



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

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Sinterización por chispa y plasma de las
aleaciones Heusler magnetocalóricas $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$,
 $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Mn}_7\text{Ga}_{27}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ y $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$**

Tesis que presenta

José Daniel Navarro García

Para obtener el grado de

Doctor en Nanociencias y Materiales

Codirectores de Tesis:

Dr. José Luis Sánchez Llamazares

Dr. Juan Pablo Ramón Camarillo García

San Luis Potosí, S.L.P., Junio de 2022



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Sinterización por chispa y plasma de las aleaciones Heusler magnetocalóricas $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$, $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Mn}_7\text{Ga}_{27}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ y $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$** ” presentada para obtener el Grado de Doctor en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **José Daniel Navarro García** y aprobada el **31 de mayo de dos mil veintidós** 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. José Luis Sánchez Llamazares

Codirector de la tesis

Dr. Juan Pablo Ramón Camarillo García

Codirector de la tesis

Dr. Horacio Flores Zúñiga

Miembro del Comité Tutorial

Dr. Sergio Díaz Castañón

Miembro del Comité Tutorial

Dr. Jorge García Rocha

Miembro del Comité Tutorial

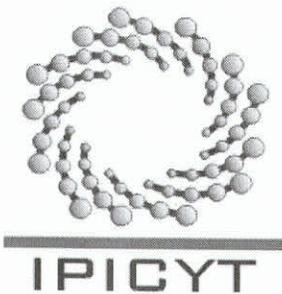


Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en los laboratorios de la División de Materiales Avanzados y del LINAN del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la codirección de los Doctores José Luis Sánchez Llamazares y Juan Pablo Ramón Camarillo García.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. de registro N/A, CVU: 742734) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

Adicionalmente, el autor reconoce y agradece el apoyo financiero recibido de: (a) Proyecto de Ciencia Básica SEP-CB-2017-2018-A1-S-37066, otorgado por el Fondo Sectorial de la Secretaría de Educación Pública (SEP) y el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) cuyo responsable técnico es el Dr. César Fidel Sánchez Valdés (Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, UACJ) y (b) Estancia Posdoctoral por México (EPM) otorgada por CONACYT al Dr. Juan Pablo Ramón Camarillo García (Universidad Autónoma de Zacatecas, UAZ).



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

Acta de Examen de Grado

La Secretaría Académica del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 026 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 8 días del mes de junio del año 2022, se reunió a las 10:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Horacio Flores Zúñiga	Presidente	IPICYT
Dr. Sergio Díaz Castañón	Secretario	IPICYT
Dr. Jorge García Rocha	Sinodal externo	UASLP
Dr. José Luis Sánchez Llamazares	Sinodal	IPICYT
Dr. Juan Pablo Ramón Camarillo García	Sinodal externo	UAZ

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

DOCTOR EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó el C.

José Daniel Navarro García

sobre la Tesis intitulada:

Sinterización por chispa y plasma de las aleaciones Heusler magnetocalóricas $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$, $Ni_{55}Fe_{11}Mn_7Ga_{27}$, $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ y $Ni_{47}Cu_3Mn_{35}In_{15}$

que se desarrolló bajo la codirección de

Dr. José Luis Sánchez Llamazares
Dr. Juan Pablo Ramón Camarillo García (UAZ)

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 11:55 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe la Secretaría Académica del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 8 días del mes de junio de 2022.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dra. Lina Raquel Riego Ruiz
Secretaría Académica



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

Agradecimientos

Institucionales

Mis agradecimientos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada (CVU: 742734) y al proyecto de Ciencia Básica SEP-CB-2017-2018-A1-S-37066 (SEP-CONACYT).

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

Personales

Un agradecimiento a mis asesores, al Dr. José Luis Sánchez Llamazares y al Dr. Juan Pablo R. Camarillo García, por su codirección, apoyo y confianza durante la realización de este proyecto.

Agradezco también a mi Comité Tutoral por su contribución académica y respaldo en cada fase del proyecto.

A los técnicos de LINAN, M. en C. Beatriz A. Rivera Escoto. M. en C. Ana I. Peña Maldonado y Dr. Ignacio G. Becerril Juárez por su apoyo en las distintas caracterizaciones.

Al personal de administración y posgrado del IPICYT, Ivonne L. Cuevas Vélez, J. Edith Rodríguez Delgadillo, Diana M. Gómez Rivera por su apoyo en trámites y procesos administrativos.

A mis amigos y compañeros de laboratorio que me ayudaron cuando fue necesario y compartimos enseñanzas y vivencias.

Un enorme agradecimiento a mi familia, Nayeli, Mamá y Papá por su apoyo ante todo y en todo momento, por su amor incondicional, charlas de motivación para seguir adelante, no solamente en este proyecto/etapa, sino a lo largo de toda mi vida.

Quiero agradecer a mi familia también, de forma especial a Claudia y nuestro pequeño Zeus por su amor y por motivarme a alcanzar este objetivo, apoyándome y haciendo más alegre la travesía.

A todos ellos, **MUCHAS GRACIAS.**

CONTENIDO

Constancia de aprobación de la tesis.....	ii
Créditos Institucionales	iii
Acta de examen	iv
Agradecimientos.....	v
Resumen.....	ix
Abstract	x
INTRODUCCIÓN	1
Hipótesis.....	4
Objetivo.....	4
CAPÍTULO 1	
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	7
1.1 Efecto magnetocalórico	7
1.1.1 Descripción fenomenológica del efecto magnetocalórico.....	7
1.1.2 Medición indirecta y directa del EMC	13
1.2 Efectos calóricos en aleaciones con memoria de forma asociados a la transformación estructural martensítica.....	16
1.2.1 Transformación martensítica y el efecto memoria de forma.....	16
1.2.1.1. Temperaturas características de la transformación.....	18
1.2.1.2. Geometría de la transformación	20
1.2.1.3. Efecto memoria de forma	22
1.2.1.2. Estructura cristalina y propiedades magnéticas en aleaciones con transformación martensítica	23
1.2.2 Propiedades magnetocalóricas en aleaciones tipo Heusler	27
1.3 Consolidación de aleaciones mediante la técnica de sinterización por chispa y plasma (Spark Plasma Sintering, SPS).....	30
1.3.1 La técnica de sinterización por chispa y plasma: descripción general ..	30
1.3.1.1 Configuración y principios de funcionamiento del SPS	32
CAPÍTULO 2	
TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	37
2.1 Fabricación de aleaciones precursoras para su procesamiento por SPS.....	37
2.1.1 Preparación de aleaciones en bulto mediante la fusión por arco eléctrico	37
2.1.2 Obtención de cintas por solidificación ultrarrápida mediante la técnica de temple rotatorio	40

2.1.3 Tratamientos térmicos	42
2.2 Análisis por difracción de Rayos X	43
2.3 Calorimetría diferencial de barrido	44
2.4 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de rayos X	46
2.5 Mediciones de magnetización mediante la técnica de magnetometría de muestra vibrante	48
CAPÍTULO 3	
PROPIEDADES MAGNETO-ESTRUCTURALES Y MAGNETOCALÓRICAS DE LA ALEACIÓN $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ OBTENIDA MEDIANTE LA SINTERIZACIÓN POR CHISPA Y PLASMA	
51	
3.1 Introducción y objetivos del capítulo	51
3.2 Transformación martensítica y propiedades estructurales, magnéticas y magnetocalóricas de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$	52
3.3 Obtención de muestras	54
3.4 Caracterización estructural, microestructural, térmica y termomagnética	56
3.5 Propiedades magnetocalóricas	62
3.6 Conclusiones del capítulo	64
CAPÍTULO 4	
EFFECTO MAGNETOCALÓRICO ASOCIADO A LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA EN LA ALEACIÓN $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Mn}_7\text{Ga}_{27}$ OBTENIDA POR FUSIÓN POR ARCO ELÉCTRICO Y POR SINTERIZACIÓN POR CHISPA Y PLASMA ...	
66	
4.1 Introducción y objetivos del capítulo	66
4.2 Aleaciones Heusler en el sistema Ni-Fe-Ga: transformación martensítica y propiedades estructurales, magnéticas y calóricas	67
4.2.1. Transformación martensítica y sus propiedades estructurales	67
4.2.2. Dependencia de la transformación martensítica respecto a la composición	69
4.2.3. Efecto magnetocalórico en el sistema Ni-Fe-Ga	70
4.3 Síntesis y caracterización magneto-estructural de muestras en bulto de la aleación $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Mn}_7\text{Ga}_{27}$ obtenidas de la fundición por arco eléctrico y la sinterización por chispa y plasma	71
4.4 Determinación del efecto magnetocalórico asociado a la transformación martensítica	78
4.5 Conclusiones del capítulo	79
CAPÍTULO 5	

PROPIEDADES MAGNETO-ESTRUCTURALES Y MAGNETOCALÓRICAS DE LAS ALEACIONES $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ y $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ OBTENIDAS MEDIANTE LA SINTERIZACIÓN POR CHISPA Y PLASMA.....	81
5.1 Introducción y objetivos del capítulo	81
5.2 Transformación martensítica y propiedades estructurales, magnéticas y magnetocalóricas de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$	82
5.3. Obtención de muestras.....	84
5.4 Caracterización estructural, microestructural, térmica y termomagnética....	86
5.5 Propiedades magnetocalóricas.....	94
5.6 Conclusiones del capítulo	98
CONCLUSIONES GENERALES.....	100
REFERENCIAS.....	103
ANEXOS	115

Resumen

Sinterización por chispa y plasma de las aleaciones Heusler magnetocalóricas $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$, $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Mn}_7\text{Ga}_{27}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ y $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$

Palabras clave: aleaciones Ni-Mn-Sn, Ni-Mn-In, Ni-Cu-Mn-In y Ni-Fe-Mn-Ga con memoria de forma ferromagnética, sinterizado por chispa y plasma, transición magnetoestructural martensítica y efecto magnetocalórico de primer orden.

En este trabajo se obtienen sinterizados mediante la técnica de sinterización por chispa y plasma (SPS) de las aleaciones Heusler $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$, $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Mn}_7\text{Ga}_{27}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ y $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, y se caracterizan sus propiedades estructurales, microestructurales, magnetocalóricas para la transición magnetoestructural (MST) martensítica. Como precursores se utilizaron cintas obtenidas por solidificación ultrarrápida (excepto para $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Mn}_7\text{Ga}_{27}$ que se pulverizó una aleación en bulto). El proceso se hizo en vacío aplicándose un esfuerzo uniaxial constante de 30 MPa. Como regla, los sinterizados mantuvieron la microestructura y composición química elemental del precursor. Para las muestras obtenidas a partir de cintas se identificó su apilamiento compacto localizando la interfase de unión y el espesor de las mismas. La técnica de SPS fue eficaz para obtener sinterizados de alta densidad (~96-99 %) de las aleaciones seleccionadas con temperaturas de transformación martensítica, y comportamiento magneto-estructural y magnetocalórico similar a los del precursor. Las diferencias en el valor $|\Delta S_M|^{\max}$ después de la sinterización para la MST se atribuyeron principalmente al cambio en el orden cristaloquímico inducido por este proceso. Los valores de $|\Delta S_M|^{\max}$ a 2 T para el precursor (y los sinterizados) de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_3$ fueron 5.2 (10.1), 14.3 (13.7), y 11.4 (7.2) $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, respectivamente. Por su parte, la aleación en bulto (sinterizada) $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Mn}_7\text{Ga}_{27}$ presentó valores $|\Delta S_M|^{\max}$ a 5 T de 18.6-14.7 (~ 8.5) $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$. Los valores de $|\Delta S_M|^{\max}$ obtenidos en esta tesis son comparables y en algunos casos mayores a los reportados para aleaciones similares fabricadas por SPS partiendo de polvos.

Abstract

Spark plasma sintering of the magnetocaloric Heusler-type $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$, $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Mn}_7\text{Ga}_{27}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ and $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ alloys

Keywords: Ni-Mn-Sn, Ni-Mn-In, Ni-Cu-Mn-In and Ni-Fe-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys; spark plasma sintering; magnetostructural martensitic transition and first-order magnetocaloric effect.

In this thesis, sintered pieces of the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$, $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Mn}_7\text{Ga}_{27}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ and $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ Heusler alloys are obtained by means of the spark plasma sintering (SPS) technique. Their structural, microstructural, thermal, and magnetic properties as well as the magnetocaloric (MC) through the martensitic-like magneto-structural transition (MST) were studied. Cut melt-spun ribbons were utilized as precursors (except for $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Mn}_7\text{Ga}_{27}$ alloy, that a powdered bulk alloy was used). The process was carried out under vacuum applying a 30 MPa constant uniaxial stress. The sintered pieces maintained both the precursor's microstructure and elemental chemical composition. For samples produced from ribbons, it was possible to observe their compact staking through the identification of their interfaces and thickness. SPS effectiveness on obtaining high density (~96-99 %) samples of the selected alloys with similar martensitic transformation temperatures, magneto-structural and MC behavior as their precursors got demonstrated. The differences on $|\Delta S_M|^{\max}$ after sintering linked to the MST were mainly attributed to the change of structural and chemical ordering in the consolidated samples due to the thermal treatment received during the SPS process. The calculated $|\Delta S_M|^{\max}$ values measured at 2 T for the precursors (and sintered samples) of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Cu}_3$ alloys were 5.2 (10.1), 14.3 (13.7), y 11.4 (7.2) $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, respectively. On the other hand, $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Mn}_7\text{Ga}_{27}$ alloy displayed $|\Delta S_M|^{\max}$ values of 18.6-14.7 $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ at 5 T, whereas SPS sample show $|\Delta S_M|^{\max} \sim 8.5 \text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$. The obtained $|\Delta S_M|^{\max}$ values in this thesis are comparable or even greater to those reported in literature for similar alloys processed by SPS from powdered bulk alloys.

INTRODUCCIÓN

En las últimas 2 décadas, la investigación sobre el desarrollo de materiales para la refrigeración magnética ha sido objeto de un creciente interés científico y tecnológico [1]–[3]. Esto se debe a que es una alternativa viable a la tecnología de refrigeración convencional que se basa en el ciclo de compresión/expansión de un gas como sustancia de trabajo. Sin embargo, los gases utilizados contaminan el medio ambiente y contribuyen al efecto invernadero [4]. Esta alternativa en desarrollo aprovecha el llamado efecto magnetocalórico (EMC, usualmente referenciado por sus siglas en inglés MCE, *Magnetocaloric effect*), característico de todos los sólidos ferromagnéticos (FM). El material ferromagnético varía su temperatura si se le aplica una variación de campo magnético $\mu_0\Delta H$ en condiciones adiabáticas lo que le permite intercambiar calor con el ambiente en el interior del frigorífico a través de un fluido que es inofensivo para el medio ambiente.

En términos físicos, un material magnetocalórico (MC) “prototipo” debe mostrar valores grandes y reversibles de cambio de temperatura en condiciones adiabáticas, ΔT_{ad} , o de entropía magnética en condiciones isotérmicas, ΔS_M , para un valor de $\mu_0\Delta H$ lo más pequeño posible. Además, debe caracterizarse por una alta conductividad térmica para que el intercambio de energía con el fluido sea eficiente. Dentro de la amplia gama de sistemas que se han estudiado en los últimos 25 años, algunas aleaciones tipo Heusler basadas en Ni-Mn se presentan como candidatas promisorias para este tipo de aplicación [1]. Esto se debe a que presentan elevado efecto magnetocalórico asociado a su transición magnética que se origina en una transformación estructural de tipo martensítica [1]. Para determinadas composiciones en los sistemas Ni-Mn-X (X = Sn, In, Ga, Sb), Ni-Fe-Ga y Ni-Fe(Mn)-Ga, tales como $Ni_{50}Mn_{35}Sn_{15}$, $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ y $Ni_{55}Mn_{18}Ga_{27}$, se han reportado valores altos de $|\Delta S_M|^{max}$ y $|\Delta T_{ad}|^{max}$ [1], [3], [5]–[7].

Sin embargo, la comercialización de dispositivos de refrigeración magnética es obstaculizada por el alto costo de los materiales magnetocalóricos y la configuración de imanes (basados en elementos de tierras raras y dispuestos en un arreglo tipo Halbach) requerida para generar el campo magnético. El estudio

del efecto magnetocalórico ha conducido también a desarrollar investigación sobre otros efectos calóricos asociados a transiciones estructurales en materiales sólidos originados por la aplicación de otros estímulos externos tales como campo eléctrico (efecto electrocalórico) [8], esfuerzo mecánico (efecto elastocalórico) [9]–[11] y presión hidrostática (efecto barocalórico) [12].

Son dos los factores principales que motivan el desarrollo de la refrigeración a temperatura ambiente basada en los efectos calóricos que presentan los materiales sólidos: la eliminación de refrigerantes gaseosos que, como se mencionó anteriormente, contaminan el medio ambiente contribuyendo al efecto invernadero y una mayor eficiencia energética del sistema de refrigeración [5]. Para su desarrollo, además de las propiedades físicas del material magnetocalórico refrigerante en sí mismo, es deseable que éste esté basado en elementos baratos y abundantes en la naturaleza con el fin de minimizar los costos y favorecer la competitividad con la refrigeración convencional.

Otro aspecto importante de cara a la aplicación de un material magnetocalórico en un dispositivo de refrigeración es que este pueda ser conformado en geometrías que posean una relación superficie/volumen grande [13]. Debido a la limitada maquinabilidad de los materiales magnetocalóricos metálicos, muchos de los cuales son frágiles, existen tres geometrías principales para el diseño de dispositivos de refrigeración: placas paralelas, bloques con canales, y empaquetamiento de esferas [4]. Estas geometrías se construyen mediante procesos de extrusión o técnicas de corte con láser a partir de esferas o bloques del material magnetocalórico [13]. Para la fabricación de las esferas requeridas se han empleado diversas técnicas tales como atomización de gas, esferonización por extrusión y síntesis mediante electrodo rotatorio [13]–[16]. Por su parte, las placas paralelas se hacen apilando láminas delgadas dejando distancias específicas entre sí [17], y los bloques con canales por fusión selectiva con láser [18]. Estas configuraciones permiten una elevada transferencia de calor entre el material magnetocalórico y el fluido de intercambio [13]. Otro aspecto a considerar es el desgaste del material MC debido a su contacto con el fluido como resultado

del elevado número de ciclos de calentamiento/enfriamiento a que este es sometido en un dispositivo de refrigeración [2], [19].

Una técnica ampliamente utilizada en la industria para la conformación de materiales tanto metálicos como cerámicos, con una geometría dada, es la sinterización convencional [20]. En este proceso, se parte de un material en polvo, el cual se compacta con una prensa dentro de un molde para ser posteriormente sometido a un tratamiento térmico prolongado a alta temperatura. El proceso se lleva a cabo por difusión atómica en estado sólido dando lugar primero a la unión de las partículas del polvo y posteriormente a su crecimiento cristalino como resultado de lo cual, se obtiene un sólido policristalino con elevada densidad, ρ [20]. Este proceso normalmente lleva varias horas y se realiza a temperaturas altas. Como alternativa a la sinterización convencional, se ha desarrollado un proceso de sinterizado que consiste en la aplicación simultánea de corriente eléctrica pulsada e intensa que circula a través de la muestra produciendo su calentamiento, y un esfuerzo uniaxial constante, denominado sinterización por chispa y plasma (en inglés, Spark Plasma Sintering, abreviado por las siglas SPS) [21]. Este método permite obtener piezas con geometría definida en cuestión de minutos a temperaturas que pueden ser algunos cientos de grados menores a lo que se requiere en un proceso de sinterización convencional [21]–[25].

Tomando en consideración los aspectos mencionados en los párrafos anteriores, en la presente tesis se aborda la consolidación de aleaciones tipo Heusler en los sistemas Ni-Mn-X ($X = \text{Sn}, \text{In}$) y Ni-Fe-Ga utilizando como precursor, en lugar de polvos, cintas de las aleaciones obtenidas por solidificación ultrarrápida. La ventaja que esto tiene respecto a utilizar como precursor polvo de una aleación en bulto es que las cintas de aleaciones Heusler recién solidificadas obtenidas por solidificación ultrarrápida son monofásicas y poseen una elevada homogeneidad química [26], [27]. Sin embargo, para conseguir ambas características en aleaciones Heusler en bulto se requiere un tratamiento térmico prolongado a temperaturas relativamente altas [28]. Tanto para las cintas como para los consolidados obtenidos en la presente tesis, se estudia el efecto magnetocalórico asociado a la transformación magneto-estructural martensita-austenita. Con la

finalidad de validar la aplicabilidad de la técnica de SPS para obtener piezas con elevada densidad y propiedades magnetocalóricas similares a las del precursor, las aleaciones seleccionadas fueron las siguientes: $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ y $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Mn}_7\text{Ga}_{27}$. Tanto para la aleación precursora como para el sinterizado obtenido se hizo una caracterización estructural, microestructural, térmica, termomagnética y magnetocalórica.

La hipótesis y objetivos de la presente tesis son los siguientes:

Hipótesis

La sinterización por chispa y plasma de aleaciones magnetocalóricas tipo Heusler utilizando como precursor cintas obtenidas por solidificación ultrarrápida permite obtener piezas con elevada densidad y desempeño magnetocalórico similar, o incluso mejorado, con respecto al que presenta la aleación de partida.

Objetivo

- I. Fabricar mediante la sinterización por chispa y plasma (SPS), aleaciones magnetocalóricas tipo Heusler de los sistemas Ni-Mn-X (X = Sn y In) y Ni-Fe(Mn)-Ga con elevada densidad y efecto magnetocalórico, asociado a la transición de fase magnetoestructural martensita-austenita, de similar o mayor magnitud al que presenta la aleación precursora.

La presente tesis consta de 6 capítulos.

En el **capítulo 1** se presenta una descripción fenomenológica del efecto magnetocalórico y se describen los métodos de medición directa e indirecta que se utilizan para obtener las curvas de cambio de entropía magnética $\Delta S_M(T)$ que caracterizan el efecto magnetocalórico de un material. A seguidas, se expone la relación entre el efecto magnetocalórico asociado con una transformación estructural martensítica en aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma. Se presenta un breve resumen sobre lo reportado para las aleaciones tipo Heusler que se estudian en el presente trabajo, junto con una descripción de sus propiedades estructurales y magnéticas. Finalmente, se aborda el método de

consolidación por SPS, se describe el mismo y se mencionan los reportes más relevantes sobre su utilización para la consolidación de aleaciones magnetocalóricas.

En el **capítulo 2** se presenta la metodología experimental utilizada. Esto es, se describe la fabricación de las aleaciones en forma de cintas y su consolidación por SPS, así como las técnicas utilizadas para la caracterización de las muestras (que vienen acompañadas de una breve descripción de los principios físicos en que se basan).

En el **capítulo 3** se muestran los resultados sobre la síntesis y caracterización de cintas y consolidados obtenidos por SPS de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$. Se describe el método de preparación de las cintas, se detallan las condiciones empleadas en el proceso de sinterización por SPS, y se presentan los resultados y discusión de la caracterización estructural, microestructural, térmica, termomagnética y magnetocalórica.

En el **capítulo 4** se presenta la síntesis mediante fusión en horno de arco eléctrico de la aleación $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Mn}_7\text{Ga}_{27}$, su procesamiento por SPS a partir de polvos de la misma y la caracterización estructural, microestructural, térmica, termomagnética y magnetocalórica de ambas muestras. Dado que no se trata de un sistema base Ni-Mn (sino Ni-Fe) se ofrece una breve introducción sobre las características estructurales, magnéticas y calóricas reportadas para aleaciones en el sistema Ni-Fe-Ga. Se presentan los resultados y discusión correspondiente a la caracterización magneto-estructural y la determinación del efecto magnetocalórico asociado a la transformación estructural martensítica.

