stöckel, C. M. Wayman (1990). *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*. London: Butterworth-Heinemann.
21. A. Planes, L. Mañosa (2001). Vibrational properties of shape-memory alloys. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 55, 159-267.
[https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(01\)80005-9](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(01)80005-9)
22. D. C. Lagoudas (2008). *Shape Memory Alloys, Modeling and Engineering Applications*. Texas, USA: Springer Science.
23. H. Hotz, B. Kirsch, J. C. Aurich (2021). Impact of the thermomechanical load on subsurface phase transformations during cryogenic turning of metastable austenitic steels. *Journal of Intelligent Manufacturing* 32, 877–894.
<https://doi.org/10.1007/s10845-020-01626-6>
24. J. Zhu, Q. Zeng, T. Fu (2019). An updated review on TiNi alloy for biomedical applications, *Corrosion Reviews*, 37, 6, 539-552.
<https://doi.org/10.1515/corrrev-2018-0104>
25. L. Mañosa, A. Planes (2017). Materials with Giant Mechanocaloric Effects: Cooling by Strength. *Advanced Materials*, 29, 1603607.
<https://doi.org/10.1002/adma.201603607>
26. A. M. Tishin, Y. I. Spichkin (2003). *The Magnetocaloric Effect and its Applications*. *Materials Today*, 6, 11. Institute of Physics.
[https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(03\)01134-9](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(03)01134-9)
27. L. Mañosa, A. Planes, M. Acet (2013). Advanced materials for solid-state refrigeration. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 16, 4925.
<http://dx.doi.org/10.1039/C3TA01289A>

28. J. Tušek, K. Engelbrecht, R. Millán-Solsona, L. Mañosa, E. Vives, L. P. Mikkelsen, N. Pryds (2015). The Elastocaloric Effect: A Way to Cool Efficiently. *Advanced Energy Materials*, 5, 1500361.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201500361>
29. J. Tušek, K. Engelbrecht, L. P. Mikkelsen, N. Pryds (2015). Elastocaloric effect of Ni-Ti wire for application in a cooling device. *Journal of Applied Physics*, 117, 12, 124901.
<https://doi.org/10.1063/1.4913878>
30. S. Qian, Y. Geng, Y. Wang, J. Ling, Y. Hwang, R. Radermacher, I. Takeuchi, J. Cui (2016). A review of elastocaloric cooling: Materials, cycles and system integrations. *International Journal of Refrigeration*, 64, 1–19.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2015.12.001>
31. A. Kitanovski, U. Plaznik, U. Tomc, A. Poredos (2015). Present and future caloric refrigeration and heat-pump technologies. *International Journal of Refrigeration*, 57, 288–298.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2015.06.008>
32. A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, V.I. Zverev, P.W. Egolf (2016). A review and new perspectives for the magnetocaloric effect: New materials and local heating and cooling inside the human body. *International Journal of Refrigeration*, 68, 177-186.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2016.04.020>
33. J. Chen, L. Lei, G. Fang (2021). Elastocaloric cooling of shape memory alloys: A review. *Materials Today Communications*, 28, 102706.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102706>
34. B. Lu, P. Zhang, Y. Xu, W. Sun, J. Liu, Elastocaloric effect in $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36.4}\text{In}_{13.6}\text{Co}_5$ metamagnetic shape memory alloys under mechanical cycling (2015). *Materials Letters*, 148, 110-113.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.02.076>
35. Z. Yang, D.Y. Cong, X.M. Sun, Z.H. Nie, Y.D. Wang (2017). Enhanced cyclability of elastocaloric effect in boron-microalloyed Ni-Mn-In magnetic shape memory alloys. *Acta Materialia*, 127, 33-42.