En el **capítulo 5** se presentan los resultados sobre la consolidación por SPS y la caracterización magneto-estructural y magnetocalórica de las aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ y $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$. Inicialmente, se detalla el procesamiento por SPS a partir de cintas de las mismas y se presentan los resultados de la caracterización térmica, microestructural, y estructural de las muestras. En el cuerpo del capítulo se lleva a cabo la discusión y comparación entre las propiedades magneto-estructurales y magnetocalóricas de ambas aleaciones en forma de cinta y consolidado.

Finalmente, se enlistan las **conclusiones generales** derivadas del presente trabajo de investigación doctoral.

CAPÍTULO 1

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1 Efecto magnetocalórico

1.1.1 Descripción fenomenológica del efecto magnetocalórico

El efecto magnetocalórico se define como la respuesta térmica, y más concretamente la variación de temperatura en condiciones adiabáticas ΔT_{ad} , que presenta cualquier material para- o ferromagnético en consecuencia de la aplicación o remoción de un campo magnético externo aplicado [6]. La aplicación de un campo magnético $\mu_0 H$ sobre un material ferromagnético (FM), por ejemplo, produce la alineación de los momentos magnéticos en la dirección paralela al campo con la consecuente disminución en la entropía magnética del sistema S_M debido al ordenamiento y el aumento de la entropía de la red cristalina S_L . En la [Figura 1.1](#) se ilustra de forma esquemática lo que ocurre en el material en este fenómeno: la aplicación del campo magnético alinea parcialmente los momentos magnéticos de los átomos ocasionando la disminución de la entropía de la estructura magnética (y viceversa cuando se retira el campo) [29].

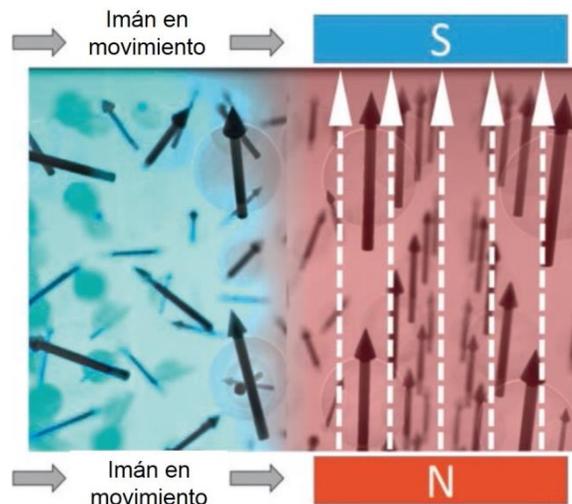


Figura 1.1. Representación esquemática del efecto magnetocalórico en un material ferromagnético: al remover campo magnético en condiciones adiabáticas el material se enfría (región a la izquierda), mientras que cuando este se aplica el material se calienta (región a la derecha) [13].

Además de la manifestación mesoscópica previamente esquematizada, se conoce que el origen físico del EMC radica en el cambio de entropía total de un sistema magnético descrito por la Ecuación 1.1.1, donde se tienen componentes de origen magnético (ΔS_M), de red cristalina (ΔS_L) y electrónico (ΔS_E); siendo ΔS_L y ΔS_E independientes del campo magnético, cuya variación se expresa de la siguiente forma:

$$\Delta S_T(T, \mu_0 \Delta H) = \Delta S_M(T, \mu_0 \Delta H) + \Delta S_L(T) + \Delta S_E(T) \quad \text{Ecuación 1.1.1}$$

donde:

$\Delta S_T(T, \mu_0 \Delta H)$: cambio de entropía total.

$\Delta S_M(T, \mu_0 \Delta H)$: cambio de entropía del orden magnético.

$\Delta S_L(T)$: cambio de entropía de la red cristalina.

$\Delta S_E(T)$: cambio de entropía asociada al movimiento de los electrones.

Generalmente, ΔS_E se considera despreciable en comparación con ΔS_M y ΔS_L , por lo que, de aquí en adelante sólo consideraremos estos dos términos. En la [Figura 1.2](#) se muestra de manera genérica la dependencia de la entropía total de un sólido ferromagnético con la temperatura (a presión constante).

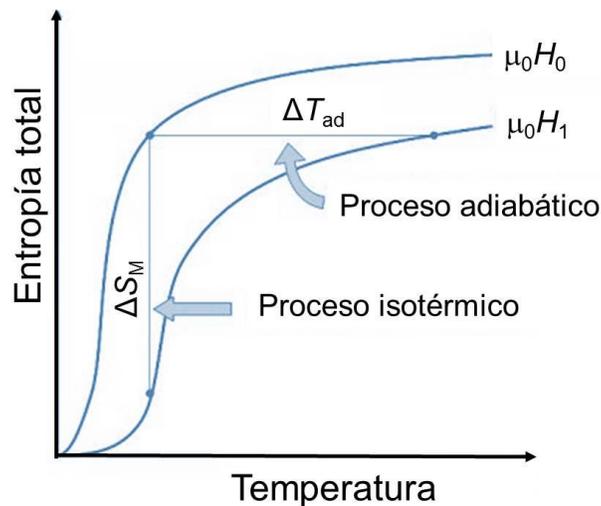


Figura 1.2. Entropía total S_T en función de la temperatura para dos valores de campo magnético $\mu_0 H_0$ y $\mu_0 H_1$ ($\mu_0 H_1 > \mu_0 H_0$). Se representa el cambio de entropía isotérmico ΔS_M y cambio de temperatura adiabático de ΔT_{ad} entre dos estados magnéticos. [30]

Es importante mencionar que el efecto tiene un valor máximo al alcanzar la temperatura de transición del estado magnéticamente ordenado (ferromagnético)

al desordenado (paramagnético), lo cual corresponde con la temperatura de Curie T_C en los materiales ferromagnéticos.

Cuando se tiene una variación de campo magnético $\mu_0\Delta H$ en régimen adiabático en que el campo varía de μ_0H_0 (usualmente cero) a μ_0H_1 , por ejemplo, la entropía total del sistema no presenta cambios, esto es: $\Delta S_T = \Delta S_M + \Delta S_L = 0$. Por lo tanto, el cambio en la entropía magnética lleva a un cambio en la entropía estructural en la misma magnitud pero con signo contrario. Esto es lo que explica el cambio en la temperatura $\Delta T_{ad}(T)_{\mu_0\Delta H}$ [31]. Dicho cambio de temperatura adiabático viene dado como:

$$\Delta T_{ad}(T)_{T,\mu_0\Delta H,P} = [T(S)_{\mu_0H_1} - T(S)_{\mu_0H_0}]_{S,P} \quad \text{Ecuación 1.1.2}$$

Si consideramos ahora un campo magnético que varía de μ_0H_0 a μ_0H_1 a temperatura constante, la variación de entropía magnética que caracteriza al efecto magnetocalórico puede ser expresada como:

$$\Delta S_M(T)_{T,\mu_0\Delta H,P} = [S(T)_{\mu_0H_1} - S(T)_{\mu_0H_0}]_{T,P} \quad \text{Ecuación 1.1.3}$$

La magnitud y el signo de ΔS_M son determinados por la relación entre $S(T)_{\mu_0H_1}$ y $S(T)_{\mu_0H_0}$ a presión constante [32], [33].

Otro parámetro también importante para la caracterización de propiedades magnetocalóricas de un material es su capacidad de refrigeración, RC . Considerando un ciclo de refrigeración termodinámicamente ideal (esto es, que no hay pérdidas de energía), mediante el parámetro RC se estima la cantidad de calor que puede ser transferida por el material refrigerante desde el foco frío hasta el foco caliente [4], [32], [34]. El material puede operar, en un ciclo de refrigeración con eficiencia energética, en las temperaturas donde se cumple que el valor de $|\Delta S_M| = |\Delta S_M^{max}|/2$. Las mismas se denominan como las temperaturas de los focos caliente y frío T_{hot} y T_{cold} , respectivamente, y definen el rango de temperatura que corresponde al semiancho de la curva de entropía $\delta T_{FWHM} = T_{hot} - T_{cold}$. Dicho lo anterior, se han establecido tres maneras de estimar la capacidad de refrigeración de un material que vienen ilustradas esquemáticamente en la [Figura 1.3](#):

- a) $RC-1 = |\Delta S_M|^{max} \cdot \delta T_{FWHM}$, área del rectángulo delimitado por $|\Delta S_M|^{max}$ y el intervalo comprendido entre T_{hot} y T_{cold} [4], [32].

- b) $RC-2 = \int_{T_{\text{hot}}}^{T_{\text{cold}}} [\Delta S_M(T)]_{\mu_0 \Delta H} dT$, que no es más que el área bajo la curva $\Delta S_M(T)$ entre T_{hot} y T_{cold} [4], [32].
- c) $RC-3$, el cual está definido como el rectángulo de mayor área que sea posible inscribir bajo la curva $\Delta S_M(T)$, criterio dado por Wood y Potter [34].

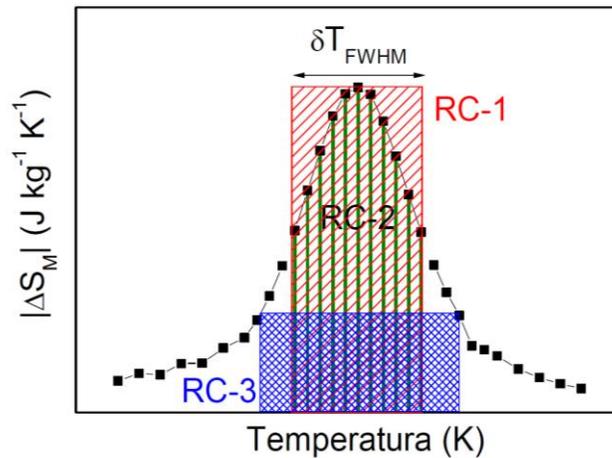


Figura 1.3. Representación esquemática de la manera de estimar, a partir de la curva de entropía, $RC-1$, $RC-2$ y $RC-3$ [35].

Como es lógico, la definición del EMC y RC son independientes del material, sin embargo, la respuesta magnetocalórica está ligada al tipo de transición que presenta dicho material y que define el origen del cambio en el orden magnético del material y por tanto de su magnetización ΔM asociado a la misma. De acuerdo al orden de la transición (esto es, segundo o primer orden) se clasifica también el EMC del material. Los materiales paramagnéticos pueden presentar efecto magnetocalórico elevado a muy bajas temperaturas. En cambio, todos los materiales ferromagnéticos exhiben EMC en torno a su T_C cuya transición es de segundo orden [36], [37]. Por otro lado, hay materiales que debido a un cambio estructural de fase (que por definición es una transición de primer orden) muestran un cambio repentino en la magnetización a cierta temperatura que viene también acompañado de un cambio en el calor latente de la transición de fase [2]. En las transiciones de primer orden se tiene una discontinuidad en la primera derivada de los potenciales termodinámicos S , H y V respecto a la temperatura $\partial\Phi/\partial T$ y fuerza generalizada $\partial\Phi/\partial X_i$ (X_i puede ser campo magnético, presión, esfuerzo, etc.) y el

cambio de magnetización ΔM suele ser abrupto en la región en que ocurre la transición (Figura 1.4) [38].

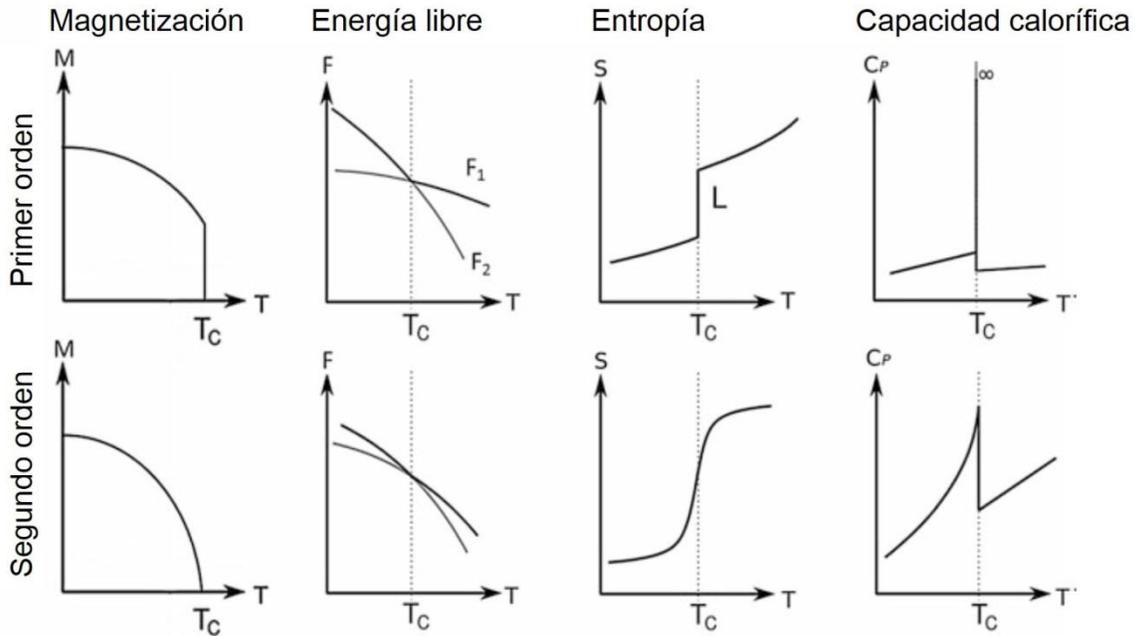


Figura 1.4. Representación esquemática en la que se comparan las dependencias con la temperatura de la magnetización, la energía libre de Gibbs, la entropía total y el calor específico para una transición magnética originada por una transición de primer y segundo orden [38].

Así mismo, la entropía en función de la temperatura presenta un cambio abrupto o discontinuidad lo que genera un pico de la capacidad calorífica que, en teoría, tiende al infinito a la temperatura en que ocurre la transición de fase. En este caso, el efecto magnetocalórico puede tener un valor muy elevado en comparación con el que pudiera tener un material ferromagnético con transición de segundo orden, en el mismo intervalo de temperatura. Por tal motivo éste se le suele denominar efecto magnetocalórico “gigante” (en inglés *Giant Magnetocaloric effect*, GMCE). Sin embargo, es importante también decir que los materiales que presentan GMCE experimentalmente pueden tener histéresis térmica y magnética significativas [3], [39], lo cual lo dificulta su uso como sustancia de trabajo para dispositivos de refrigeración magnética.

En algunos tipos de materiales las transiciones magnéticas pueden ser originadas por una transición de fase estructural, esto es, se presenta lo que se conoce como

una transición magneto-estructural acoplada. Para determinadas composiciones las aleaciones Heusler con transformación martensítica en los sistemas $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Z}_x$ con $Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}, \text{y Sb}$, son un ejemplo de ello. De hecho, estas aleaciones presentan transiciones magneto-estructurales en que el cambio de magnetización viene dado porque la austenita es ferromagnética y la martensita paramagnética, antiferromagnética o débilmente ferromagnética [40]. Las mismas presentan EMC inverso si en calentamiento transitan de una fase martensítica de menor magnetización a una fase austenita ferromagnética [41].

En materiales con transiciones de segundo orden, la curva de calor específico en función de la temperatura a campo cero suele tener un pico a la T_C que puede ser más o menos agudo. A medida que el campo magnético aplicado aumenta este disminuye en altura y se ensancha mientras que se desplaza sutilmente hacia temperaturas más altas [42]. Las curvas de cambio de entropía magnética isotérmica y cambio de temperatura adiabática aumentan en altura y anchura con el aumento en la variación de campo magnético y sufren un pequeño desplazamiento [2], [42]. Sin embargo, en materiales con efecto magnetocalórico de primer orden, la temperatura del pico de calor específico se puede desplazar significativamente con el campo mientras que su anchura puede no modificarse de manera relevante [2]. Si el material presenta efecto magnetocalórico convencional (esto es, que para la transición en calentamiento el cambio de entropía es negativo debido a la aplicación del campo magnético), el efecto del incremento del campo es estabilizar la fase de baja temperatura y por consiguiente las temperaturas de la transición incrementan (pero la transición sigue siendo de primer orden y por lo tanto se conserva aguda). De acuerdo a ese comportamiento, para valores de campo magnético suficientemente altos que permitan inducir por completo la transición, la altura del pico de cambio de entropía isotérmico satura a un máximo cercano al cambio de entropía de transformación de fase mientras que la anchura del pico aumenta de forma lineal en proporción con el incremento del campo magnético [43], [44]. En la Figura 1.5 se presenta la forma general que tienen las curvas de (a) calor específico $C_p(T, \mu_0 H)$, (b) variación de entropía magnética isotérmica $\Delta S_M(T; \mu_0 \Delta H, 0)$ y (c)

variación de temperatura adiabática $\Delta T_{ad}(T; \mu_0\Delta H, 0)$ para materiales magnéticos con transición de primer y segundo orden. De la misma manera se puede ver el contraste entre los dos tipos de materiales.

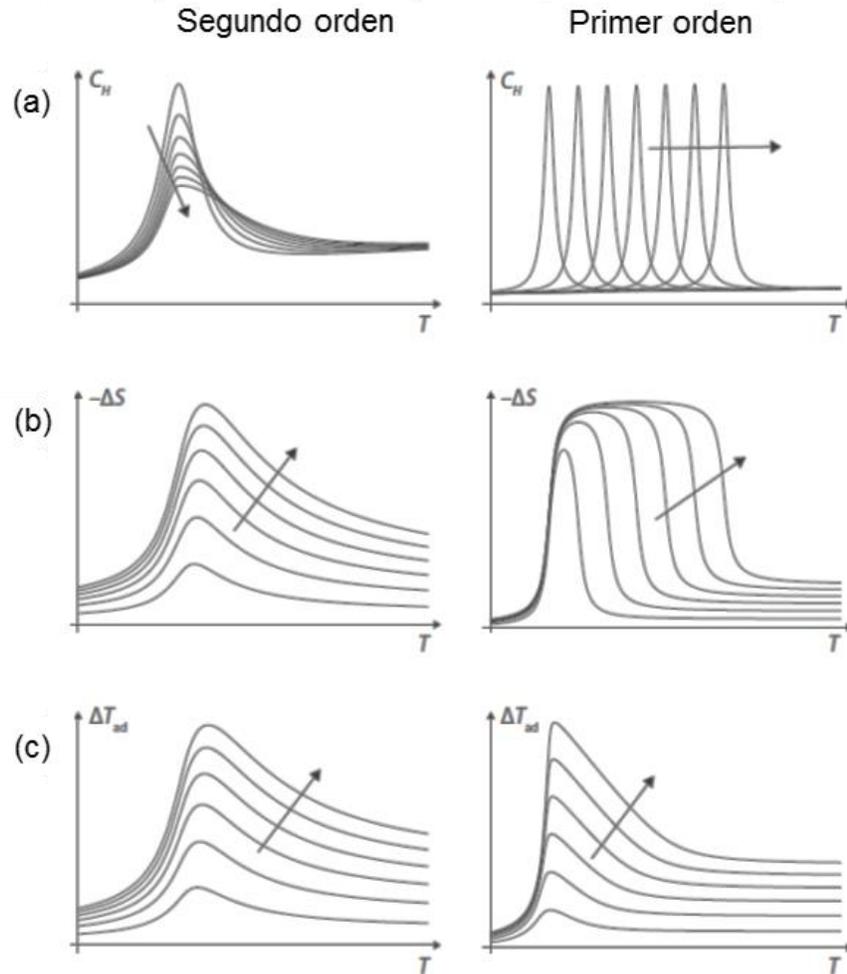


Figura 1.5. Comparación de la forma general de las curvas de calor específico $C_p(T, \mu_0H)$, variación de entropía magnética isotérmica $\Delta S_M(T, \mu_0\Delta H, 0)$ y variación de temperatura adiabática $\Delta T_{ad}(T; \mu_0\Delta H, 0)$ para materiales magnéticos con transición de primer y segundo orden para diferentes valores de campo magnético o de la variación de campo (según sea el caso) en la región de la transición de fase. Las flechas indican cómo se modifican las curvas según aumenta el campo o la variación de campo magnético [2].

1.1.2 Medición indirecta y directa del EMC

Existen dos maneras de determinar experimentalmente el efecto magnetocalórico de un material [3]. En primer lugar, se pueden calcular las curvas de cambio de entropía magnética, $\Delta S_M(T, \mu_0\Delta H)$, haciendo uso de la ecuación de Maxwell: $(\partial S/\partial H)_T = (\partial M/\partial T)_H$. Se despeja el diferencial de entropía magnética y se

obtiene el valor de $\Delta S_M(T, \mu_0 \Delta H)$ por integración. A partir de un conjunto de isotermas de magnetización $M(\mu_0 H)$ o de curvas $M(T)$ medidas a diferentes valores de campo magnético estático, aplicado en la región de temperatura en donde ocurre la transición en cuestión, se obtiene por integración numérica la curva $\Delta S_M(T)$ para diferentes valores de $\mu_0 \Delta H$.

Comúnmente, los estudios experimentales se realizan en condiciones de presión constante mientras se varia la temperatura y el campo magnético, de tal forma que la ecuación de Gibbs para la energía libre, $G(T, p, H) = U - TS + pV - m\mu_0 H$, resulta ser la más útil. Desde su forma diferencial, $dG = Vdp - SdT - m\mu_0 dH$, es posible obtener la entropía y el momento magnético de la forma:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,H} \quad \text{Ecuación 1.1.3}$$

$$m = - \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{p,T} \quad \text{Ecuación 1.1.4}$$

Después, igualando las segundas derivadas y siguiendo la relación de Maxwell se llega a la expresión:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{p,T} = \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_{p,H} \quad \text{Ecuación 1.1.5}$$

Estos conceptos termodinámicos se pueden extender para obtener una expresión analítica del efecto magnetocalórico, el cual se define como el cambio reversible de temperatura producido en un campo magnético en condiciones adiabáticas. Por consiguiente, expresando la entropía en función del campo magnético y la temperatura:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{p,H} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,T} dH \quad \text{Ecuación 1.1.6}$$

y considerando $dS = 0$, se obtiene:

$$dT = -\mu_0 \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,H} \right]^{-1} \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{p,T} dH \quad \text{Ecuación 1.1.7}$$

Utilizando la definición para la capacidad calorífica (C) a una magnitud constante x (en este caso $x=p, H$):

$$C_x = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_x = T \left(\frac{dS}{dT} \right)_x \quad \text{Ecuación 1.1.8}$$

Y en combinación con la Ecuación 1.1.5 se obtiene:

$$dT = -\mu_0 \frac{T}{c_{p,H}} \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_{p,H} dH \quad \text{Ecuación 1.1.9}$$

Mientras tanto, el cambio de temperatura total debido al cambio del campo magnético es:

$$dT_{ad} = -\mu_0 \int_{H_i}^{H_f} \frac{T}{c_{p,H}} \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_{p,H} dH \quad \text{Ecuación 1.1.10}$$

donde H_f y H_i son los campos magnéticos final e inicial, respectivamente. Aunque pudiera parecer que el cambio de temperatura de la muestra pudiera depender de su momento magnético total, se debe notar que la capacidad calorífica también es una variable extensible, lo cual elimina la dependencia del ΔT_{ad} con el tamaño de la muestra. Además, el EMC es normalmente caracterizado como el cambio de entropía magnética debido a una variación de campo magnético en régimen isotérmico ($dT = 0$). De tal forma, la Ecuación 1.1.6 toma la forma de:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{p,T} dH = \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_{p,H} dH \quad \text{Ecuación 1.1.11}$$

donde el cambio de entropía magnética total debido a la variación de campo magnético se expresa como:

$$\Delta S_M = \mu_0 \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_{p,H} dH \quad \text{Ecuación 1.1.12}$$

donde el signo de la derivada determina el signo del ΔS_M . La ecuación anterior expresa la segunda opción matemática para determinar el efecto magnetocalórico. En el caso en el que ΔS_M es negativo se conoce como EMC directo, mientras que si es positivo se denomina EMC inverso.

Dado el amplio uso de la Ecuación 1.1.12 para evaluar el EMC mediante la determinación de las curvas $\Delta S_M(T)$, obtenidas a partir de curvas $M(\mu_0 H)$ o de curvas $M(T)$ a campo constante, es muy importante establecer un estricto protocolo térmico para medirlas cuando la transición es de primer orden, ya que la altura y posición del pico de entropía, área bajo la curva y capacidad refrigerativa son sumamente dependientes del mismo [45]. Para establecerlo, es necesario tomar en cuenta el historial térmico y magnético de la muestra. De manera que, para obtener una estimación correcta del cambio de entropía magnética y evitar el

efecto de la transición de fase inducida por el campo, las mediciones deben hacerse siempre a través y en la misma dirección de la transición [45].

Por su parte, la caracterización del EMC de un material a partir de medir las curvas $\Delta T_{ad}(T)$ para una variación dada de campo magnético consiste en poner un sensor de temperatura en buen contacto térmico directo con la muestra mientras se aplica la variación de campo magnético y se garantiza que ésta se encuentre en condiciones adiabáticas. Sin embargo, a pesar de su aparente simplicidad desde el punto de vista experimental no es sencillo garantizar las condiciones necesarias para hacer buenas mediciones de $\Delta T_{ad}(T)$ [46].

1.2 Efectos calóricos en aleaciones con memoria de forma asociados a la transformación estructural martensítica

1.2.1 Transformación martensítica y el efecto memoria de forma

El término martensita para designar una fase dada se utilizó originalmente en los aceros y se denominó de esa forma en honor a Adolf Martens, metalurgista alemán que a finales del siglo antepasado estudió la fase producida por templado a partir de la fase austenita. La transformación martensítica (TM, o por sus siglas en inglés MT, derivado de *Martensitic Transformation*) es una transformación estructural en estado sólido por desplazamiento atómico, en la cual el desplazamiento es inferior al parámetro de celda por lo que no hay cambio en la composición química. Además, como fenómeno es independiente del tiempo y el movimiento entre interfaces es rápido [47].

En 1979, Cohen, Olson y Clapp formalizaron la definición para la transformación martensítica de la siguiente forma: “*es una transición de fase estructural de primer orden en estado sólido, es displaciva y se caracteriza por una deformación de corte homogénea de la red*” [48]. Primero, dado que es una transformación displaciva, no existe difusión atómica, esto es lo que garantiza que la composición química no se modifique. Los átomos se desplazan distancias inferiores al parámetro de red y el movimiento ocurre de forma coordinada [49]. Segundo, es una transformación de primer orden, es decir, se presenta una discontinuidad en las cantidades físicas relacionadas con las primeras derivadas de los potenciales

termodinámicos. Específicamente, en la transformación martensítica se tiene una discontinuidad en el volumen $(dG/dP)_T$ y la deformación $(dU/dS)_{T,S}$ debido a la existencia de una interface entre las fases madre e hija. Además, se produce una liberación de calor cuando la austenita se transforma en martensita y se absorbe calor en la transformación inversa dado por la entalpía de la transformación ΔH_{str} . Como toda transformación de fase de primer orden presenta histéresis térmica ΔT_{hyst} , esto es, las temperaturas de transformación no coinciden en ambos sentidos de la transición [50]. Por último, en la transformación martensítica ocurre una deformación homogénea de la red donde la fase madre experimenta una deformación cortante. Para que una deformación sea homogénea (Figura 1.6), las componentes del desplazamiento de cada punto deben ser una función lineal de las coordenadas con respecto a dicho punto [51].

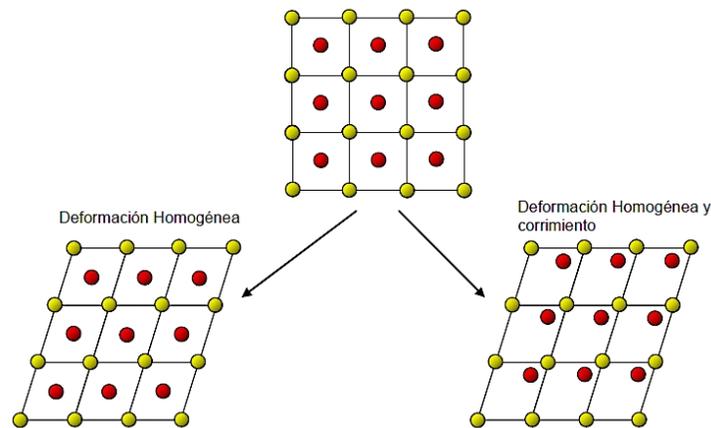


Figura 1.6. Representación esquemática de dos modos de deformación homogénea de la red para una transformación martensítica [51].

La transformación martensítica inducida por temperatura inicia con la nucleación de fase martensita, seguida por el crecimiento de las variantes martensíticas a medida que la temperatura desciende. Por lo tanto, la fracción de volumen de martensita aumenta conforme se reduce la temperatura. La misma, es independiente del tiempo y como se ha dicho antes hereda la composición y el ordenamiento atómico de la fase madre debido a que es un proceso sin difusión atómica. Durante la transformación martensítica se da un mecanismo de maclado en que se produce un movimiento de planos de átomos en la red paralelo a un

plano específico. Las maclas son el resultado del esfuerzo cortante aplicado en dirección paralela al plano de maclaje y las mismas quedan en la dirección de maclaje. La distancia que se desplaza cada plano atómico en la región maclada es proporcional a su distancia con el plano de maclaje, de tal manera que se forma una imagen especular a través del plano de maclaje. La transformación martensítica produce la formación de maclas y/o fallas de apilamiento debido a la deformación homogénea, manteniendo la coherencia entre las fases martensita y la austenita, lo que da lugar a los desplazamientos en la superficie quedando un plano invariante generado por un esfuerzo de corte paralelo al plano (Figura 1.7) [49], [52].

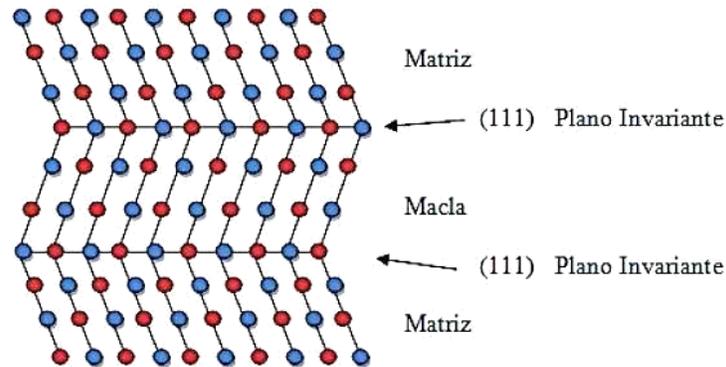


Figura 1.7. Representación esquemática del mecanismo de maclado debido a una transformación martensítica [52].

1.2.1.1. Temperaturas características de la transformación

Como es de esperar, las dos fases involucradas en una transformación martensítica presentan propiedades físicas distintas. La transformación ocurre en un intervalo finito de temperatura, siendo esto una característica propia de cada material. El cambio entre una fase y otra se puede identificar con las siguientes temperaturas (la forma en que estas se determinan se muestra en la Figura 1.8), a saber:

- M_s : temperatura de inicio de la transformación directa (en inglés, *martensite start*).
- M_f : temperatura de fin de la transformación directa (en inglés, *martensite finish*).

- A_S : temperatura de inicio de la transformación inversa (en inglés, *austenite start*).
- A_f : temperatura de fin de la transformación inversa (en inglés, *austenite finish*).

Las temperaturas de transformación pueden determinarse mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) o midiendo curvas de magnetización en función de temperatura a bajo campo por magnetometría para aquellas aleaciones en que el cambio de estructura viene acompañado de una modificación de las propiedades magnéticas (esto es, siempre y cuando al menos una fase sea ferromagnética). Las Figuras 1.8 (a) y (b) muestran, respectivamente, las curvas de DSC medidas en calentamiento y enfriamiento para un material con TM y el porcentaje de fase transformada para ambas transiciones. Durante el proceso de enfriamiento, la transformación martensítica ocurre entre M_S y M_f dando lugar a un aumento de la fracción transformada de martensita en la aleación conforme disminuye la temperatura. Durante el calentamiento ocurre el proceso inverso: cuando la temperatura alcanza A_S inicia la formación de martensita en austenita cuya fracción transformada va creciendo hasta llegar a A_f donde se tiene AST (austenita). Por convención, cuando se mide la fracción de fase transformada a partir de la curva de DSC el inicio y fin de la transformación martensítica y austenítica se toman al 5% y 95 % de la fracción transformada (según se ilustra en la Figura 1.8). Por su parte, la histéresis térmica de la transformación ΔT_{hyst} suele ser estimada como $\Delta T_{\text{hyst}} = A_f - M_S$.

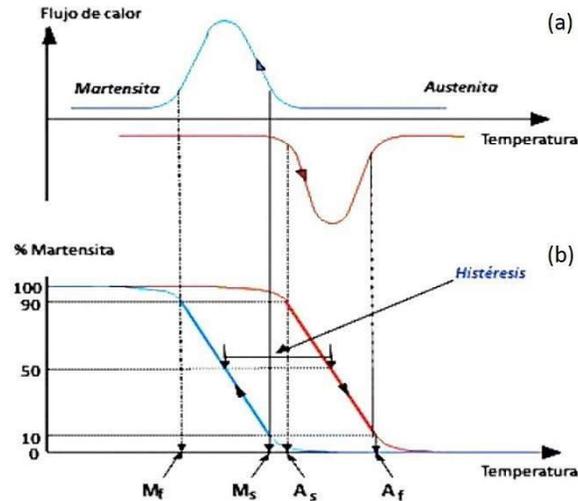


Figura 1.8. Curvas de DSC en calentamiento y enfriamiento en las que se muestran las temperaturas características de inicio y fin de una transformación estructural martensítica (directa e inversa) (a) y curvas de fracción transformada (en %) en función de la temperatura en la región de la transición a partir de las que se determinan las temperaturas de inicio y fin de la transformación (b) [53]. La histéresis térmica de la transformación ΔT_{hyst} suele ser estimada como $\Delta T_{\text{hyst}} = A_f - M_s$.

Es importante señalar que las temperaturas características de la transformación martensítica varían con la composición de la aleación en cuestión y son sensibles a los tratamientos térmicos, mecánicos y termomecánicos [54].

1.2.1.2. Geometría de la transformación

Como ya sabemos, el cambio de estructura cristalina originado por la deformación cortante a lo largo de un plano invariante caracteriza la transformación martensítica. Durante el proceso de formación, la fase martensítica se manifiesta en forma de plaquetas dentro de la matriz austenítica distribuidas en forma aleatoria con orientaciones definidas. Para un monocristal de austenita (que como sabemos presenta estructura cúbica) se consideran 24 posibles orientaciones de las plaquetas (12 planos equivalentes de tipo (110) y 2 direcciones de corte + y -). Estas variantes de martensita poseen la misma estructura cristalina pero difieren en la orientación de sus planos [53]. Durante la transformación se presenta el fenómeno de autoacomodamiento donde hay una compensación entre las variantes formadas y la deformación, lo que da lugar a que el cambio de volumen no se vea reflejado de forma macroscópica (Figura 1.9).

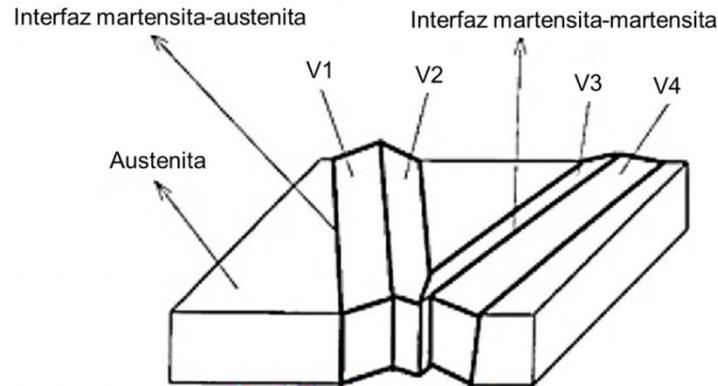


Figura 1.9. Representación esquemática de la formación de variantes de martensita [51].

El cristal de martensita formado se desplaza parcialmente por encima y por debajo de la superficie de la austenita debido al corte. De esta forma, la superficie original de la fase madre se encuentra girada o inclinada en una nueva orientación debido a la transformación por corte (Figura 1.10). La inclinación de la superficie es una característica importante de las transformaciones de tipo de corte o martensíticas.

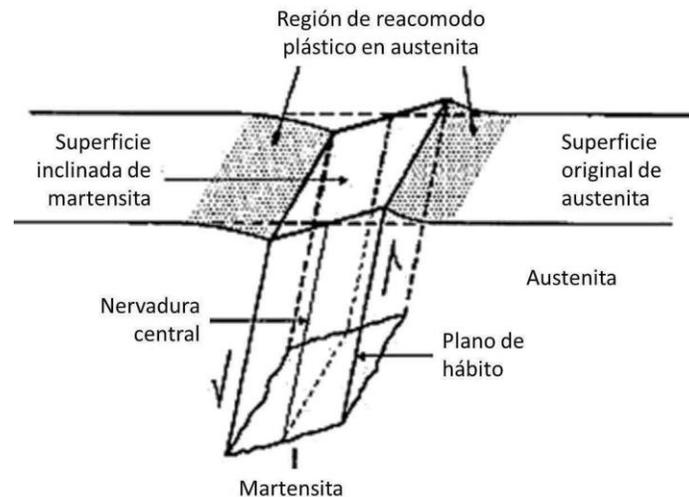


Figura 1.10. Esquema de la formación de una placa de martensita. Tomado de [55].

La formación de un cristal de martensita está acompañada por una deformación homogénea de red de la austenita. Eventualmente, la compresión de la fase madre limita el ancho de la placa de martensita y una transformación posterior puede proceder solamente por la nucleación de nuevas placas [52]. Si la austenita no puede acomodar los cambios de forma producidos por la transformación

martensítica, podría ocurrir la separación o fisuración de la interfase martensita/fase madre.

1.2.1.3. Efecto memoria de forma

El efecto memoria de forma se presenta en materiales que presentan una transformación de fase de tipo termoelástica. Macroscópicamente, el efecto se puede describir a partir de la [Figura 1.11\(a\)](#). Inicialmente, a una temperatura T_3 , el material se encuentra en fase martensita y la aplicación de un esfuerzo relativamente bajo, en esas condiciones, provoca una deformación que pudiera parecer esencialmente plástica en el material. Sin embargo, si se calienta el material este se puede recuperar de la deformación inducida por el esfuerzo [\[56\]](#). Es importante mencionar que no todas las aleaciones con TM presentan dicho efecto.

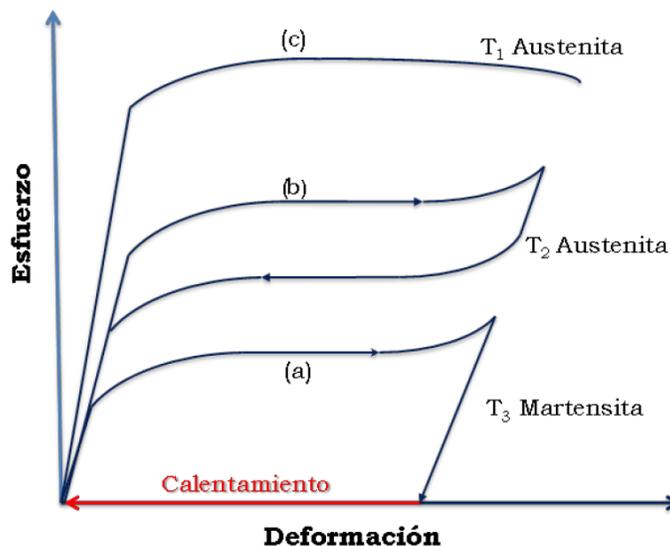


Figura 1.11. Curvas de esfuerzo vs deformación a distintas temperaturas para una aleación con memoria de forma.

Como se mencionó anteriormente, cuando la austenita se transforma en martensita se forman aleatoriamente variantes en conjuntos autoacomodantes. Cuando se deforma una aleación con estructura martensítica (esto es, para $T < M_f$), las variantes que involucran una deformación en dirección al esfuerzo aplicado crecen a expensas de las otras dando como resultado una deformación macroscópica. Sin embargo, si se calienta, cada celda unitaria de martensita

recupera la deformación homogénea de la red convirtiéndose en celdas cúbicas de austenita, de tal forma que la deformación macroscópica se recupera.

La [Figura 1.12](#) ilustra el efecto de memoria simple en el espacio temperatura-esfuerzo-deformación. En (1) se tiene el monocristal de austenita a una temperatura por encima de A_f . Al enfriar, el material se transforma en martensita y el autoacomodamiento no permite un cambio macroscópico apreciable (2). Si se aplica un esfuerzo hasta llegar al punto (3), la deformación que se obtiene se ve reflejada en el crecimiento de una variante respecto a la otra en la dirección del esfuerzo. Luego, al remover el esfuerzo hasta llegar a (4) subsiste la mayoría de las variantes que se deformaron de forma plástica. Finalmente, al calentar la muestra cada una de las celdas unitarias recupera la deformación inducida regresando a su forma austenítica cúbica. Es interesante notar que el mismo efecto se puede conseguir con diferentes estímulos externos.

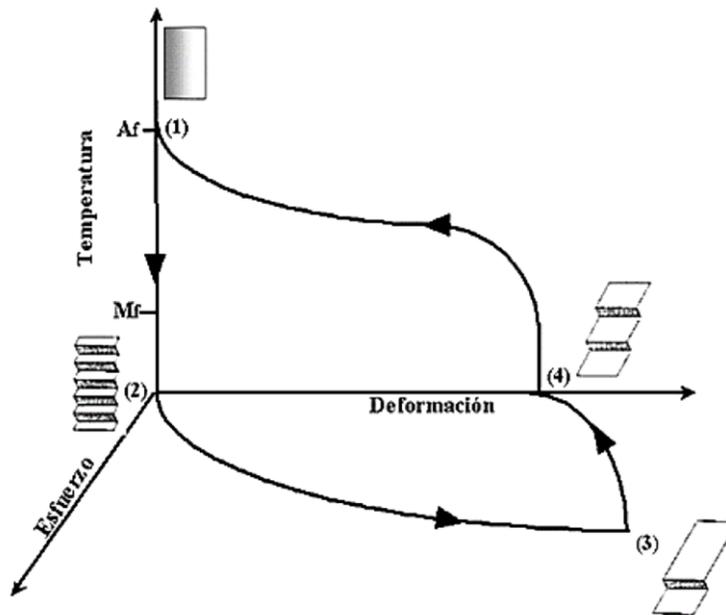


Figura 1.12. Representación esquemática del efecto de memoria de forma en el espacio temperatura-esfuerzo-deformación.

1.2.1.2. Estructura cristalina y propiedades magnéticas en aleaciones con transformación martensítica

La transición de fase magnética en un ferromagnético ocurre de manera continua, es decir, se transita del estado FM al PM de forma gradual. Sin embargo, en

materiales que presentan una transición estructural inducida por la temperatura se tiene un cambio en las propiedades magnéticas de las fases que participan. Además, en muchos materiales el campo magnético puede inducir también la transición y estos son conocidos como materiales que presentan una transición metamagnética. Estos son materiales en los que se tiene una estrecha relación entre los grados de libertad estructural y magnética a nivel microscópico. Este es el caso de las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma que se estudian en ésta tesis, por lo que es de interés entender la relación entre la TM y el efecto magnetocalórico asociado.

En fase austenita, las aleaciones Heusler tienen estructura cúbica que en su máximo ordenamiento es de tipo $L2_1$ (grupo espacial $Fm\bar{3}m$). La estructura consta de 4 subredes fcc interconectadas según se muestra en la [Figura 1.13\(a\)](#). Para la composición estequiométrica (2:1:1), los átomos de Ni ocupan las posiciones 8c (en notación Wyckoff), mientras que el Mn y elementos Z ocupan las posiciones 4a y 4b, respectivamente [\[57\]](#).

Cuando la temperatura disminuye, la transformación martensítica da lugar a la formación de fase martensita con diferentes estructuras. Específicamente, en las aleaciones Heusler de tipo Ni-Mn-Z con Z= Ga, Al, In, Sn, y Sb, la martensita posee estructura tetragonal tipo $L1_0$ para bajas concentraciones de Z. La relación entre las estructuras $L2_1$ y tetragonal se muestra en la [Figura 1.13\(a\)](#) tomando como referencia aleaciones Heusler en el sistema Ni-Mn-Ga. Además, la [Figura 1.13\(b\)](#) muestra por separado la celda tetragonal. Por otra parte, cuando se tienen concentraciones de Z más altas se pueden formar estructuras martensíticas moduladas siendo las modulaciones 5M y 7M las más comunes [\[58\]](#). La [Figura 1.13\(c\)](#) muestra una proyección, vista desde arriba, que involucra múltiples capas atómicas de la estructura tetragonal. Desde esa perspectiva, las modulaciones generadas para los casos 5M y 7M se presentan en la las [Figuras 1.13\(d\)](#) y [\(e\)](#). La letra 'M' hace referencia a la estructura monoclinica resultante por la distorsión asociada a la modulación [\[58\]](#).