- <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.01.025>
36. K. Otsuka and T. Kakeshita (2002). Science and Technology of Shape-Memory Alloys: New Developments. *MRS Bulletin*, 27, 91-100.
<https://doi.org/10.1557/mrs2002.43>
37. W. Tang. Thermodynamic study of the low-temperature phase B19' and the martensitic transformation in near-equiatomic Ti-Ni shape memory alloys (1997). *Metallurgical and Materials Transactions A* 28, 537-544.
<https://doi.org/10.1007/s11661-997-0041-6>
38. K. Otsuka, X. Ren (2005). Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys. *Progress in Materials Science*, 50, 5,511-678.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2004.10.001>
39. J. Shaw, C. Churchill, M. Iadicola (2008). Tips and tricks for characterizing shape memory alloy wire: part 1-Differential Scanning calorimetry and Basic Phenomena. *Experimental Techniques*, 32, 55-62.
<https://doi.org/10.1111/j.1747-1567.2008.00410.x>
40. G. J. Pataky, E. Ertekin, H. Sehitoglu (2015). Elastocaloric cooling potential of NiTi, Ni₂FeGa, and CoNiAl, *Acta Materialia*, 96, 420-427.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.06.011>
41. O. Söderberg, I. Aaltio, Y. Ge, O. Heczko, S.-P (2008). Hannula. Ni–Mn–Ga multifunctional compounds. *Materials Science and Engineering: A*, 481–482, 80-85.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.12.191>
42. J. Pons, V.A. Chernenko, R. Santamarta, E. Cesari (2000). Crystal structure of martensitic phases in Ni–Mn–Ga shape memory alloys. *Acta Materialia*, 48, 12, 3027-3038.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00130-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00130-0)
43. E. Pagounis, R. Chulist, M. J. Szczerba, M. Laufenberg (2014). Over 7% magnetic field-induced strain in a Ni-Mn-Ga five-layered martensite. *Applied Physics Letters*, 105, 052405.
<https://doi.org/10.1063/1.4892633>

44. E. Pagounis, M. J. Szczerba, R. Chulist, M. Laufenberg (2015). Large magnetic field-induced work output in a NiMnGa seven-layered modulated martensite. *Applied Physics Letters*, 2015, 107, 152407.
<https://doi.org/10.1063/1.4933303>
45. A. Sozinov, N. Lanska, A. Soroka, W. Zou (2013). 12% magnetic field-induced strain in Ni-Mn-Ga-based non-modulated martensite. *Applied Physics Letters*, 102, 021902.
<https://doi.org/10.1063/1.4775677>
46. 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 (2010). Stress- and magnetic field-induced entropy changes in Fe-doped Ni-Mn-Ga shape memory alloys. *Applied Physics Letters*, 96, 071912.
<https://doi.org/10.1063/1.3309755>
47. 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. Ros-Jara and H. Flores-Zúñiga (2011). Caloric effects induced by magnetic and mechanical fields in a $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25-x}\text{Ga}_{25}\text{Co}_x$ magnetic shape memory alloy. *Physical Review B*, 83, 174109.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.174109>
48. K. Jafar, D. Antonin, E. Gunther (2002). Ni_4Ti_3 -precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations, *Acta Materialia*, 50, 4255 – 4274.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00257-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00257-4)
49. J. Khalil-Allafi, G. Eggeler, A. Dlouhy, W.W. Schmahl, Ch. Somsen (2004). On the influence of heterogeneous precipitation on martensitic transformations in a Ni-rich NiTi shape memory alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 378, 148-151.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.335>
50. I. Aaltio, T. Fukuda, T. Kakeshita (2019). Elastocaloric cooling and heating using R-phase transformation in hot rolled Ni-Ti-Fe shape memory alloys with 2 and 4 at% Fe content. *Journal of Alloys and Compounds*, 780, 930-936.

- <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.406>.
51. I. Aaltio, T. Fukuda, T. Kakeshita (2019). A Perspective on Elastocaloric Effect in Ti–Ni-Based Shape Memory Alloys. *Shape Memory and Superelasticity*, 5, 230–234.
<https://doi.org/10.1007/s40830-019-00229-2>
52. T. Hara, T. Ohba, K. Otsuka, (1995). Structural study of the R-phase in Ti-Ni alloy by the Rietveld method. *Journal de Physique IV*, 5, 641-645.
<http://dx.doi.org/10.1051/jp4/199558641>
53. S. Kauffmann-Weiss, S. Hahn, C. Weigelt, L. Schultz, M.F.-X. Wagner, S. Fähler (2017). Growth, microstructure and thermal transformation behaviour of epitaxial Ni-Ti films. *Acta Materialia*, 132, 255-263.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.04.049>
54. Y.Q. Fu, Sam Zhang, M.J. Wu, W.M. Huang, H.J. Du, J.K. Luo, A.J. Flewitt, W.I. Milne (2006). On the lower thickness boundary of sputtered TiNi films for shape memory application. *Thin Solid Films*, 515, 80-86.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.039>
55. X. Liang, F. Xiao, M. Jin, X. Jin, T. Fukuda, T. Kakeshita (2017). Elastocaloric effect induced by the rubber-like behavior of nanocrystalline wires of a Ti-50.8Ni (at. %) alloy. *Scripta Materialia*, 134, 42-46.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.02.026>
56. Y. Zhou, J. Zhang, G. Fan, X. Ding, J. Sun, X. Ren, K. Otsuka (2005). Origin of 2-stage R-phase transformation in low-temperature aged Ni-rich Ti–Ni alloys. *Acta Materialia*, 53, 5365-5377.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.08.013>
57. D. Soto-Parra, E. Vives, L. Mañosa, J. A. Matutes-Aquino, H. Flores-Zúñiga, A. Planes (2016). Elastocaloric effect in Ti-Ni shape-memory wires associated with the $B2 \leftrightarrow B19'$ and $B2 \leftrightarrow R$ structural transitions. *Applied Physics Letter*, 108.
<https://doi.org/10.1063/1.4942009>