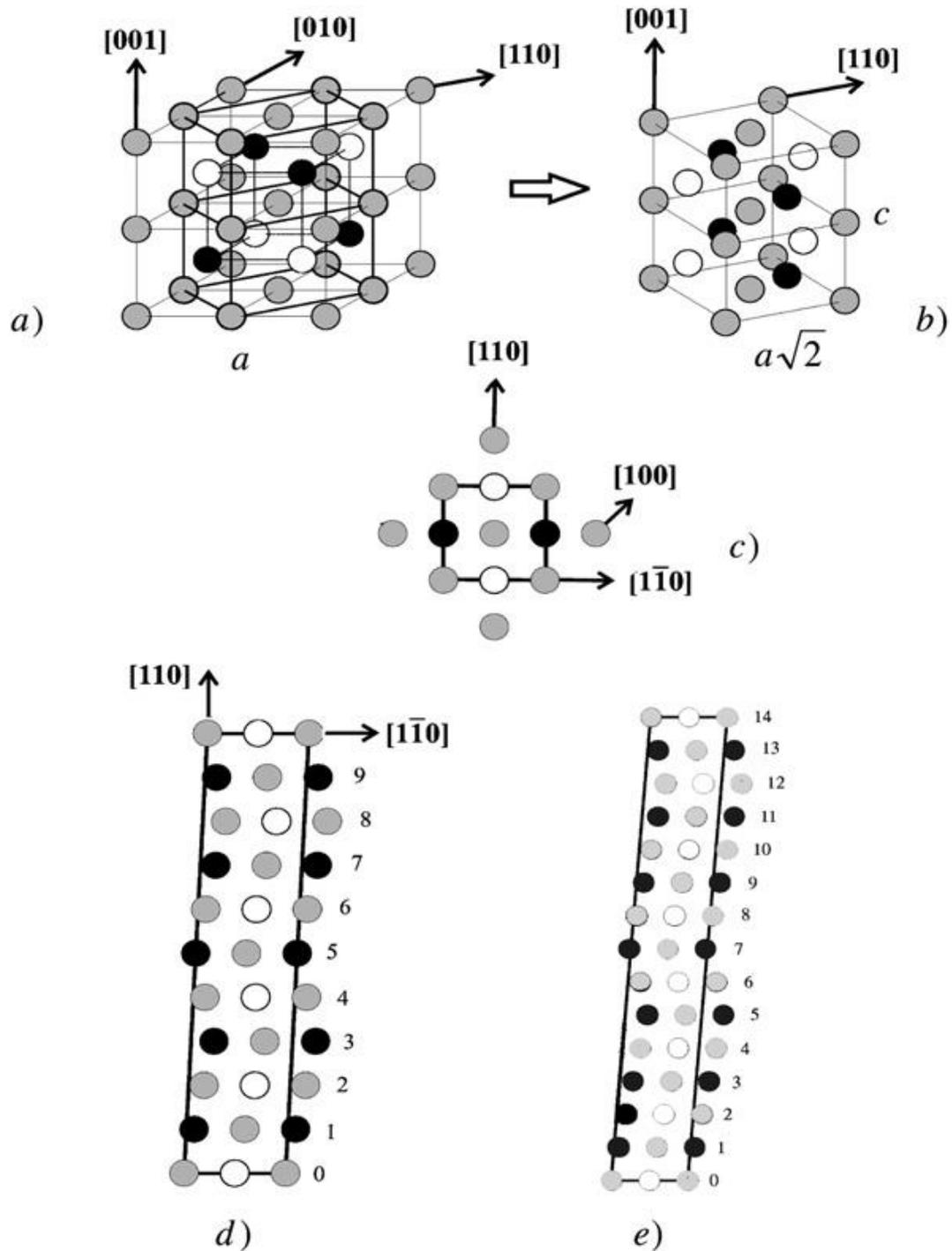


Figura 1.13. Estructuras de martensita y austenita de aleaciones Heusler Ni_2MnGa . (a) Estructura tipo $L2_1$ mostrando la relación con la celda unitaria tetragonal, la cual se presenta también en (b). (c) La vista superior de la celda unitaria tetragonal y las estructuras moduladas (d) 5M (o 10M) y (e) 7M (o 14M). Círculos grises: Ni; círculos blancos: Mn, y; círculos negros: Ga.[58]

La estructura estable para la fase martensítica en aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Z}_x$ depende de la composición química. En la [Figura 1.14](#) se presentan las dependencias de

las temperaturas de transición de fase estructural y magnética para aleaciones en la línea de composición $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Z}_x$ con $Z = \text{Sn}, \text{In}$ y Ga , en función de la concentración de electrones de valencia por átomo e/a (cuyo valor se modifica con la composición química). Los estados ferromagnético y paramagnético aparecen en las figuras como FM y PM, respectivamente. En el caso de aleaciones Heusler, los electrones de los niveles s, p y d son los constituyentes de esa relación. Nótese que con el incremento de la relación e/a en los tres casos la estructura del estado base evoluciona de cúbica $\rightarrow 10\text{M} \rightarrow 14\text{M} \rightarrow \text{L1}_0$.

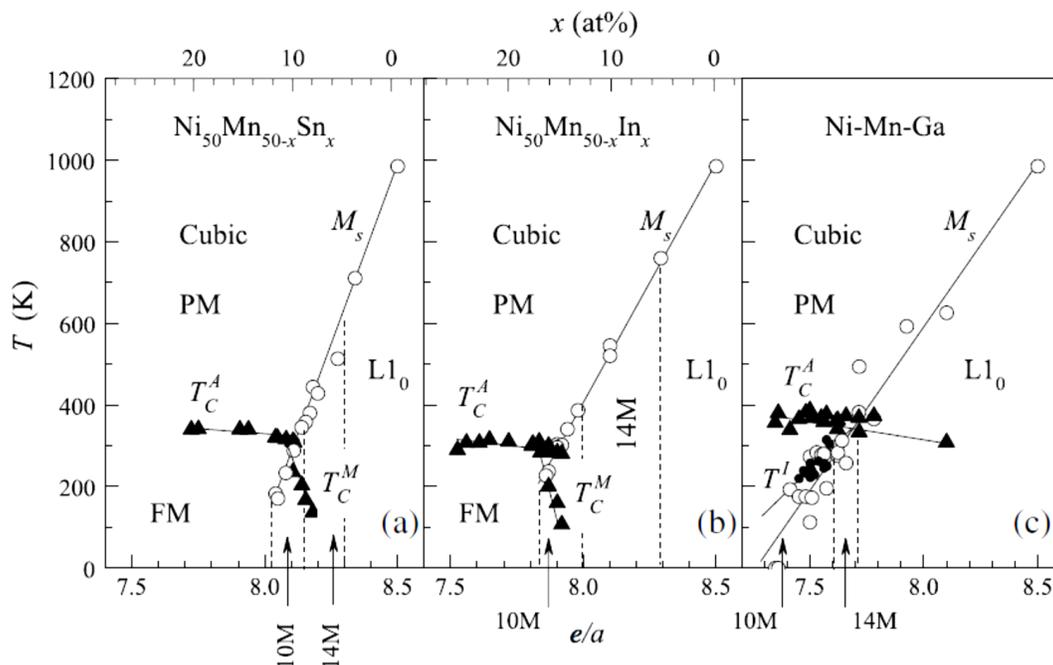


Figura 1.14. Diagramas en los que se muestran las transiciones de fase estructural y magnética para aleaciones Heusler $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Z}_x$ donde Z es Sn (a), In (b) y Ga (c). Los triángulos y círculos corresponden a las temperaturas de transición magnética (T_C^A y T_C^M) y martensítica M_S , respectivamente. Las regiones que corresponden a las distintas estructuras cristalinas para la martensita están delimitadas por líneas verticales punteadas. Los círculos solidos pequeños en (c) corresponden a las temperaturas de transición al estado paramagnético. [58]

Aunque en términos generales en los sistemas de aleaciones tipo Heusler base Ni-Mn el momento magnético atómico se encuentra localizado principalmente en los átomos de Mn [59], existen similitudes y diferencias entre los mismos. La Figura 1.15 presenta curvas $M(T)$ para distintas aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Z}_x$ con $Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$. Las curvas indicadas como ZFC, FC y FH se refieren a “Zero-Field-Cooled”, “Field-Cooled” y “Field-Heated”, respectivamente. Para las

mediciones hechas aplicando un campo magnético pequeño de 5 mT (50 Oe), durante el calentamiento se observa el comportamiento típico de una transformación martensítica entre una fase magnéticamente débil y una ferromagnética, seguida de la caída de magnetización típica entorno a la T_C^A . Sin embargo, al comparar el comportamiento magnético a bajo y alto campo de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{23}$ se observa que es la única del grupo $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Z}_x$ que presenta una inversión en el cambio de magnetización entre las dos fases, es decir, a bajo campo la AST tiene mayor magnetización mientras que a alto campo (5 T; 50 kOe) la MST (martensita) presenta mayor magnetización de saturación. Esto se debe a que la movilidad de las variantes de martensita y la fuerte anisotropía magnetocristalina presentes en el sistema, permiten al campo magnético externo alinear dichas variantes a lo largo del eje de fácil magnetización [58].

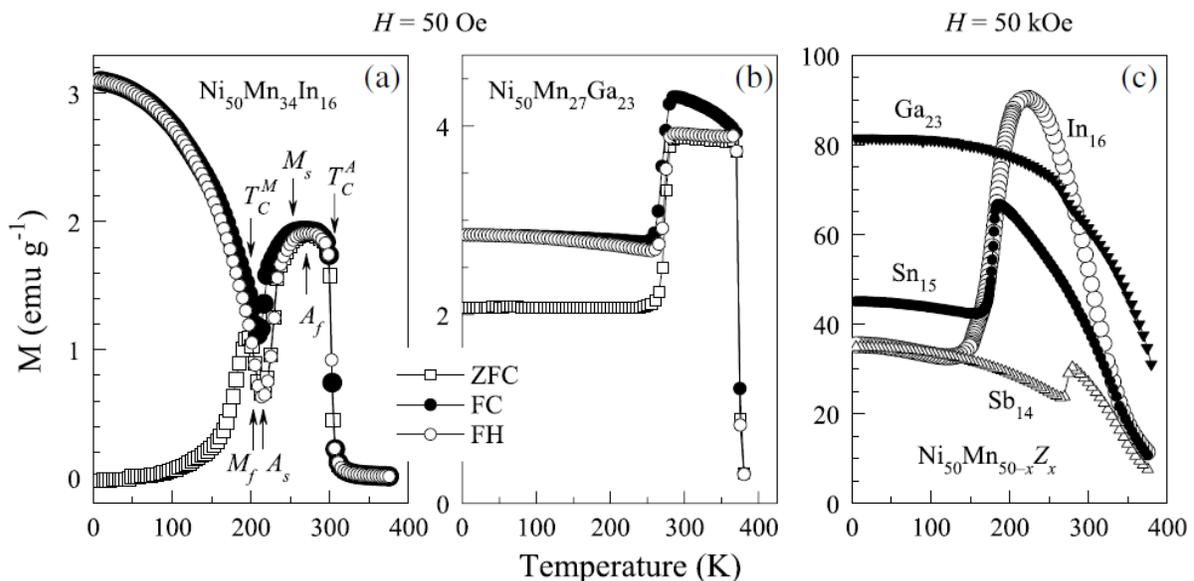


Figura 1.15. Curvas $M(T)$ medidas para aleaciones Heusler $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Z}_x$ con $Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$: (a) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ (campo aplicado 5 mT); (b) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{23}$ (campo aplicado 5 mT); (c) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Z}_x$ (campo aplicado 5 T). Tomado de [58].

1.2.2 Propiedades magnetocalóricas en aleaciones tipo Heusler

Generalmente, los estudios de EMC en aleaciones Heusler están enfocados en la transformación magneto-estructural martensítica (que como sabemos es de primer orden). Sin embargo, varios artículos también reportan el EMC asociado a la

transición magnética de la austenita que es de segundo orden, esto es, en torno a la T_C^A . El efecto magnetocalórico gigante (GMCE) en estas aleaciones está asociado al cambio de magnetización debido a la transformación estructural martensítica.

El primer trabajo sobre efecto MC en aleaciones Heusler se dio a conocer en el año 2000 por Hu et al. [60]. Ellos observaron, en la aleación $Ni_{51.5}Mn_{22.7}Ga_{25.8}$, el efecto MC inverso a campos moderados ($|\Delta S_M|^{\max} \sim 4 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 0.9 T) a través de la transformación martensítica (histéresis térmica ΔT_{hyst} , 10 K). El EMC inverso ocurre cuando la fase de alta temperatura, la austenita, exhibe una magnetización de saturación mayor que la martensita [61]. Marcos et al. observaron que el efecto MC en aleaciones del sistema Ni-Mn-Ga está directamente relacionado al acoplamiento magnetoestructural entre el dominio magnético y martensítico [62], [63]. Esa contribución es significativa para aquellos sistemas en que la T_C^A y la temperatura de transición martensítica están muy separadas ($e/a \sim 7.5$) dando lugar a un GMCE negativo. Sin embargo, para aleaciones con esas dos temperaturas cercanas ($e/a \sim 7.7$), domina el acoplamiento spin-fonón generando un GMCE positivo.

Pareti et al. encontraron un aumento en el $|\Delta S_M|^{\max}$ desde -5 hasta -20 $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ bajo una variación de campo de 1.6 T después de aumentar la relación Ni/Mn en la aleación $Ni_{2.19}Mn_{0.81}Ga$ debido a la coincidencia o acoplamiento entre las transiciones magnética y estructural [64]. En 2005, se reporta el descubrimiento del EMC inverso en la aleación $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ ($|\Delta S_M|^{\max} \sim 19 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 5 T) [65]. Zhou et al., estudiaron sistemáticamente la evolución de las transiciones magnéticas y estructurales, así como el EMC en aleaciones ternarias no estequiométricas derivadas del sistema Ni_2MnGa [66]. Después, Sharma et al., reportan valores $|\Delta S_M|^{\max}$ de 19 y 2 $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 5 T y un ΔT_{ad} de -9 y -1 K en aleaciones $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ y $Ni_{50}Mn_{34}Sn_{16}$, respectivamente [67]. Para una aleación similar, pero con Sn, $Ni_{50}Mn_{34}Sn_8In_8$, se reporta un $|\Delta S_M|^{\max}$ 10.2 $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 5 T [68]. Recientemente, Singh et al. utilizaron difracción de electrones para analizar muestras de Ni_2MnGa y $Ni_{1.75}Mn_{1.25}Ga$ demostrando que el efecto

magnetocalórico inverso tiene su origen en la interacción antiferromagnética (AFM) entre los átomos de Mn que ocupan sitios no equivalentes [69].

Hasta la actualidad, se han publicado un importante número de artículos referentes al estudio del EMC en aleaciones Heusler. En la Figura 1.16 se grafican los valores de cambio de entropía magnética máxima en función de la temperatura a la que aparece el valor pico para diversas aleaciones en los sistemas $Ni_{50}Mn_{50-x}Z_x$ con $Z= Ga, In, Sn, y Sb$ (para $\mu_0\Delta H = 5 T$) [3]. Posteriormente, se enlistan algunos de los trabajos documentados que exponen las propiedades magnetocalóricas más relevantes también para aleaciones Heusler (Tabla 1.1). Las curvas de entropía magnética, de los trabajos que se presentan en la tabla, se obtuvieron mediante la relación de Maxwell.

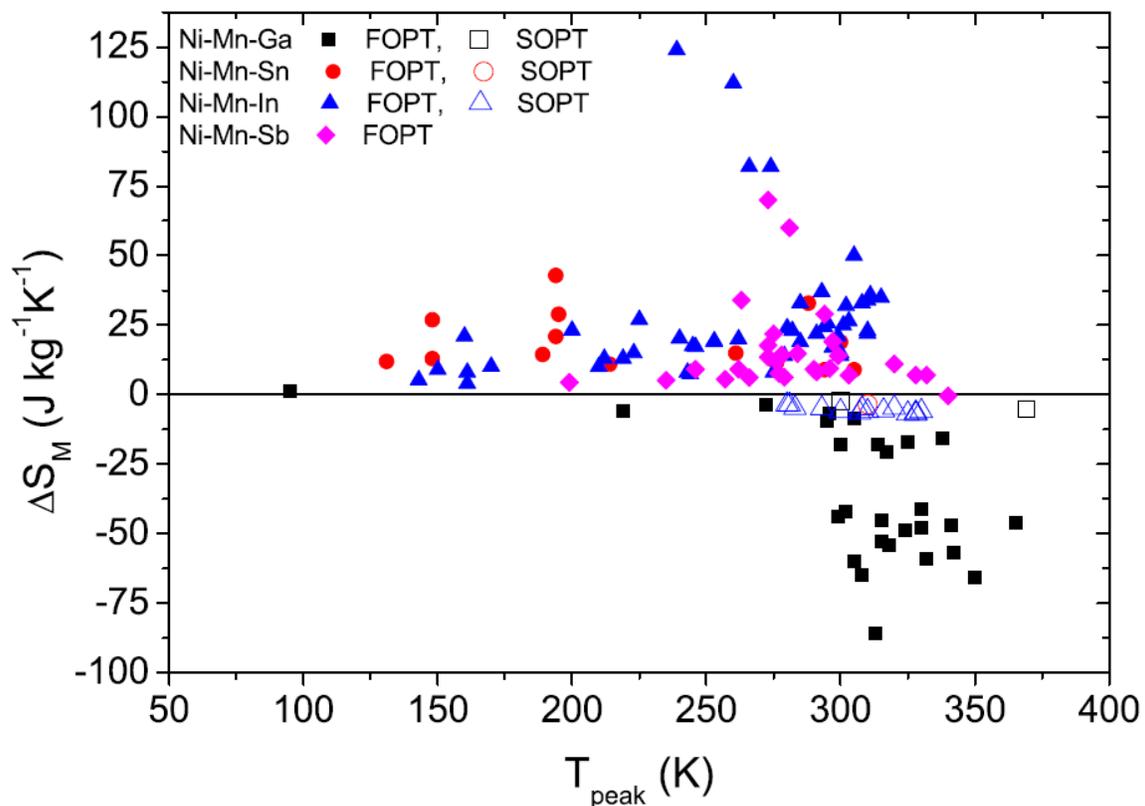


Figura 1.16. Valores de $|\Delta S_M|^{max}$ a 5 T en función de la temperatura a la que aparece para diferentes aleaciones Heusler en los sistemas $Ni_{50}Mn_{50-x}Z_x$ con $Z= Ga, In, Sn, y Sb$. [3]

Tabla 1.1. Valores de $|\Delta S_M|^{\max}$ reportados para distintas aleaciones Heusler de los sistemas $Ni_{50}Mn_{50-x}Z_x$ con $Z= Ga, In, y Sn, y Ni-Fe-Ga$.

Aleación	Tipo de transición	T (K)	$\mu_0\Delta H$ (T)	$ \Delta S_M ^{\max}$ ($Jkg^{-1}K^{-1}$)	Referencia
$Ni_{52.6}Mn_{23.1}Ga_{24.3}^a$	FOPT	300	5	-18	[70]
$Ni_{55.2}Mn_{18.6}Ga_{26.2}$	FOPT	317	5	-20.4	[71]
$Ni_{2.19}Mn_{0.81}Ga$	FOPT	350	5	-66	[72]
$Ni_{2.2}Mn_{0.72}V_{0.08}Ga_{1.08}$	FOPT	299	5	+19	[73]
$Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$	SOPT	315	2	-2.49	[74]
$Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$	FOPT	300	5	+19	[65]
	SOPT	310		-3.4	
$Ni_{49}Mn_{37.4}Sn_{13.6}$	FOPT	288	2	+6	[75]
$Ni_{41.98}Mn_{42.97}V_{2.08}Sn_{12.97}$	FOPT	217	3	+41.6	[76]
$Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$	FOPT	265	1.2	+5.6	[77]
$Ni_{50}Mn_{36}Sn_{13}Ge_1$	FOPT	254	5	+7.8	[78]
$Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$	FOPT	301	5	+25	[79]
$Ni_{47.74}Mn_{37.06}In_{15.20}$	FOPT	282	5	+30.7	[80]
	SOPT	294		-6.45	
$Ni_{50.1}Mn_{35.3}In_{14.6}$	FOPT	305	6	+21.9	[44]
$Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$	FOPT	323	4	-4.4	[81]
$Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$	FOPT	303	5	-1.9	[82]

Leyenda: FOPT: transición de fase de primer orden; y SOPT: transición de fase de segundo orden.

1.3 Consolidación de aleaciones mediante la técnica de sinterización por chispa y plasma (Spark Plasma Sintering, SPS)

1.3.1 La técnica de sinterización por chispa y plasma: descripción general

La sinterización es un proceso que, basado en la difusión atómica, permite fabricar piezas sólidas a partir de polvos de diversos materiales. Primeramente, el polvo se comprime en un troquel dándole una forma y dimensiones determinadas para ser después sometido a un tratamiento térmico a alta temperatura en un horno. Dicha temperatura es menor a la temperatura de fusión del material pero suficientemente

alta para promover primeramente la unión de partículas a través de sus fronteras o puntos de contacto y su posterior crecimiento cristalino por difusión atómica. Esta descripción corresponde a lo que se conoce como sinterización convencional. Por otro lado, existe una técnica de sinterización alternativa que se conoce como sinterización por chispa y plasma (SPS, por sus siglas en inglés) que fue desarrollada con posterioridad y que permite consolidar materiales a más bajas temperaturas en cuestión de minutos, lo que contrasta con la sinterización convencional que es un proceso que suele durar varias horas. En la técnica de SPS, se aplica simultáneamente corriente eléctrica y presión a la muestra que se encuentra en un troquel o molde de grafito, lo que permite obtener materiales con alta densidad a temperaturas relativamente bajas (hasta cientos de grados menos). En la [Figura 1.17](#) se presenta de manera esquemática una comparación entre la sinterización por SPS y la convencional. Si bien, en ambos procesos se colocan polvos dentro de un troquel y se compactan, para la sinterización por SPS se aplica presión a lo largo de todo el proceso. Además, ambas técnicas se diferencian en la manera en que se calienta la muestra. En la sinterización convencional el calentamiento proviene de un horno, mientras que en el SPS la muestra se calienta mediante el paso de una corriente pulsada de DC a través de la misma.

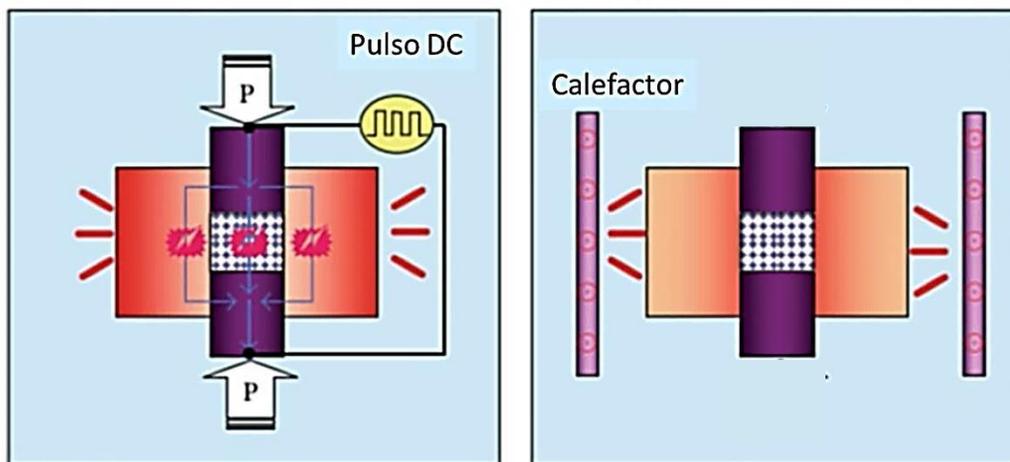


Figura 1.17. Comparación entre la forma en que se produce el calentamiento en la sinterización por SPS y la convencional, representados esquemáticamente. Adaptado de [21].

Normalmente, el proceso de sinterizado por chispa y plasma ocurre en 4 etapas principales (Figura 1.18). Se inicia con la extracción de gases y creación de vacío, después se aplica la presión, enseguida se produce el calentamiento y finalmente se permite el enfriamiento [83].

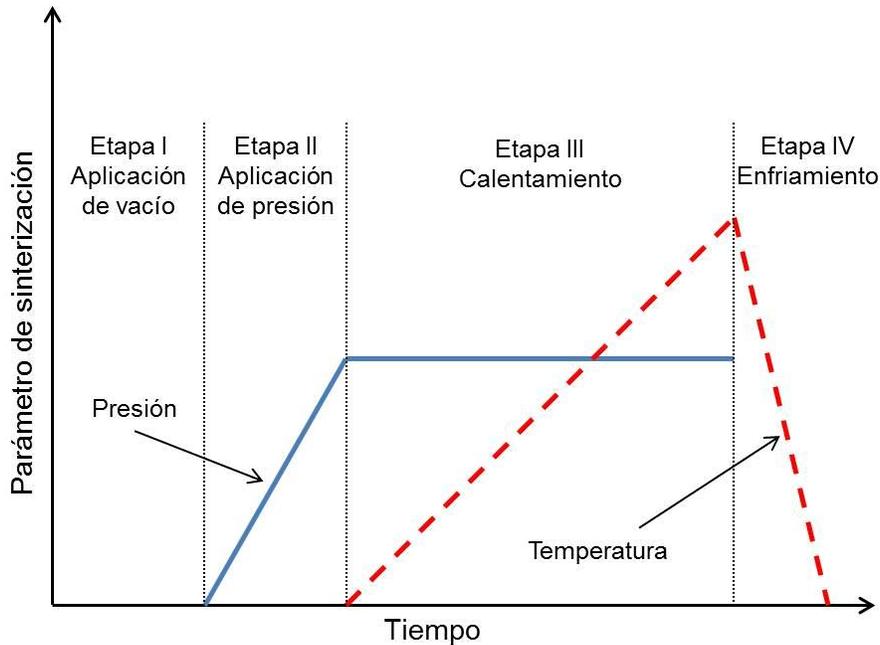


Figura 1.18. Etapas del proceso de sinterización por SPS. Adaptado de [83].

1.3.1.1 Configuración y principios de funcionamiento del SPS

El equipo o sistema de SPS es en esencia una máquina que permite aplicar presión vertical (uniaxial) a la muestra que se encuentra entre dos pistones, los que cuales también funcionan como electrodos (que están, además, refrigerados permanentemente con agua). Una corriente de DC en forma de pulso cuadrado fluye a través de esos pistones y la muestra. El proceso ocurre dentro de una cámara sellada en vacío (pero también se puede hacer en atmósfera con gas inerte). Externamente se tiene el generador de corriente y todos los dispositivos requeridos para controlar y monitorear la atmósfera, corriente eléctrica, contracción y temperatura de la muestra durante el experimento. La Figura 1.19 presenta de forma esquemática la configuración general de un sistema de SPS.

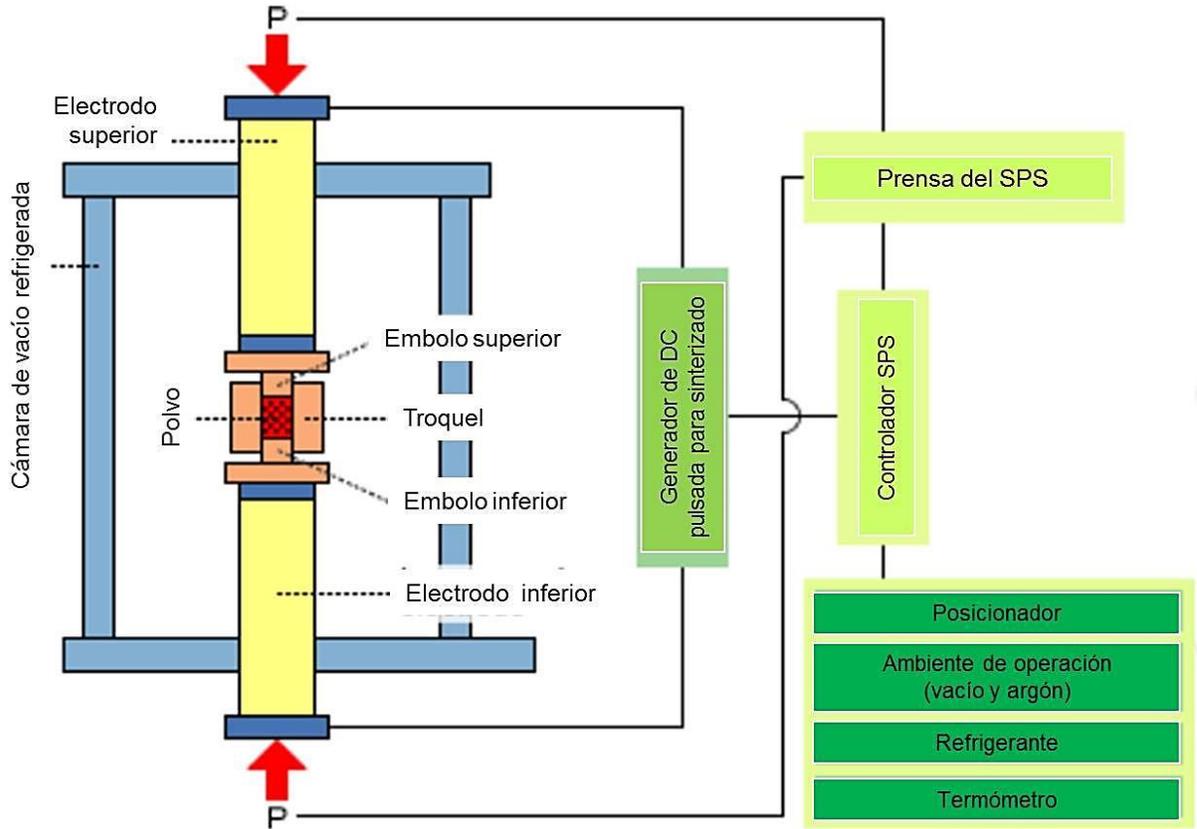


Figura 1.19. Esquema de la configuración general de un sistema de sinterización por SPS. Adaptado de [22].

En la **Figura 1.20(a)** se esquematiza como circula la corriente a través de la superficie de las partículas de polvo. Las chispas que se genera en espacios vacíos o puntos de contacto entre partículas provocan un calentamiento local de la temperatura ($> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) que da lugar a la evaporación de impurezas y a la fusión de la superficie de las partículas. Las regiones fundidas se unen entre si debido a la corriente eléctrica (tiempo en que la corriente está en ON) y generación de vacío (tiempo en que la corriente está en OFF) dando lugar a la formación de cuellos entre partículas. El esfuerzo en compresión aplicado durante el proceso aumenta los puntos de contacto entre partículas y promueve los mecanismos de densificación (difusión a través de las fronteras de grano y flujo viscoso) y también la deformación plástica y desplazamiento de fronteras de grano [23].

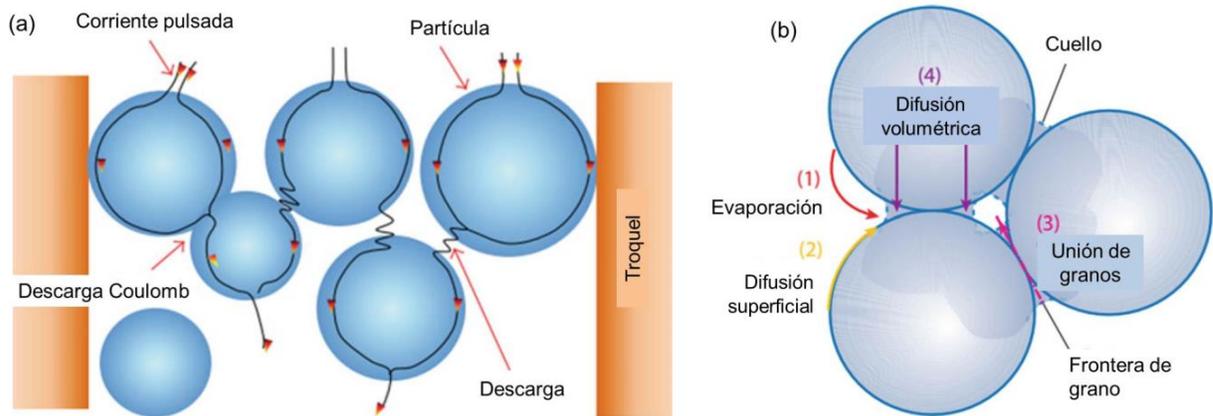


Figura 1.20. Flujo de corriente pulsada a través de las partículas del polvo (a) y mecanismos de transporte de masa involucrados en el proceso de SPS (b). Adaptado de [21].

Durante el proceso SPS la difusión atómica se ve facilitada gracias a la presión aplicada que facilita el paso de la corriente eléctrica entre las partículas (e incluso pueda romper las capas de óxido en el caso de materiales metálicos si estas existieran). Los mecanismos de transporte de masa involucrados en la formación de cuellos durante el sinterizado son: evaporación, difusión superficial, unión de granos y difusión volumétrica (Figura 1.20(b)). Además, se ha encontrado que la utilización de una corriente eléctrica pulsada (ON-OFF DC) facilita la formación de plasma en forma de chispa, el calentamiento Joule y la difusión promoviendo una rápida sinterización [84].

En la Figura 1.21 se resumen todos los fenómenos que ocurren en un proceso de sinterizado por chispa y plasma así como sus efectos y ventajas.

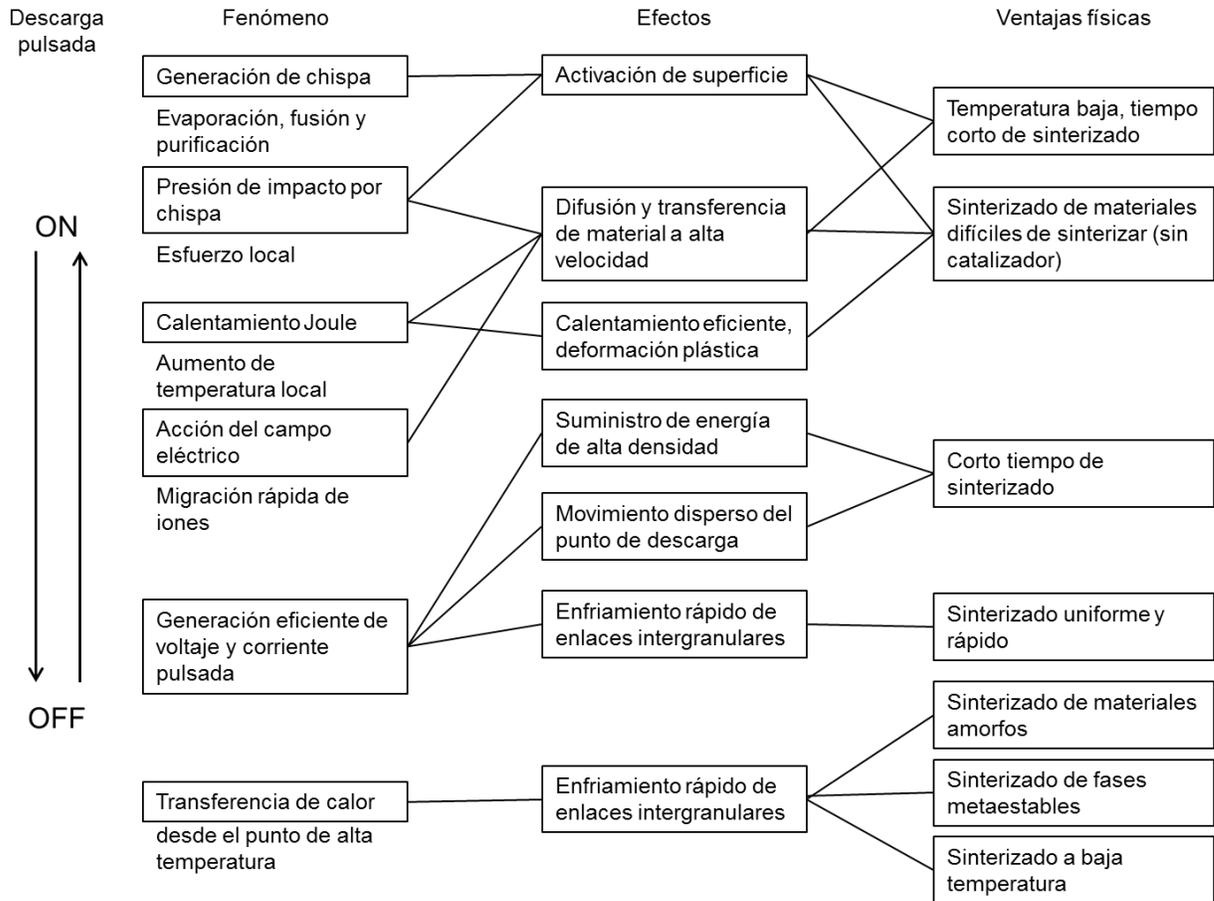


Figura 1.21. Fenómenos que ocurren durante la aplicación de la corriente eléctrica pulsada en el proceso SPS, así como sus efectos y ventajas (adaptado de [21]). Las flechas verticales a la izquierda representan el incremento (ON) de la corriente pulsada a su valor máximo o el tiempo en que esta permanece en cero (OFF).

1.3.2 Utilización de la técnica de sinterización por chispa y plasma para la consolidación de aleaciones magnetocalóricas

Como se mencionó anteriormente, la sinterización por chispa y plasma permite fabricar consolidados de elevada densidad a temperatura y tiempo considerablemente inferiores en comparación a la sinterización convencional. Esta técnica ya se ha utilizado para fabricar consolidados de aleaciones Heusler basadas en los sistemas Ni-Mn-Z, con Z= In y Sn, para las que se han reportado sus características microestructurales, la transformación martensítica, el efecto de memoria de forma y las propiedades mecánicas que resultan [85]–[87]. Dado que este tipo de aleaciones son las que se abordan en la presente tesis, a continuación se hace énfasis en ellas.

En 2009, Ito et al. mediante mediciones termomagnéticas reportan que el cambio en la magnetización para una aleación $\text{Ni}_{43}\text{Co}_7\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ obtenida por SPS es muy similar a lo reportado para la aleación en bulto [85]. Años después, se publicaron reportes sobre el estudio del EMC en aleaciones similares. En 2019 Imam et al., reportan un valor de $|\Delta S_M|^{\text{max}}$ de $11.1 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 3 T para la aleación $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{NiSi}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}$ fabricada por SPS a partir de polvos (con tamaño de partícula $74\sim 150 \mu\text{m}$) [88]. Kuang et al., reportaron el efecto magnetocalórico para la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.7}\text{In}_{15.3}$ obtenida por SPS, donde también se estudió el efecto del tamaño de partícula de los polvos precursores en las propiedades mecánicas y magnetocalóricas. Estos autores reportaron un $|\Delta S_M|^{\text{max}}$ de $12.9 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 2 T para la transformación magneto-estructural en la TM inversa [89]. Bai et al., en 2021 reportan un valor de $|\Delta S_M|^{\text{max}}$ de $9.5 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 3 T para la aleación $\text{Ni}_{43.75}\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}\text{Co}_{6.25}$ obtenida a partir de polvos ($\sim 74 \mu\text{m}$) por SPS [90]. En la [Tabla 1.2](#) se enlistan otros trabajos sobresalientes sobre aleaciones magnetocalóricas obtenidas por SPS.

Tabla 1.2. Principales reportes encontrados sobre la consolidación de aleaciones magnetocalóricas obtenidas por SPS.

Autor	Material	Año	Ref.
Yue et al.	$\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2/\text{Gd}$	2006	[91]
Zeng et al.	Nanocrystalline Gd	2012	[92]
Yue et al.	$\text{MnFeP}_{1-x}\text{Si}_x$	2015	[93]
Hirt et al.	$\text{AlFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{B}_2$ ($x = 0-0.30$)	2016	[94]
Fan et al.	$\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}/\text{LaAl}$	2018	[95]

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En esta tesis se estudiaron las propiedades estructurales, térmicas, magnéticas, y magnetocalóricas de aleaciones Heusler procesadas por SPS de los sistemas base Ni-Mn-Sn, Ni-Mn-In y Ni-Fe-Ga. Las muestras se consolidaron mediante esta técnica partiendo de cintas metálicas fabricadas por solidificación ultrarrápida para los dos primeros sistemas y de polvos para este último mediante la técnica de temple rotatorio (en inglés, “melt spinning”). En este capítulo se describen las técnicas de síntesis empleadas para la preparación de las aleaciones estudiadas, así como las técnicas de caracterización estructural, microestructural, térmica y magnética. En cada caso, se dan tanto las condiciones generales de síntesis como en las que se hicieron las mediciones. También se describe brevemente el método empleado para el cálculo del efecto magnetocalórico expresado como la curva de cambio de entropía magnética en función de la temperatura $\Delta S_M(T)$ a partir de mediciones de magnetización en el intervalo de temperatura en que ocurre la transición magnetoestructural.

2.1 Fabricación de aleaciones precursoras para su procesamiento por SPS

2.1.1 Preparación de aleaciones en bulto mediante la fusión por arco eléctrico

La fundición de materiales por arco eléctrico ocurre en esencia por el paso de corriente eléctrica a través del plasma de un gas que se genera entre dos electrodos entre los cuales se colocan los metales que se quieren alear (esto es, que forman la muestra) [96], [97]. Este principio de calentamiento se aplica también en soldadura, fusión de metales y reducción de minerales. Durante el presente trabajo de investigación doctoral para la preparación de las aleaciones en bulto se usaron dos hornos de fusión por arco eléctrico en corriente continua: el primero, de la firma Materials Research Furnaces Inc. (MRF) modelo TA-200 con una fuente de poder Miller modelo Gold Star® 452 y, el segundo, el modelo MAM-

1 de la firma Edmund Bühler GmbH. Ambos hornos y sus respectivos crisoles se muestran en la [Figura 2.1](#).

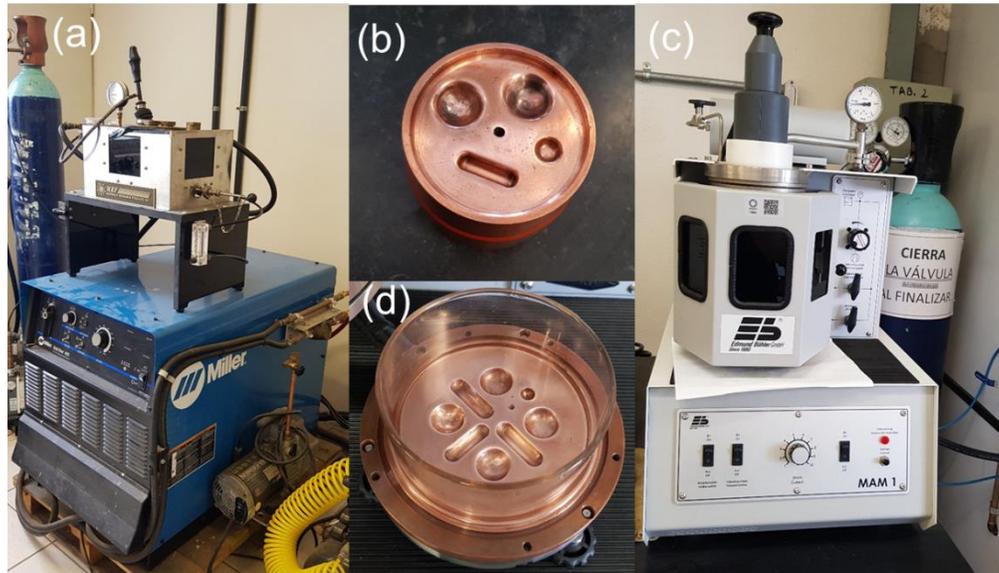


Figura 2.22. (a) Horno de arco eléctrico modelo TA-200 de la firma MRF y (b) su crisol de cobre. (c) Horno de arco eléctrico modelo MAM-1 de la firma Edmund Bühler GmbH y (d) su crisol de cobre.

Los hornos de arco se basan en la transformación de la energía eléctrica en calor aplicado a la carga (muestra) mediante un plasma, lo que provoca la elevación de temperatura por encima del punto de fusión de los componentes [97]. La energía eléctrica procede de la red de corriente alterna de 220 volts y llega al horno a través de un rectificador de corriente directa (DC). Por lo tanto, la fuente de alimentación consta de:

- 1) Un transformador principal, que reduce la tensión de entrada a la requerida en el horno.
- 2) Un rectificador de corriente directa, a continuación del bobinado secundario del transformador, que termina en un electrodo de tungsteno-torio (cátodo) y una base de cobre (ánodo) sobre la que se coloca la muestra.

En los hornos de corriente directa se dispone un electrodo, que hace de cátodo, encima del material que se desea fundir, cuya parte inferior, o electrodo negativo, no es más que una base de cobre refrigerada por agua (o ánodo). El arco salta entre el cátodo y la base de cobre sobre la cual se coloca el material que se desea

fundir a través del cual pasa la corriente eléctrica. El proceso se hace en una cámara hermética con atmósfera de argón, que es un gas fácil de ionizar y que al ser inerte evita la oxidación de las aleaciones. La muestra queda embebida en el plasma de este gas entre el electrodo y la base.

La fabricación de las aleaciones mediante el horno de arco se llevó a cabo bajo las condiciones que se describen en la [Tabla 2.1](#). Se prepararon muestras de 4 gramos de cada aleación y, para ello, los elementos puros se pesaron en proporción a la composición nominal en una balanza analítica Explorer Ohaus con una resolución de 0.0001 g. En la [Tabla 2.2](#) se enlistan las características de los elementos químicos utilizados como materia prima.

Tabla 2.1. Hornos de fusión por arco eléctrico empleados para obtener las aleaciones en bulto y algunos datos de interés sobre las condiciones de operación.

Horno (marca)	MRF	MAM-1
Refrigerante	Agua a 11 °C	Agua, temperatura ambiente
Corriente utilizada	Máximo 120 A	-
Atmósfera	Argón, 99.998 %	Argón, 99.999 %
Electrodo	Tungsteno dopado con torio	Tungsteno
Crisol	Cobre	Cobre

Tabla 2.2. Presentación y pureza de los elementos químicos utilizados para la preparación de las aleaciones.

Elemento	Presentación	Pureza (%)
Níquel	Rosetas	99.99
Manganeso	Trozos	99.98
Estaño	Pieza	>99.9
Indio	Gotas sólidas	>99.9
Galio	Bloque	99.99
Hierro	Hojuelas	99.98
Cobre	Bloque	>99.9

Para fundir el material se colocaron los elementos puros en uno de los crisoles de cualquiera de los dos hornos utilizados. También se pone una pequeña perla de titanio que al fundirla actúa como trampa de oxígeno previo a la fundición del material objetivo. Una vez acomodados los elementos sobre el crisol, este se inserta en la cámara por la parte inferior y se sujeta con tornillos. A continuación se hace vacío en la cámara y el crisol se fija en su posición final, se hacen varias purgas y al final se mantiene una atmósfera interna de Ar con la pureza que se indica en las tablas. En este punto se inicia con formación del plasma seguido de la fusión de los materiales aplicando la corriente necesaria. Una vez que se unen los elementos se forma una gota que se deja enfriar para luego voltearla y refundirla 3-4 veces con el objetivo de mejorar la homogeneidad química inicial de la aleación. El crisol se debe limpiar entre cada fundición para evitar la oxidación o contaminación de la aleación. De este proceso se obtiene un botón o perla recién solidificado.

2.1.2 Obtención de cintas por solidificación ultrarrápida mediante la técnica de temple rotatorio

La técnica de temple rotatorio (o "*melt spinning*") es el método más comúnmente utilizado para la producción por solidificación ultrarrápida de cintas delgadas de aleaciones metálicas amorfas, nanocristalinas y cristalinas. En la [Figura 2.2](#) se muestra un esquema simplificado de los componentes que se tienen dentro de la cámara del equipo.