58. J.F. Smith, Q. Jiang, R. Lück, B. Predel (1991). Cp and fractal phase transformation in the shape memory alloy Ni-52Ti. *Materials Science and Engineering: A*, 149, 111-120.
[https://doi.org/10.1016/0921-5093\(91\)90792-L](https://doi.org/10.1016/0921-5093(91)90792-L)
59. P.H. Leo, T.W. Shield, O.P. Bruno (1993). Transient heat transfer effects on the pseudoelastic behavior of shape-memory wires. *Acta Metallurgica et Materialia*, 41, 2477-2485.
[https://doi.org/10.1016/0956-7151\(93\)90328-P](https://doi.org/10.1016/0956-7151(93)90328-P)
60. S. Miyazaki, S. Kimura, K. Otsuka, Y. Suzuki (1984). The habit plane and transformation strains associated with the martensitic transformation in Ti-Ni single crystals. *Scripta Metallurgica*, 18, 883-888.
[https://doi.org/10.1016/0036-9748\(84\)90254-0](https://doi.org/10.1016/0036-9748(84)90254-0)
61. F. Xiao, T. Fukuda, T. Kakeshita (2016). Inverse elastocaloric effect in a Ti-Ni alloy containing aligned coherent particles of Ti_3Ni_4 . *Scripta Materialia*, 124, 133-137.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.07.016>
62. G. Pozo-López, A.M. Condó, S.P. Limandri, R.H. Mutal, E. Winkler, S.E. Urreta, L.M. Fabietti (2019). Microstructure and magnetic properties of as-cast Ni_2MnGa rods and tubes solidified by suction casting. *Materials Characterization*, 158, 109956.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.109956>
63. F. Chen, Z. Y. Gao, W. Cai, L. C. Zhao (2006). Magnetic Properties and Martensite Structures of $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22}$ Ferromagnetic Shape Memory Alloy. *Materials Transactions*, 47, 612-614.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.47.612>
64. L. Righi, F. Albertini, L. Pareti, A. Paoluzi, G. Calestani (2007). Commensurate and incommensurate “5M” modulated crystal structures in Ni-Mn-Ga martensitic phases. *Acta Materialia*, 55, 5237-5245.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.05.040>
65. C.L. Tan, G.F. Dong, L. Gao, J.H. Sui, Z.Y. Gao, W. Cai (2012). Microstructure, martensitic transformation, and mechanical properties of

- Ni₅₀Mn₃₀Ga_{20-x}Cu_x ferromagnetic shape memory alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 538, 1-4.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.05.121>
66. L. Righi, F. Albertini, E. Villa, A. Paoluzi, G. Calestani, V. Chernenko, S. Besseghini, C. Ritter, F. Passaretti (2008). Crystal structure of 7M modulated Ni–Mn–Ga martensitic phase. *Acta Materialia*, 56, 4529-4535.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.05.010>
67. C. Jiang, G. Feng, S. Gong, H. Xu (2003). Effect of Ni excess on phase transformation temperatures of NiMnGa alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 342, 231-235.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00288-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00288-5)
68. U. Gaitzsch, M. Pötschke, S. Roth, N. Mattern, B. Rellinghaus, L. Schultz (2007). Structure formation in martensitic Ni₅₀Mn₃₀Ga₂₀ MSM alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 443, 99-104.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.10.011>
69. F. Hernández-Navarro, J. P. Camarillo-García, C. O. Aguilar-Ortiz, H. Flores-Zúñiga, D. Ríos, J. G. González, P. Álvarez-Alonso (2018). The influence of texture on the reversible elastocaloric effect of a polycrystalline Ni₅₀Mn₃₂In₁₆Cr₂ alloy. *Applied Physics Letters*, 112, 164101.
<https://doi.org/10.1063/1.5018732>
70. C. Jiang, Y. Muhammad, L. Deng, W. Wu, H. Xu (2004). Composition dependence on the martensitic structures of the Mn-rich NiMnGa alloys. *Acta Materialia*, 52, 2779-2785.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.02.024>
71. F. Chen, Z. Y. Gao, Z. Cai, L. C. Zhao (2006). Magnetic Properties and Martensite Structures of Ni₅₀Mn₂₈Ga₂₂ Ferromagnetic Shape Memory Alloy. *Materials Transactions*, 47, 612-614.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.47.612>
72. Z. Li, Y. Zhang, C. Esling, X. Zhao, L. Zuo. (2011). Determination of the orientation relationship between austenite and 5M modulated martensite in Ni–Mn–Ga alloys. *Journal of Applied Crystallography*, 44, 1222-1226.