La fusión del material se logra por inducción electromagnética utilizando una bobina de inducción que forma parte de un circuito RLC (circuito formado por la resistencia eléctrica de los cables R y la bobina, la inductancia L de una bobina de pocos espirales y un banco de capacitores C) conectado a una fuente de radio frecuencia (RF).

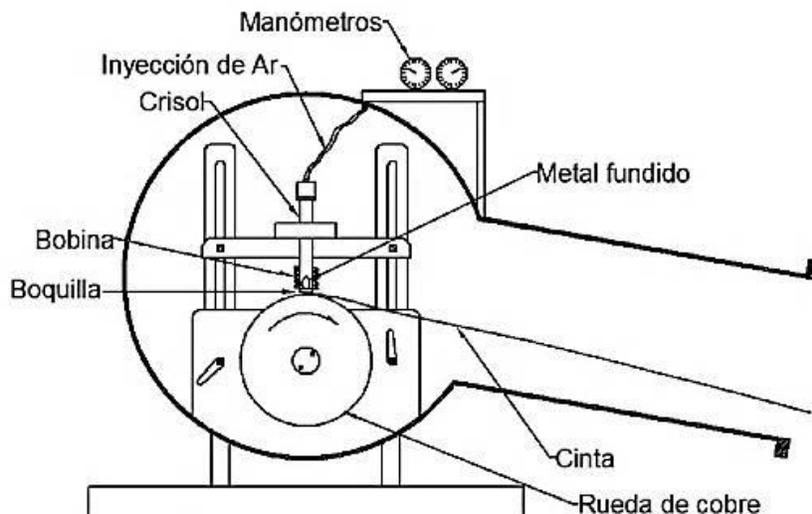


Figura 2.2. Representación esquemática del interior de la cámara de un sistema de temple rotatorio [98].

Estudios recientes demuestran que el proceso de formación de la cinta desde el estado líquido es complejo desde el punto de vista de dinámica de fluidos [99]. La preparación es compleja, ya que depende de varios factores tales como la temperatura de la masa líquida y diferencia de presión de lanzamiento del chorro de metal líquido sobre la rueda con respecto a la presión en la cámara, área y forma de la boquilla de salida del crisol, velocidad tangencial de la rueda, calidad de la superficie de la rueda y la atmósfera en que se realiza el proceso. La fabricación de cintas de materiales mediante esta técnica por lo general requiere de una importante inversión de tiempo para encontrar las condiciones o parámetros de síntesis adecuados para producir cintas con repetibilidad en las propiedades buscadas. Sin embargo, se ha mostrado que esta técnica tiene la posibilidad de producir cintas relativamente uniformes geométricamente y con propiedades reproducibles [100].

En este trabajo se utilizó un equipo de temple rotatorio marca Edmund Bühler GmbH modelo SC con un sistema de vacío HVD 200 para la fabricación de las cintas (Figura 2.3). Las condiciones de operación generales para la obtención de cintas se muestran en la Tabla 2.3. Las condiciones de síntesis específicas para cada aleación se dan en el capítulo correspondiente.



Figura 2.3. Equipo de temple rotatorio modelo SC de la firma Edmund Bühler GmbH utilizado para elaborar las cintas de las aleaciones que se consolidaron por SPS en el presente trabajo.

Tabla 2.3. Condiciones generales de síntesis en el sistema de temple rotatorio modelo SC de la firma Edmund Bühler GmbH para la obtención de cintas.

Operativas	Eléctricas/térmicas
$d_{\text{coil-rueda}} = 4 \text{ mm}$	$L_{\text{coil}} = 0.5 \mu\text{H}$
$P_{\text{cámara}} = 800 \text{ mBar}$	$f = 20 \text{ kHz}$
$\text{Pureza}_{\text{Ar}} = 99.998 \%$	$Q_{\text{RLC}} = 40$
$\Delta P_L = 100 \text{ mBar}$	

Leyenda: $d_{\text{coil-rueda}}$ = distancia del borde inferior de la bobina-RF a la rueda de Cu; $P_{\text{cámara}}$: presión de Ar en la cámara; ΔP_L : sobrepresión de lanzamiento; L_{coil} : inductancia de la bobina; f : frecuencia de operación de la fuente de RF; Q_{RLC} : factor de calidad circuito RLC.

2.1.3 Tratamientos térmicos

De modo general, los tratamientos térmicos realizados en el presente trabajo se hicieron en ampollas de cuarzo selladas al vacío o en atmósfera de Ar para evitar la oxidación. Cuando las aleaciones tipo Heusler se producen en bulto, el tratamiento térmico a altas temperaturas es un proceso necesario para obtener la transformación martensítica [101]. En cambio, las cintas obtenidas por solidificación rápida poseen una elevada homogeneidad química y estructural por lo que suelen ser ya monofásicas en estado recién solidificado, presentando la transformación estructural martensítica. Por su parte, las temperaturas y energías

de transición pueden variar según la estructura cristalina de las fases y el tamaño de grano obtenidos [37]. En este caso, el tratamiento térmico permite mejorar el orden químico y estructural [102]. Para los tratamientos térmicos se usó una mufla marca Thermolyne, modelo 48000, que alcanza una temperatura máxima de 1373 K (1100 °C).

2.2 Análisis por difracción de Rayos X

Los rayos X son ondas electromagnéticas de una longitud de onda del orden de 0.1 nm, que fueron descubiertos por W. Roentgen en el año de 1895. Cuando un haz de rayos X con longitud de onda λ incide sobre una muestra cristalina es difractado de forma intensa en ciertas direcciones. Esto es, en algunas direcciones los rayos dispersados estarán en fase, provocando interferencia constructiva lo que magnifica la señal dando lugar a un pico de difracción (Figura 2.4). A partir del patrón de difracción obtenido es posible identificar la estructura cristalina del material en cuestión [103]. Los rayos dispersados estarán completamente en fase si la diferencia de camino de los haces difractados en un punto es igual a un número entero n de longitudes de onda λ . Esta relación es conocida como la *Ley de Bragg* y establece la condición esencial para que ocurra un máximo de difracción:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

El orden de difracción n debe ser un número entero consistente con la condición $\sin\theta \leq 1$.

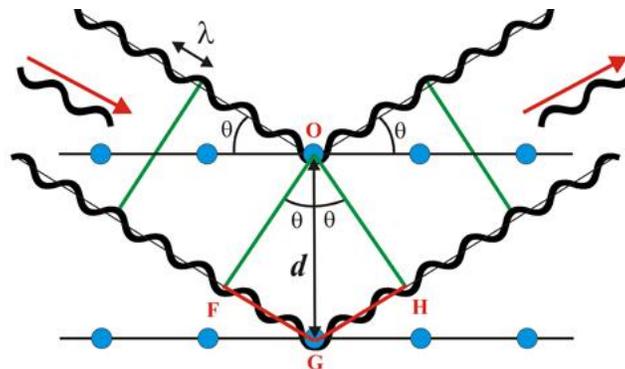


Figura 2.4. Representación esquemática de la difracción de un haz de rayos X de longitud de onda λ por dos planos atómicos de un sólido cristalino.

Para los análisis por difracción de rayos X, en este trabajo se utilizó un difractómetro de polvos marca Rigaku modelo SmartLab (Figura 2.5) con el cual se obtuvieron los patrones de difracción a temperatura ambiente bajo las condiciones de operación que se enlistan en la Tabla 2.4.

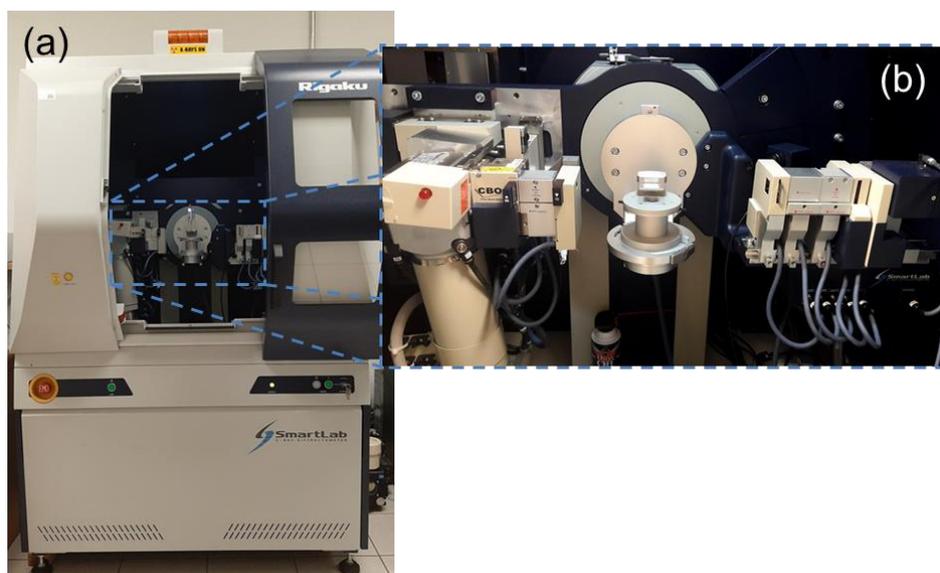


Figura 2.5. Difractómetro de rayos x Rigaku Smartlab. (a) Vista frontal exterior del equipo y (b) vista interna de la cámara que muestra de izquierda a derecha la fuente de rayos x, platina y detector.

Tabla 2.4. Condiciones de operación del difractómetro Rigaku modelo SmartLab para los análisis de difracción de rayos X realizados en el presente trabajo.

Voltaje	40 (kV)
Corriente	30 (mA)
Paso de medición	0.02 ($\Delta 2\theta$ grados)
Intervalo de medición	10-90 (2θ grados)
Detector	D/tex sensitiva de alta velocidad.
Fuente de rayos x	$\text{CuK}\alpha = 1.541 \text{ \AA}$.

2.3 Calorimetría diferencial de barrido

La técnica de calorimetría diferencial de barrido (*Differential Scanning Calorimetry* o DSC, por sus siglas en inglés) mide la diferencia de flujo de calor absorbido o emitido por una muestra con respecto a una referencia como función de la temperatura. Durante el análisis, la muestra y la referencia se mantienen a la

misma temperatura, lo que se consigue mediante aplicación de potencia eléctrica. Para mantener la temperatura de la muestra se requiere balancear la energía necesaria en forma de calor entre la referencia y la muestra con el fin de conservar igualadas sus temperaturas. Lo anterior, ocurre cuando la muestra analizada sufre una transformación física como por ejemplo una transición de fase [35]. En este caso se obtiene una curva de flujo de calor versus temperatura con picos exotérmicos o endotérmicos. En las mediciones realizadas en este trabajo, los picos positivos en las curvas DSC representan procesos exotérmicos (y viceversa).

Para los análisis por DSC, se utilizó un calorímetro marca TA Instruments modelo Q200 con un enfriador RSC 90 (Figura 2.6). Para las mediciones realizadas mediante esta técnica se usaron muestras de masa cercana a los 15 mg mientras que los barridos en temperatura fueron a 5.0 y 10.0 Kmin⁻¹.



Figura 2.6. Calorímetro diferencial de barrido modelo Q200 de la firma TA Instruments utilizado en el presente trabajo. Vista general (a) e interior de la cámara de medición (b).

De las curvas de calorimetría se determinaron las temperaturas inicial y final de las transiciones martensítica y austenítica M_S , y M_f , y A_S , y A_f , respectivamente, a partir del método de intersección de tangentes según se ilustra en la Figura 2.7. La temperatura e histéresis térmica de una transformación martensítica dada se determinaron como $T_M = [(M_S + A_f)/2]$ y $\Delta T_{hys} = A_f - M_S$, respectivamente.

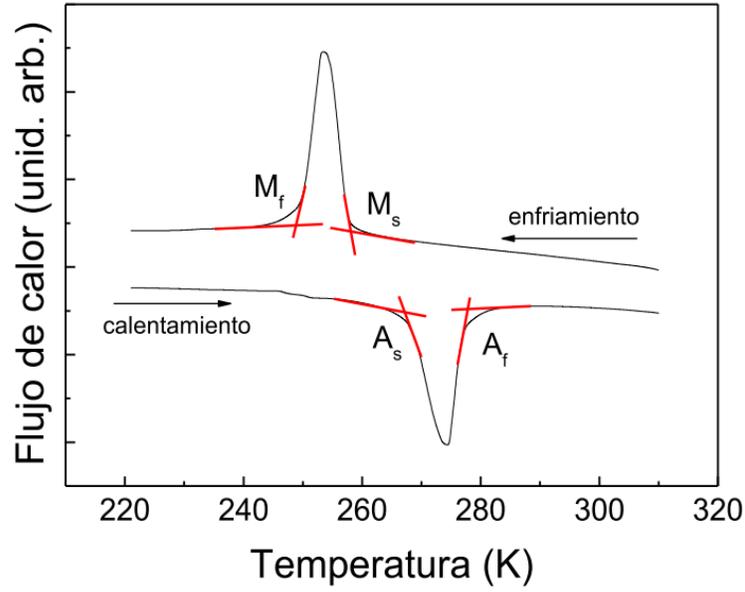


Figura 2.7. Método de intersección de tangentes utilizado para determinar las temperaturas de inicio y fin de las transiciones martensítica (enfriamiento) y austenítica (calentamiento) a partir de las curvas de DSC.

2.4 Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de rayos X

En un microscopio electrónico de barrido se crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión de tubo catódico. A medida que el haz de electrones barre un área seleccionada de la muestra, se emiten electrones con energías en diferentes rangos a partir de los que se puede obtener una imagen de la superficie barrida en un monitor; los electrones emitidos son captados por un detector fotomultiplicador. El detector de electrones secundarios (SE), por ejemplo, ofrece una imagen en blanco y negro de la topografía de la superficie examinada. Esta se produce a partir de la emisión de los electrones de valencia de los átomos de la muestra, los cuales son de muy baja energía (< 50 eV) y por consiguiente sólo salen los más cercanos a la superficie.

Por otro lado, el detector de electrones retrodispersados (BSE) ofrece una imagen de la superficie con menor resolución pero con la ventaja de que es sensible a las

variaciones en el número atómico de los elementos presentes. Esta señal está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV y depende del número atómico del material: a mayor número atómico mayor intensidad.

Finalmente, en este instrumento se puede hacer también la llamada espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) que considera la energía de los rayos X característicos que se producen a partir de la interacción entre los electrones del haz y los átomos del material. Esto es, los electrones incidentes arrancan electrones de los niveles internos de los átomos, generando un hueco que es ocupado por un electrón de una capa superior. La energía producida en el proceso se emite en forma de un fotón de rayos X con una energía característica para cada especie atómica que forma la muestra. La generación y ocupación de huecos crea un efecto cascada en los átomos realizándose así tantas transiciones como capas electrónicas tenga el o los elementos. Por tanto, para elementos con mayor número atómico se tendrá un mayor número de emisiones (con energía distintiva). El detector registra el número de cuentas en función de la energía eV en donde cada elemento produce un conjunto de picos con una energía característica.

En este trabajo se utilizó un microscopio marca FEI modelo QUANTA FEG 250 ([Figura 2.8](#)) para estudiar la microestructura y composición química elemental de las muestras preparadas. Las condiciones de operación del equipo se presentan en la [Tabla 2.5](#). Las muestras, ya sean cintas o trozos de muestras en bulto, se fijaron directamente al portamuestras de aluminio con cinta de carbono conductora. Las piezas en bulto fueron sometidas a un proceso de pulido mediante diferentes lijas (320, 400, 1200, 2400 y 4000 granos/in², en esa secuencia) y se finalizó con polvo de alúmina de 0.3 y 0.05 μm sobre un paño de billar. En algunos casos, la superficie se expuso a un ataque químico con una solución de ácido nítrico al 10 % en volumen en metanol (Nital).

Tabla 2.5. Condiciones de operación para el análisis mediante SEM en equipo FEI QUANTA FEG 250.

Voltaje	25 kV
Distancia de trabajo	10 mm
Tamaño de zona analizada (Spot Size)	5.5 mm
Detector	EDT (Thornley low energy electron detector) y CBS (concentric backscatter detector)



Figura 2.8. Microscopio electrónico de barrido FEI modelo QUANTA FEG 250.

2.5 Mediciones de magnetización mediante la técnica de magnetometría de muestra vibrante

El módulo de magnetometría vibracional de la plataforma para la medición de propiedades físicas tipo PPMS (siglas del inglés “Physical Property Measurement System”), de Quantum Design Inc., permite hacer mediciones de momento magnético con una sensibilidad de hasta 10^{-6} emu. La señal, proporcional al momento magnético de una muestra que vibra sinusoidalmente, se detecta por

inducción electromagnética en un sistema de bobinas. La muestra se coloca siempre en el denominado “punto de silla”.

Por medio de la plataforma de un PPMS Dynacool 9 T de Quantum Design (Figura 2.9) con la opción de magnetometría vibracional se realizaron las mediciones de magnetización que se presentan en el presente trabajo.



Figura 2.9. PPMS Dynacool 9 T de Quantum Design en el que se hicieron las mediciones de magnetización del presente trabajo.

Las curvas $M(T)$ a campo constante se midieron empleando una rampa de enfriamiento/calentamiento de 1.0 o 1.5 Kmin^{-1} (según se especifica en cada capítulo). También se realizaron mediciones de la magnetización en función del campo magnético aplicado manteniendo la temperatura constante (isotermas de magnetización, o curvas $M(\mu_0 H)$). A partir de medir un conjunto de curvas $M(\mu_0 H)$ en la región en que ocurre la transición se obtuvieron las curvas $\Delta S_M(T)$ asociadas a una transición magnetoestructural dada. Para medir cada isoterma, se llevó la muestra a cada temperatura de medición siguiendo un protocolo termomagnético que será descrito oportunamente para cada aleación. A partir del conjunto de isotermas de magnetización o curvas $M(T)$, medido en cada caso para una transición magneto-estructural dada, se calculó la curva $\Delta S_M(T)$ con el software

Microcal OriginPro 8. Las mismas se obtuvieron por integración numérica a partir de la relación de Maxwell: $(\partial S/\partial H)_T = (\partial M/\partial T)_H$ expresada como $\Delta S(0 \rightarrow \mu_0 H) = \mu_0 \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH$. Todas las mediciones de magnetización se hicieron para muestras alargadas (esto es, en forma de aguja o paralelepípedo en el caso de las muestras en bulto) aplicando el campo magnético según el eje mayor para minimizar el efecto del campo magnético interno desmagnetizante.

CAPÍTULO 3

PROPIEDADES MAGNETO-ESTRUCTURALES Y MAGNETOCALÓRICAS DE LA ALEACIÓN $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ OBTENIDA MEDIANTE LA SINTERIZACIÓN POR CHISPA Y PLASMA

3.1 Introducción y objetivos del capítulo

En este capítulo se presenta la consolidación mediante SPS de cintas de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$. El estudio realizado comprende el análisis estructural, microestructural, de composición química elemental, termomagnético y magnetocalórico tanto de las cintas precursoras utilizadas como del sinterizado obtenido. Como el objetivo principal ha sido determinar si la técnica de SPS es efectiva para obtener un sinterizado que reproduzca o mejore las propiedades de las cintas precursoras, hemos tomado esta aleación como referencia ya que ha sido ampliamente estudiada tanto en la literatura sobre estos materiales [104]–[107], como en nuestro laboratorio [27], [108].

El capítulo está organizado de la siguiente manera. En el epígrafe 3.2 se presenta un breve resumen bibliográfico sobre las características de la transformación magneto-estructural de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ y el efecto magnetocalórico gigante asociado. Se presentan también las propiedades estructurales y magnéticas de las fases austenita y martensita lo que sirve de base para la discusión de los resultados. En el epígrafe 3.3 se describen a detalle las condiciones de síntesis tanto de las cintas precursoras como de su consolidación mediante el proceso de SPS. En el epígrafe 3.4 se dan a conocer la caracterización estructural, microestructural, térmica y termomagnética de las cintas precursoras y sinterizado SPS. En el epígrafe 3.5 se comparan las curvas de entropía magnética en función de la temperatura de las cintas y sinterizado SPS. Por último, se dan las conclusiones del estudio realizado.

3.2 Transformación martensítica y propiedades estructurales, magnéticas y magnetocalóricas de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$

La transición magneto-estructural que presentan algunas aleaciones tipo Heusler del sistema Ni-Mn-Sn, ha sido tema de intensa investigación. Se ha buscado, sobre todo, elevado efecto magnetocalórico asociado a dicha transición para desarrollar refrigerantes sólidos con el fin de reemplazar la actual tecnología de refrigeración (compresión de gases) por una de estado sólido que sea más eficiente y amigable con el ambiente. Lo anterior se basa en que poseen elevado efecto magnetocalórico (EMC) asociado a su transición estructural de fase de primer orden [3]. Las aleaciones tipo Heusler en la línea composicional $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ presentan transición magneto-estructural martensítica para $13 \leq x \leq 15$ [109]. Los primeros reportes sobre la observación de transformación magneto-estructural martensítica en esas aleaciones fueron hechos en el 2004 por *Sutou et al.* [110]. Sin embargo, fue el descubrimiento del EMC inverso gigante alrededor de temperatura ambiente para la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ lo que promovió la investigación a fondo de sus propiedades magnetotérmicas [65]. En esa ocasión se reportó un valor ΔS_M^{max} a 5 T de $18 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ [65]. Las propiedades se replicaron seguidamente en aleaciones de los sistemas Ni-Mn-X con X = In, Sb [58].

Las aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ que poseen TM presentan dos fases cristalinas estables. La primera, una fase austenita (AST) estable de alta temperatura con estructura cúbica $L2_1$ y grupo espacial $Fm\bar{3}m$ [111]. En la Figura 3.1 se puede ver una representación de ésta estructura. La segunda, una fase martensita (MST) estable de baja temperatura con estructura que puede ser tetragonal, ortorrómbica o monoclinica [109], [110]. Adicionalmente, la martensita puede presentar o no modulación (4O, 10M, 14M) en dependencia de varios factores como la relación Mn/Sn [109], [110], [112], [113] y condiciones de obtención, por ejemplo fusión por inducción [108], [109], [113], o temple rotatorio [108], [114].

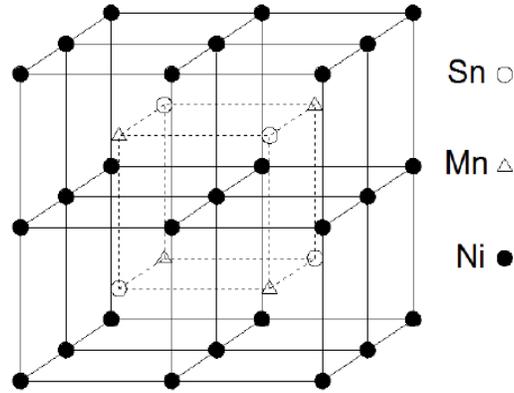


Figura 3.1. Representación esquemática de la estructura cristalina cúbica $L2_1$ que adopta la austenita en el sistema Ni-Mn-Sn.

Cabe mencionar que en las aleaciones del sistema Ni-Mn-Sn la temperatura en la que se manifiesta la transformación martensítica es particularmente sensible a la composición química [109], [110], y se ha encontrado de forma empírica una dependencia lineal de M_s con la concentración media de electrones de valencia por átomo “ e/a ” [40], [109]. En la Figura 3.2 se muestra la dependencia de la temperatura de transición estructural M_s y magnética de las fases AST (T_C^A) y MST (T_C^M) en función de e/a para el sistema Ni-Mn-Sn.

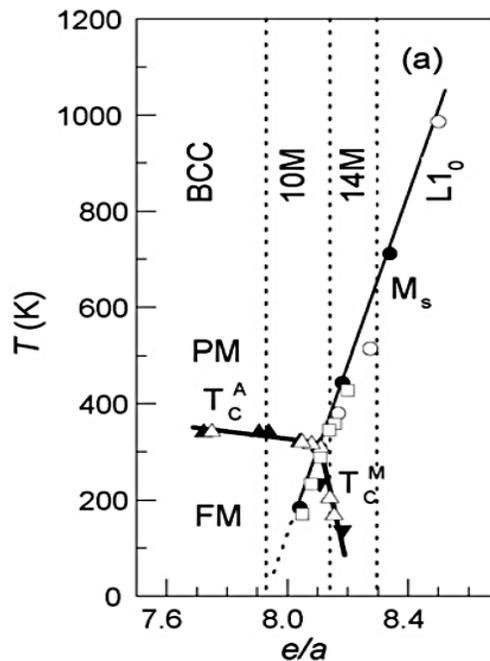


Figura 3.2. Temperaturas de transición estructural M_s y magnética de las fases AST (T_C^A) y MST (T_C^M) en función de la concentración de electrones de valencia e/a para el sistema Ni-Mn-Sn. Extraído de [40].

Adicionalmente, se ha reportado que la fabricación de estas aleaciones en forma de cintas por solidificación ultrarrápida mediante la técnica de temple rotatorio o *melt-spinning* lleva a una disminución sensible de M_s , la cual se reduce de manera significativa en comparación con lo que se obtiene para muestras en bulto de la misma composición. En dependencia con las condiciones que se utilicen en el proceso de temple rotatorio (por ejemplo, velocidad de giro de la rueda), las cintas resultantes presentan una amplia distribución de tamaños de grano y fases cristalinas distintas, generando variaciones en la M_s [37], [115]. En las Refs. [65], [106] se reportan variaciones de la M_s de entre 290-307 K para aleaciones en bulto de composición $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$, dichos resultados difieren significativamente de los obtenidos para cintas ya que en este caso $M_s = 218$ K [108]. Lo anterior permite decir que existe una relación directa entre el tamaño medio de grano y la reducción de la M_s [27]. Dicha dependencia se demostró también para tamaños de grano nanométricos [116].

3.3 Obtención de muestras

Cintas de composición nominal $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ fueron obtenidas mediante la técnica de temple rotatorio usando un botón de la aleación que se obtuvo por fusión en horno de arco eléctrico [35]. Las cintas se obtuvieron utilizando una velocidad tangencial de la rueda de cobre de 15 ms^{-1} en atmósfera inerte de argón.

Para hacer el sinterizado se cortaron las cintas en trozos que se pudieran colocar dentro del troquel de grafito (que fue de 1 centímetro de diámetro interior). Las mismas se acomodaron evitando dejar cintas orientadas verticalmente. El sinterizado se llevó a cabo en un equipo Labox-210 de la firma japonesa Sinterland Inc. Durante el proceso, se aplicó una presión uniaxial constante de 30 MPa. El mismo se hizo en condiciones de vacío (~ 11 Pa) y para el calentamiento se aumentó progresivamente la corriente a razón de ~ 50 A cada un minuto. Este protocolo de operación es el sugerido por el fabricante del equipo.

La Figura 3.3 muestra la evolución temporal del desplazamiento del pistón en la dirección de aplicación de la presión $d(t)$ (curva negra) sobre la muestra y de la temperatura $T(t)$ (curva roja). En un inicio se presenta una ligera caída en d

relacionada con un reacomodo de las cintas debido a la presión uniaxial aplicada. Posteriormente, hay dilatación térmica de la muestra debido al incremento de la temperatura hasta que se alcanza un máximo. En la etapa siguiente de la curva $d(t)$, comprendida entre el área sombreada, se observa una reducción del desplazamiento vertical correspondiente con la densificación debido a la sinterización, proceso que ocurre durante aproximadamente 200 segundos. A seguidas el aumento de la pendiente en la curva $d(t)$ indica que el material ha densificado y comienza a dilatarse nuevamente ya que el proceso de consolidación, que viene acompañado del aumento de la densidad, ha concluido. Por lo tanto, en ese momento se detiene la aplicación de corriente e inicia el proceso de enfriamiento (con lo cual la muestra se contrae). La curva roja representa la evolución temporal de la temperatura y, en conjunto con la negra, nos indica que el proceso de compactación, o densificación, ocurre entre 771 K (498 °C) y 1173 K (900 °C) [7].

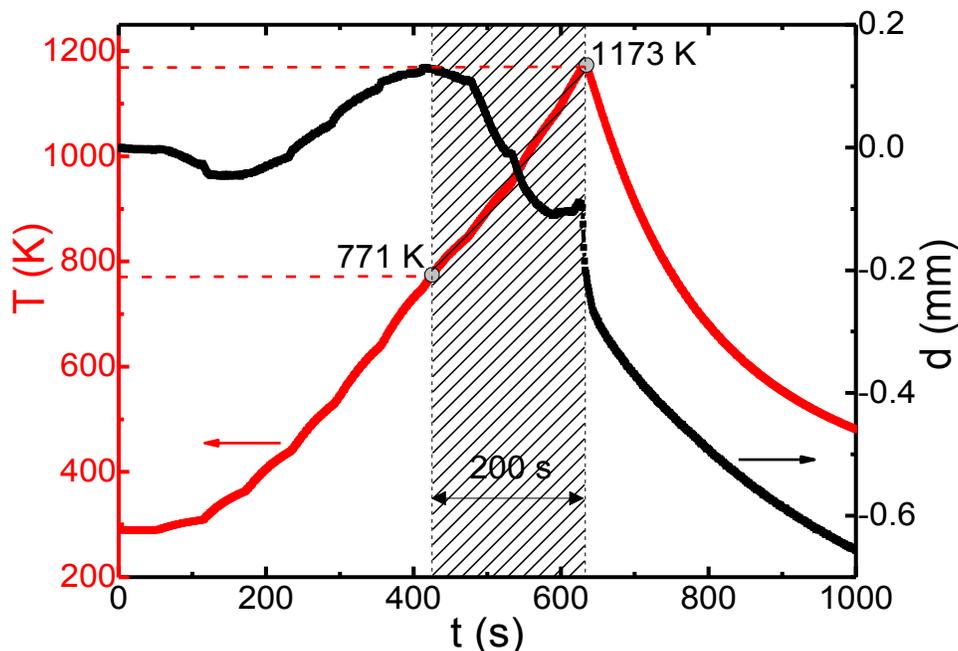


Figura 3.3. Proceso de sinterizado por SPS de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ utilizando como precursor trozos de cintas. Desplazamiento vertical d y temperatura T en función del tiempo durante el proceso. El área sombreada muestra el intervalo de tiempo en que ocurre el proceso de densificación o compactación por sinterizado de la muestra.

Para esta muestra se determinó una densidad de 7.95 gcm^{-3} que representa una consolidación de $\sim 98 \%$ considerando una densidad teórica ρ_{teo} de 8.12 gcm^{-3} (según se reporta en la tarjeta JCPDS 04-016-4755 y la Ref. [117]). Es importante notar que tanto el tiempo como la temperatura de sinterización son considerablemente inferiores en comparación con lo reportado para la sinterización convencional para aleaciones Heusler basadas en Ni y Mn en sistemas similares [118], [119].

3.4 Caracterización estructural, microestructural, térmica y termomagnética

En la Figura 3.4(a) se muestra la imagen de SEM de electrones secundarios obtenida para las cintas precursoras. En la sección transversal de la cinta no se observa crecimiento preferencial de los granos si se compara con lo reportado por *J.D. Santos et al.* [108], que muestra un notable crecimiento columnar de los granos con el eje mayor perpendicular a las superficies de las cintas. Por otra parte, se lograron encontrar zonas en las superficies de las cintas donde es posible observar el tamaño de grano y no solo las fronteras de partículas como reportan en trabajos previos [27], [37] (ver Anexo 3.1). Respecto al grosor medio de las cintas este fue de $35 \pm 3 \mu\text{m}$ (determinado a partir de varias micrografías SEM). La composición química elemental promedio, estimada a partir de 15 análisis EDS tomados en varias cintas, fue de $\text{Ni}_{49.7 \pm 0.4} \text{Mn}_{38.8 \pm 0.3} \text{Sn}_{11.4 \pm 0.4}$ la cual es cercana a la esperada si se considera el error de determinación ($\sim 3 \text{ at. } \%$). El gráfico insertado de la Figura 3.4(b) muestra un espectro EDS típico obtenido para la cintas. Nótese que no hay presencia apreciable de oxígeno.

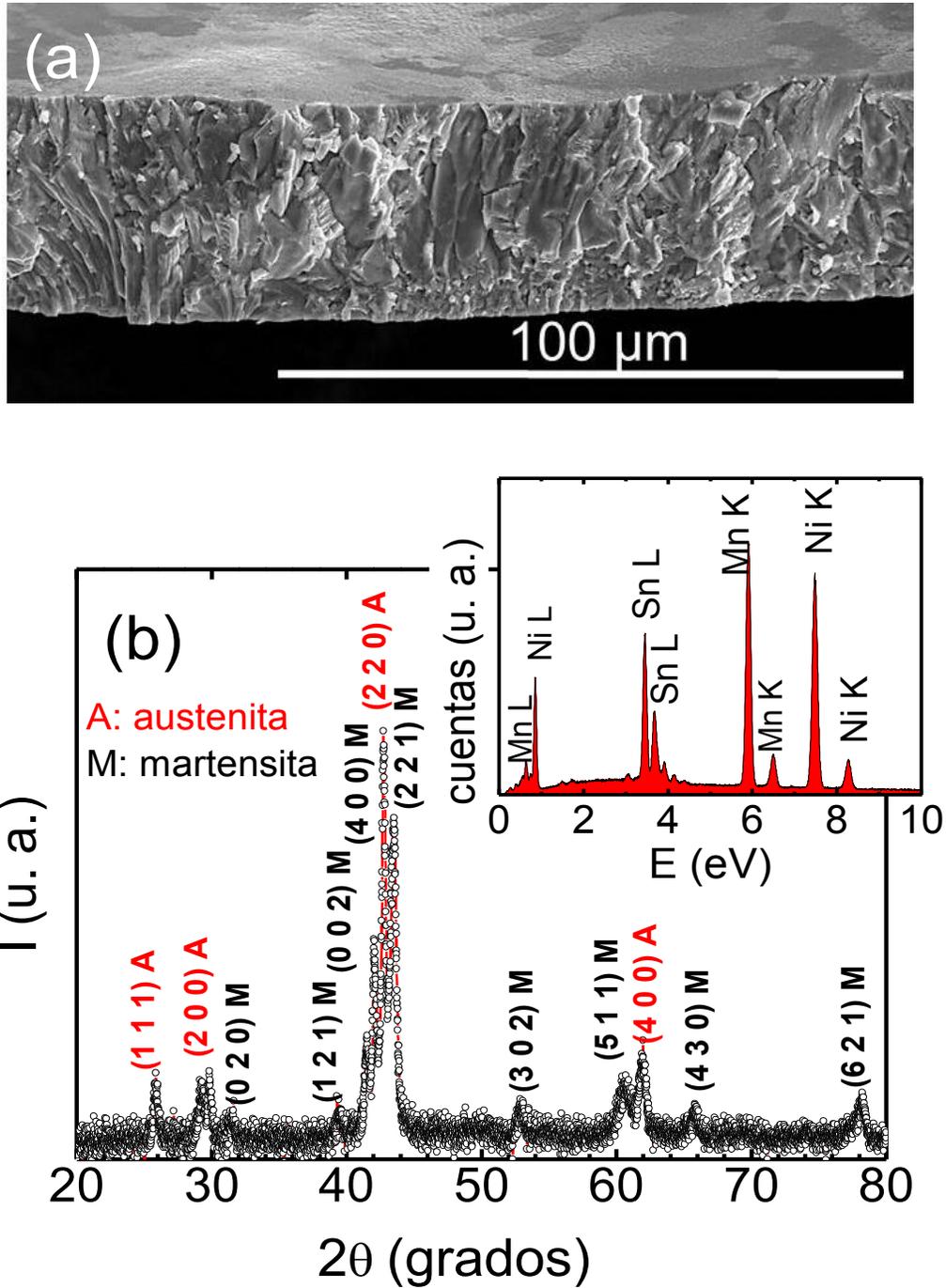


Figura 3.4. Cintas precursoras recién solidificadas de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$: (a) micrografía SEM típica de la sección transversal; (b) patrón XRD a temperatura ambiente. **Inserto:** espectro EDS característico.

La **Figura 3.4(b)** hace notar que las cintas, a temperatura ambiente, están constituidas por una mezcla de fases austenítica cúbica y martensítica ortorrómbica. Esto indica que la transformación martensítica se encuentra en torno

a temperatura ambiente lo que concuerda tanto con el valor de e/a de 8.14 obtenido para la composición experimental determinada, como con la dependencia de e/a para la transformación martensítica reportada para aleaciones en el sistema Ni-Mn-Sn [58]. La indexación del patrón de difracción se hizo en base a las cartas ICDD 04-013-5459 y 04-013-5460 para las fases austenita y martensita, respectivamente, presentes en la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$.

Las curvas de DSC, que nos dan el flujo de calor absorbido o emitido por la muestra en función de la temperatura $\Phi(T)$, que están graficadas en la [Figura 3.5\(a\)](#), muestran los picos relacionados con la transición estructural. Como se mencionó previamente, y en concordancia con el difractograma, la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ presenta transformación martensítica en torno a temperatura ambiente. A partir de las curvas se determinaron las temperaturas características de la transición que se recogen en la [Tabla 3.1](#). La dependencia de la magnetización respecto a la temperatura $M(T)$ para valores de campo $\mu_0 H = 5$ mT y 5 T se midió siguiendo los protocolos denominados en inglés como “*zero-field-cooled*” (ZFC) y “*field-cooled*” (FC) con una rampa de ± 1.5 Kmin⁻¹, los cuales están descritos en la literatura [45]. El protocolo a detalle consiste en: a $\mu_0 H = 0$ T, calentar la muestra hasta 350 K, enfriarla hasta 10 K, temperatura en que se aplica el campo y se mide la curvas $M(T)$ calentando hasta 400 K y enfriando subsecuentemente hasta 10 K. En la [Figura 3.5\(b\)](#) se presentan las curvas $M(T)$ para las cintas precursoras (medidas para una muestra de dimensiones 3.9 x 2.0 x 0.03 mm³). El gráfico muestra la transición magneto-estructural en ambas direcciones que ocurre entre MST-FM y AST-FM seguido por la transición a FM-PM de la fase AST que muestra una $T_C^A = 313$ K (determinada a partir del mínimo de la curva $dM/dT(T)$ a 5 mT). En el caso de la transición magneto-estructural hay un desplazamiento a menor temperatura cuando el $\mu_0 H$ se incrementa a 5 T. También se observa que hay una transición gradual (poco abrupta) que se reflejan en la determinación de las temperaturas A_S y M_f [85].

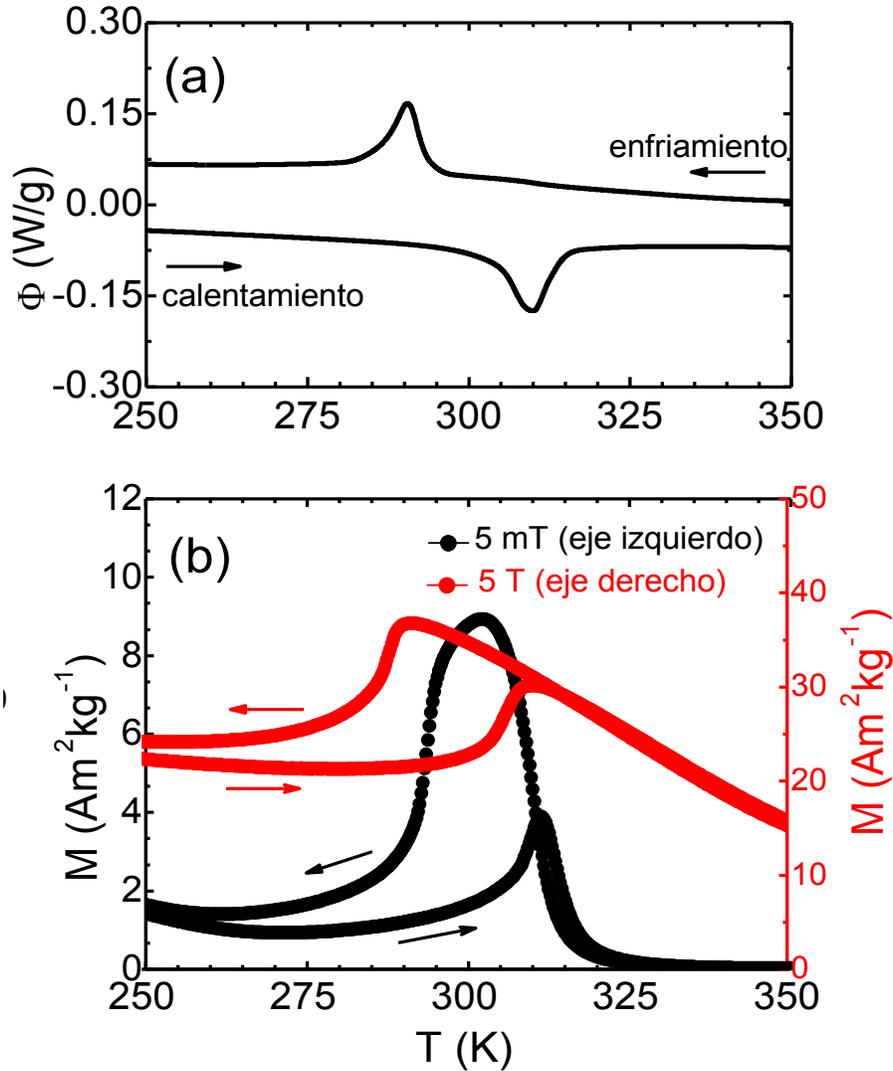


Figura 3.5. Cintas precursoras recién solidificadas de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$: curvas DSC (a), y curvas $M(T)$ medidas en régimen ZFC y FC a 5 mT y 5 T (b). Las flechas en las figuras indican si la curva corresponde a calentamiento o enfriamiento.

Tabla 3.1. Temperaturas de inicio y final de la transición austenítica y martensítica, histéresis térmica (ΔT_{hys}), cambio de entropía de la transformación estructural (ΔS_{str}) y cambio de entropía magnética máxima ($|\Delta S_{\text{M}}|^{\text{max}}$) a 2 T y 5 T para las cintas precursoras y el consolidado SPS-cintas recién sinterizado de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$.

	A_s (K)	A_f (K)	M_s (K)	M_f (K)	ΔT_{hys} (K)	ΔS_{str} ($\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$)	$ \Delta S_{\text{M}} ^{\text{max}}$ (2 T) ($\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$)	$ \Delta S_{\text{M}} ^{\text{max}}$ (5 T) ($\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$)
Cintas precursoras	303	315	294	284	21	20	1.9	5.2
SPS-cintas	311	324	305	290	19	33	3.2	10.1

En la [Figura 3.6\(b\)](#) se presenta una imagen de SEM de electrones secundarios del consolidado por SPS (que referiremos en lo adelante como muestra SPS-cintas) en donde se puede apreciar claramente la interface entre cintas adyacentes cuyo espesor es consistente con el que se muestra en la [Figura 3.4\(a\)](#). Para revelar la interface entre las cintas, la muestra fue pulida espejo y atacada químicamente con Nital al 10 % durante 20 segundos. Nótese que la consolidación de las cintas se da por medio de las superficies que quedan orientadas perpendicularmente a la dirección de prensado. Esto facilita que mediante el proceso SPS se alcance una elevada densidad. También se observa cierta porosidad la cual no es estrictamente representativa de la muestra ya que el ataque químico que se hizo antes del análisis tiende a distorsionar las dimensiones de los poros y no se realizó, en concreto, un análisis para determinar la porosidad. En el [Anexo 3.2](#) se puede ver una micrografía de la superficie perpendicular a la dirección de prensado. Mediante análisis por EDS se obtuvo la composición química experimental de $\text{Ni}_{49.9\pm 0.2}\text{Mn}_{38.7\pm 0.1}\text{Sn}_{11.4\pm 0.2}$, la cual es consistente con la previamente determinada para las cintas precursoras. En la [Figura 3.6\(a\)](#) se presenta el patrón de difracción correspondiente al polvo del sinterizado ya indizado, que muestra la coexistencia de las fases AST y MST lo que concuerda con la posición del pico de la curva DSC en enfriamiento con respecto a la temperatura ambiente ([Figura 3.5\(a\)](#)). El cambio en las intensidades de los picos de difracción, respecto a las cintas precursoras, indica que ocurrió un reordenamiento cristalino. Esto se puede ver, por ejemplo, comparando las difracciones correspondientes a los planos (200) y (400) en ambas muestras. Nótese que las temperaturas características de la transición magneto-estructural se desplazan ligeramente a valores más altos (unos 10 K) en comparación con el material precursor (según muestra la [Tabla 3.1](#)).

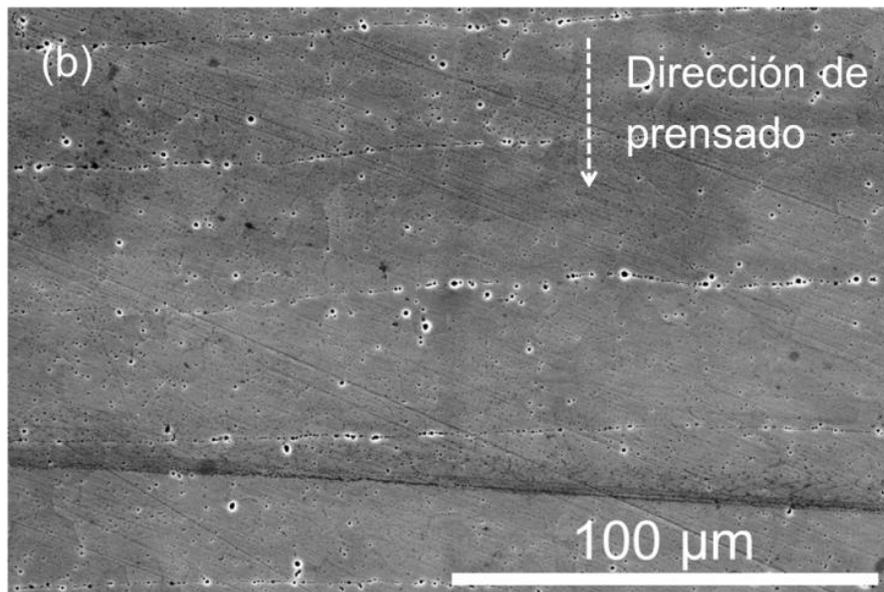
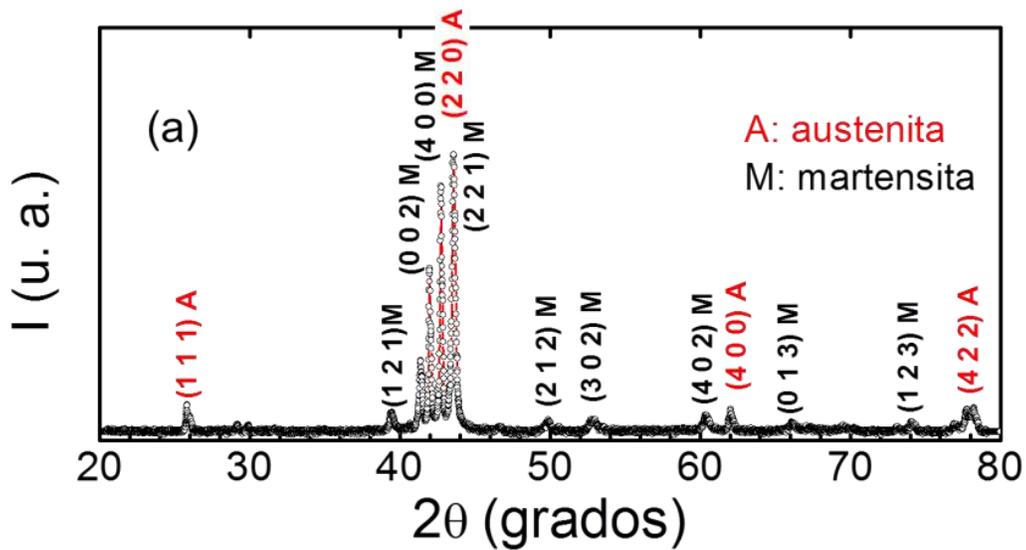


Figura 3.6. Muestra SPS-cintas recién sinterizada: (a) patrón de difracción de rayos X para un trozo pulverizado de la muestra sinterizada; y (b) micrografía SEM de la sección transversal paralela a la dirección de prensado.