<https://doi.org/10.1107/S0021889811043366>

73. C. M. Wayman (1994). The phenomenological theory of martensite crystallography: Interrelationships. *Metallurgical and Materials transactions A*, 25, 1787.

<https://doi.org/10.1007/BF02649029>

74. L. Zhou, M. M. Schneider, A. Giri, K. Cho, Y. Sohn (2017). Microstructural and crystallographic characteristics of modulated martensite, non-modulated martensite, and pre-martensitic tweed austenite in Ni-Mn-Ga alloys. *Acta Materialia*, 134, 93-103.

<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.05.050>

75. H. Hosoda, K. Wakashima, T. Sugimoto, S. Miyazaki (2002). Hardness and aging of Ni₂MnGa ferromagnetic shape memory alloys. *Materials Transactions*, 43, 852-855.

<https://doi.org/10.2320/matertrans.43.852>

76. D. Musiienko, F. Nilsén, A. Armstrong, M. Rameš, P. Veřtát, R. H. Colman, J. Čapek, P. Müllner, O. Heczko, L. Straka (2021). Effect of crystal quality on twinning stress in Ni–Mn–Ga magnetic shape memory alloys. *Journal of Materials Research and Technology*, 14, 1934-1944.

<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.07.081>

77. 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. Ros-Jara, H. Flores-Zúñiga (2011). Caloric effects induced by magnetic and mechanical fields in a Ni₅₀Mn_{25-x}Ga₂₅Co_x magnetic shape memory alloy. *Physical Review B*, 83, 174109.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.174109>

78. X. Moya, S. Kar-Narayan, N. D. Mathur (2014). Caloric materials near ferroic phase transitions. *Nature Materials*, 13, 439-450

<https://doi.org/10.1038/nmat3951>

79. E. Stern-Taulats, P. O. Castillo-Villa, L. Mañosa, C. Frontera, S. Pramanick, S. Majumdar, A. Planes. (2014). Magnetocaloric effect in the low hysteresis

- Ni-Mn-In metamagnetic shape-memory Heusler alloy. *Journal of Applied Physics*, 115, 173907.
<https://doi.org/10.1063/1.4874935>
80. L. Mañosa, S. Jarque-Farnos, E. Vives, A. Planes (2013). Large temperature span and giant refrigerant capacity in elastocaloric Cu-Zn-Al shape memory alloys. *Applied Physics Letters* 103, 211904.
<https://doi.org/10.1063/1.4832339>
81. A. Olander (1932). An electrochemical investigation of solid cadmium-gold alloys. *Journal of the American Chemical Society*, 56, 3819.
82. T. Fukuda, A. Deguchi, T. Kakeshita, T. Saburi (1997). Stress Induced R \rightarrow B2 Transformation and Pseudoelasticity Associated with Twinning in a Ti-Ni Alloy Including Aligned Particles of Ti₃Ni₄. *Materials Transactions, JIM* 38, 1057-1062.
<https://doi.org/10.2320/matertrans1989.33.271>
83. T. Graf, C. Felser, S. S. P. Parkin (2011). Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry*, 39, 1-50.
<https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001>.
84. A. Biswas, M. Krishnan (2010). Deformation studies of Ni₅₅Fe₁₉Ga₂₆ ferromagnetic shape memory alloy. *Physics Procedia*, 10, 105-110.
<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2010.11.083>.
85. R.F. Hamilton, H. Sehitoglu, C. Efstathiou, H.J. Maier (2007). Mechanical response of NiFeGa alloys containing second-phase particles. *Scripta Materialia*, 57, 497-499.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.05.024>.