De la muestra sinterizada se cortó un paralelepípedo con dimensiones $3.6 \times 1.0 \times 0.6 \text{ mm}^3$ para realizar las mediciones magnéticas. Las curvas $M(T)$ están graficadas en la [Figura 3.7\(b\)](#); el campo magnético $\mu_0 H$ se aplicó a lo largo del eje mayor.

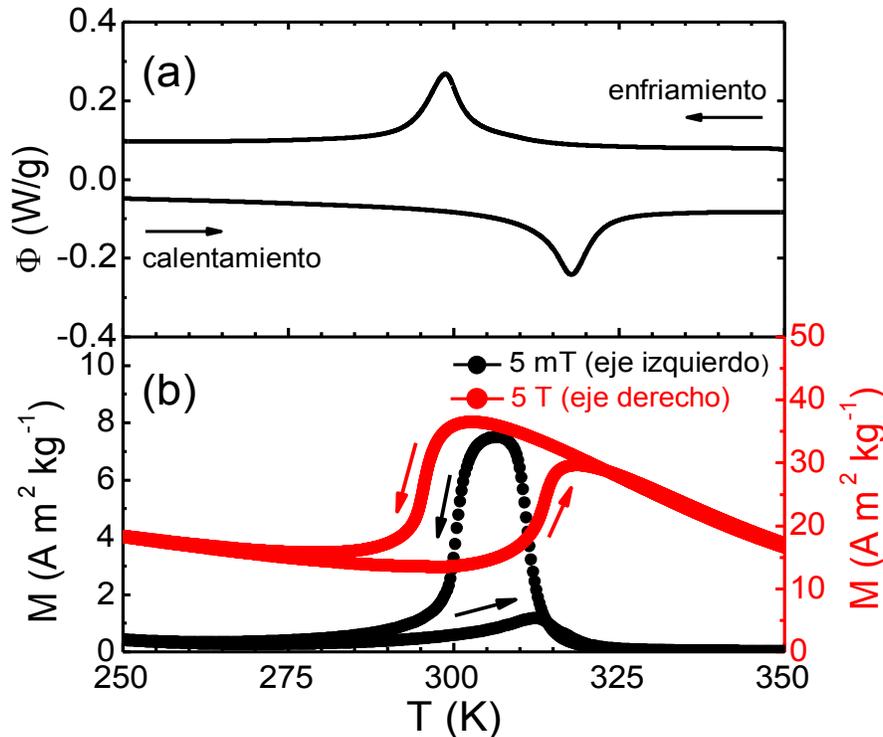


Figura 3.7. Muestra SPS-cintas recién sinterizada: (a) curvas DSC, y; (b) curvas $M(T)$ ZFC y FC a 5 mT y 5 T. Las flechas indican si la curva corresponde a calentamiento o enfriamiento.

3.5 Propiedades magnetocalóricas

Como sabemos, en esta aleación el EMC está ligado a una transformación magneto-estructural acoplada desde una MST ferromagnética (pero magnéticamente débil) con estructura cristalina ortorrómbica, deducida o sugerida a partir de las fuentes de información consultadas [108], [114], hacia una AST-FM de estructura cubica $L2_1$. Los conjuntos de curvas $M(\mu_0 H)$ medidas hasta 5 T para las cintas precursoras y la muestra SPS-cintas recién sinterizada a través de la transformación de fase $MST \rightarrow AST$ se presentan en las Figuras 3.8(a) y (b) (cada curva $M(\mu_0 H)$ se midió empleando el protocolo térmico denominado “*back-and-forward* (BnF)” en la Ref. [45]). El protocolo BnF empleado en este caso fue el siguiente: en un inicio la muestra es enfriada a una temperatura seleccionada en la región martensítica (en este caso 200 K), para ser calentada hasta la primera temperatura de medición T_1 . Se mide la isoterma $M(\mu_0 H)$ para $T = T_1$ aplicando un campo magnético creciente de 0 hasta $\mu_0 H^{\max}$, la muestra es calentada hasta una temperatura donde adquiera un estado PM de la AST (en este caso 350 K), y el

campo magnético es removido (esto es, se reduce a cero), la muestra es enfriada a campo cero nuevamente hasta una temperatura de 200 K, para volver a calentarse hasta la siguiente temperatura de medición $T_2 = T_1 + \Delta T$ (en este caso, $\Delta T = 1$ K). Este procedimiento se repite para medir cada isoterma hasta completar las mediciones con la última temperatura seleccionada.

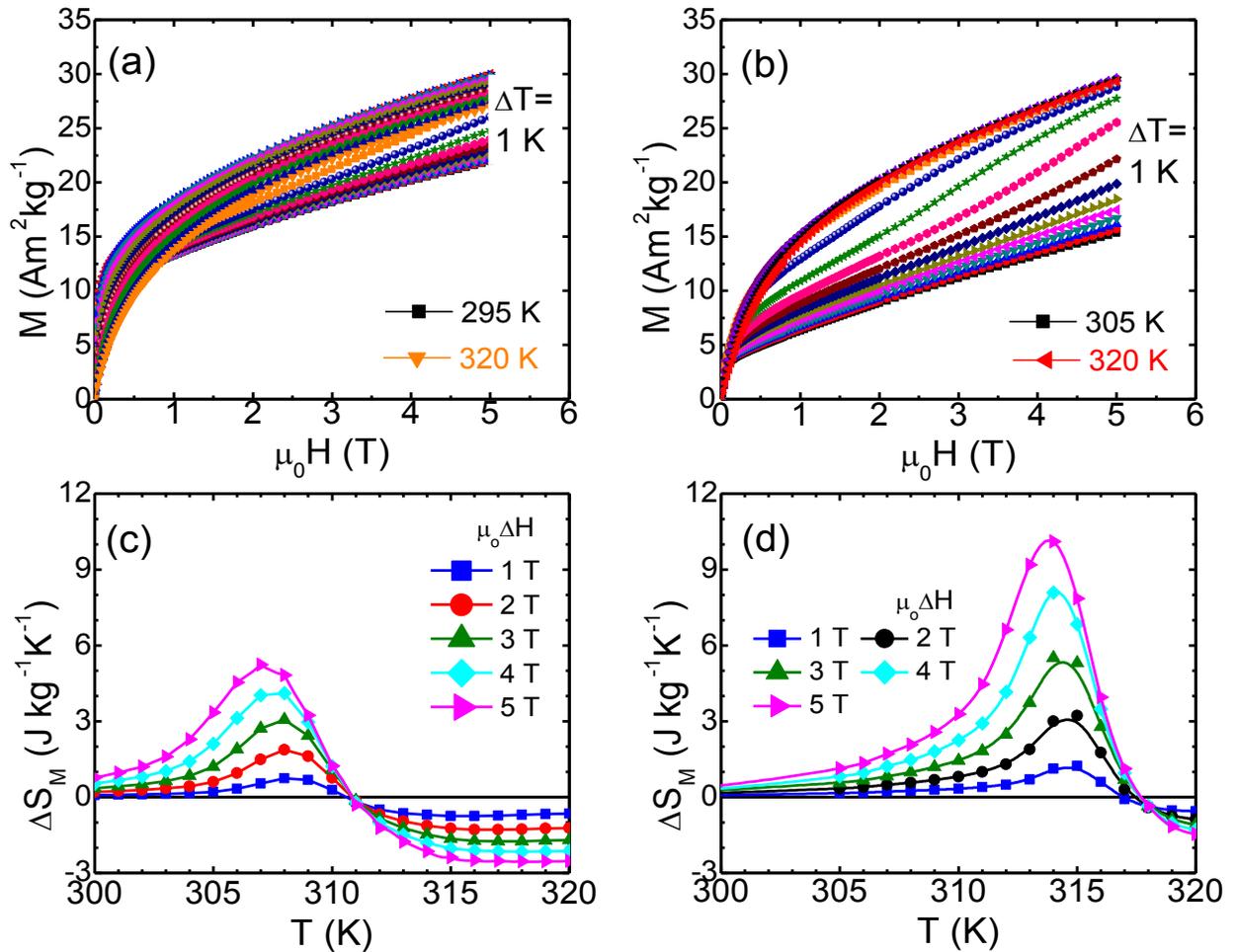


Figura 3.8. Curvas $M(\mu_0 H)$ [(a) y (b)] y curvas $\Delta S_M(T)$ [(c) y (d)] asociadas a la transición $\text{MST} \rightarrow \text{AST}$ para distintos valores de $\mu_0 \Delta H$ medidas para las cintas precursoras y el SPS-cintas, respectivamente.

Las Figuras 3.8(c) y (d) muestran las curvas $\Delta S_M(T)$ obtenidas por integración numérica usando la relación de Maxwell. El valor $|\Delta S_M|^{\text{max}}$ para las cintas precursoras y la muestra SPS-cintas se localiza alrededor de 308 y 314 K, respectivamente. Es interesante notar que la muestra SPS-cintas duplica el valor $|\Delta S_M|^{\text{max}}$ con respecto al que presentan las cintas. A un campo $\mu_0 \Delta H = 5$ T, las

cintas precursoras presentan un valor $|\Delta S_M|^{\max} = 5.2 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ en contraste con los $10.1 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ para la muestra SPS-cintas recién sinterizada. El intervalo térmico donde se presenta el MCE y el límite teórico del cambio de entropía inducido por campo se vinculan al intervalo de temperatura comprendido entre $A_f|^{0T}$ y $A_s|_0^H$ y al cambio de entropía de la transformación martensítica, respectivamente. El incremento del valor $|\Delta S_M|^{\max}$ y el corrimiento en la temperatura del pico $\Delta S_M(T)$ para la muestra SPS-cintas se atribuyen a un reordenamiento estructural del material provocado por el tratamiento térmico debido al proceso de sinterización por SPS [120]. En el [Anexo 3.3](#) se muestra que un tratamiento térmico a las cintas de 1 hora a 1200 K produce un efecto similar.

3.6 Conclusiones del capítulo

El presente estudio nos permitió llegar a las siguientes conclusiones:

1. Mediante la técnica de SPS se consiguió fabricar con éxito un consolidado magnetocalórico con elevadísima densidad ($\sim 98 \%$) a partir de cintas recién solidificadas de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$. El mismo está microestructuralmente formado por capas de cintas apiladas densamente cuyo plano tiende a ser perpendicular con respecto a la dirección de prensado. Esta característica microestructural se ve facilitada por la geometría de las cintas precursoras.
2. Las temperaturas de la transición magneto-estructural para el consolidado por SPS son cercanas a las de las cintas precursoras. Por su parte, el valor de $|\Delta S_M|^{\max}$ a 5 T asociado a la transformación martensítica inversa se duplica prácticamente, con respecto al valor que poseen las cintas precursoras ($10.1 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ versus de $5.2 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$), resultado que atribuimos a un mayor ordenamiento cristaloquímico como resultado del tratamiento térmico que recibe la muestra durante proceso SPS.
3. La técnica de sinterización por SPS, permite combinar características favorables que poseen las cintas como precursor, tales como su carácter monofásico y elevada homogeneidad química con la practicidad de una consolidación eficiente para formar una pieza altamente densa. La técnica

permite conformar materiales magnetocalóricos, a partir de cintas de aleaciones, con geometrías tales que posibiliten su aplicación tecnológica.

Los resultados obtenidos en este capítulo en relación a la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ se publicaron en el artículo (una sección de la primer página se puede ver en el [Anexo 3.4](#)): J. D. Navarro-García, J. L. Sánchez Llamazares, and J. P. Camarillo-García, “*Synthesis of highly dense spark plasma sintered magnetocaloric Ni-Mn-Sn alloys from melt-spun ribbons,*” *Mater. Lett.*, vol. 295, p. 129857, 2021. [121]

CAPÍTULO 4

EFECTO MAGNETOCALÓRICO ASOCIADO A LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA EN LA ALEACIÓN $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Mn}_7\text{Ga}_{27}$ OBTENIDA POR FUSIÓN POR ARCO ELÉCTRICO Y POR SINTERIZACIÓN POR CHISPA Y PLASMA

4.1 Introducción y objetivos del capítulo

En el presente capítulo se aplica el proceso de sinterización por SPS para la aleación $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Mn}_7\text{Ga}_{27}$ utilizando como precursor una aleación en bulto pulverizada. Así mismo, se comparan las propiedades magneto-estructurales y magnetocalóricas con una muestra en bulto obtenida mediante la fundición por arco eléctrico. Para esta sección se retomó parte del trabajo de investigación desarrollado en la tesis de maestría [122], completándose y ampliándose el estudio previo. En la maestría se desarrolló el proyecto llamado “*Efecto elastocalórico en una aleación Ni-Fe-Ga-Mn anisotrópica elaborada por sinterizado por descarga de plasma (SPS)*” en el cual se trabajó en la síntesis, caracterización microestructural y estructural, concluyendo con la medición directa del efecto elastocalórico expresado como el cambio de temperatura adiabático de las muestras. Ahora, se amplió el estudio previamente realizado corroborándose los resultados del análisis estructural, se caracterizó la microestructura de ambas muestras y se completó el estudio de las propiedades magnéticas y magnetocalóricas para las transiciones en calentamiento y enfriamiento. Dicho esto, el objetivo fue extender el estudio y establecer la posibilidad de fabricar un sinterizado mediante SPS de la aleación conservando u optimizando las propiedades del material precursor. La aleación seleccionada para este estudio se deriva de la aleación $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{26}$ en la cual se hace la sustitución parcial de Fe por Mn. Para aleaciones en este sistema existen ya varios reportes sobre las transformaciones de fase, la transformación martensítica y los efectos elasto- y magnetocalórico asociados a la misma [123]–[129].

La organización del capítulo es como sigue. En el epígrafe 4.2 se presenta de forma breve una revisión bibliográfica sobre las características de la transformación martensítica, propiedades estructurales, magnéticas y calóricas de aleaciones tipo Heusler del sistema Ni-Fe-Ga. En el epígrafe 4.3 se describe en detalle el proceso de síntesis y caracterización magneto-estructural de las dos muestras de la aleación $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Mn}_7\text{Ga}_{27}$ que se estudian (en forma de bulto por fusión en horno de arco eléctrico como para la muestra consolidada mediante sinterización por chispa y plasma a partir de polvos obtenidos de una muestra fabricada en un horno de arco). En el epígrafe 4.4, se presenta la determinación del efecto magnetocalórico asociado a la transformación martensítica. Por último (epígrafe 4.5), se dan las conclusiones generales del capítulo.

4.2 Aleaciones Heusler en el sistema Ni-Fe-Ga: transformación martensítica y propiedades estructurales, magnéticas y calóricas

4.2.1. Transformación martensítica y sus propiedades estructurales

Como es conocido, las aleaciones Heusler son compuestos intermetálicos ternarios con una composición estequiométrica X_2YZ y estructura cristalina cúbica tipo $L2_1$ para la fase austenita. Dentro de estas aleaciones tenemos las del sistema ternario Ni-Fe-Ga que para determinadas composiciones muestran transformación martensítica y distintos tipos de estructuras cristalinas tanto para la fase austenita como martensita [129], [130]. Existen reportes de que este sistema presenta transformación martensítica (TM) a temperaturas mayores a 230 K e histéresis térmica < 15 K [131]. En dependencia de la composición, es posible también obtener una estructura cristalina tipo B2 para la fase AST que después puede ordenarse químicamente para formar la estructura $L2_1$ mediante un tratamiento térmico adecuado. En diferentes trabajos se ha mostrado que la temperatura de tratamiento térmico para que la AST muestre una estructura tipo B2 está en torno a los 1200 K (927 °C); por su parte, el ordenamiento químico tipo $L2_1$ se logra a menor temperatura (~ 750 K; 477 °C). Para la martensita se presentan distintos tipos de estructura cristalina: bct (tetragonal centrada en el cuerpo) sin modulación y monoclinica con modulación 10M y/o 14M [125], [132], [133]. En la [Figura 4.1](#) se

pueden observar de forma esquematizada los distintos arreglos cristalinos aquí mencionados. Adicionalmente, en las Figuras 4.2, 4.3 y 4.4 se muestran los diagramas de fase del sistema ternario Ni-Fe-Ga para isotermas a 1123 K (850 °C), 1173 K (900 °C) y 1273 K (1000 °C), respectivamente. En los mismos es posible identificar las fases cristalinas presentes en función de la composición [53].

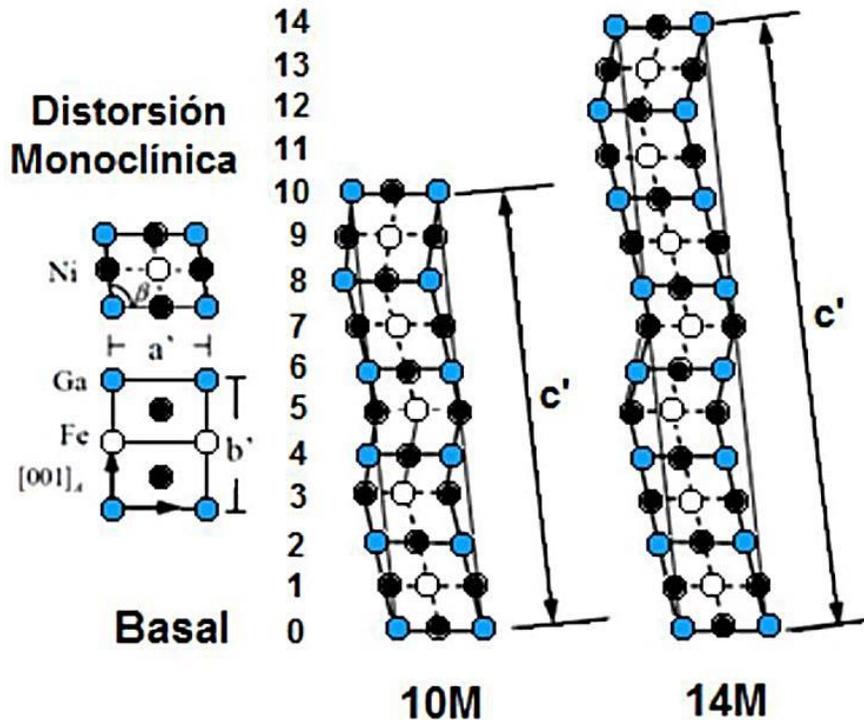


Figura 4.1. Representación esquemática de las estructuras cristalinas de la martensita en el sistema Ni-Fe-Ga. [134]

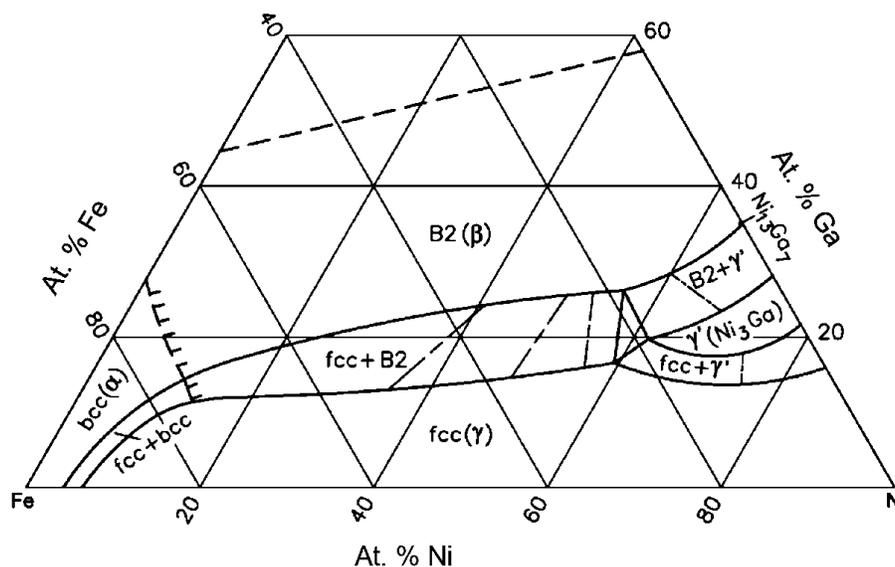


Figura 4.2. Sección isotérmica a 1123 K (850 °C) del sistema ternario Ni-Fe-Ga. [135]

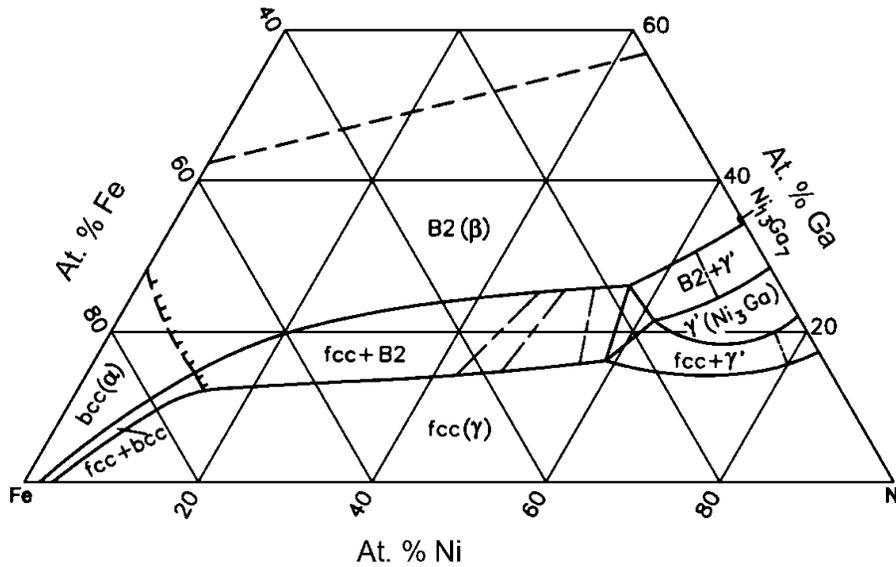


Figura 4.3. Sección isotérmica a 1173 K (900 °C) del sistema ternario Ni-Fe-Ga. [135]

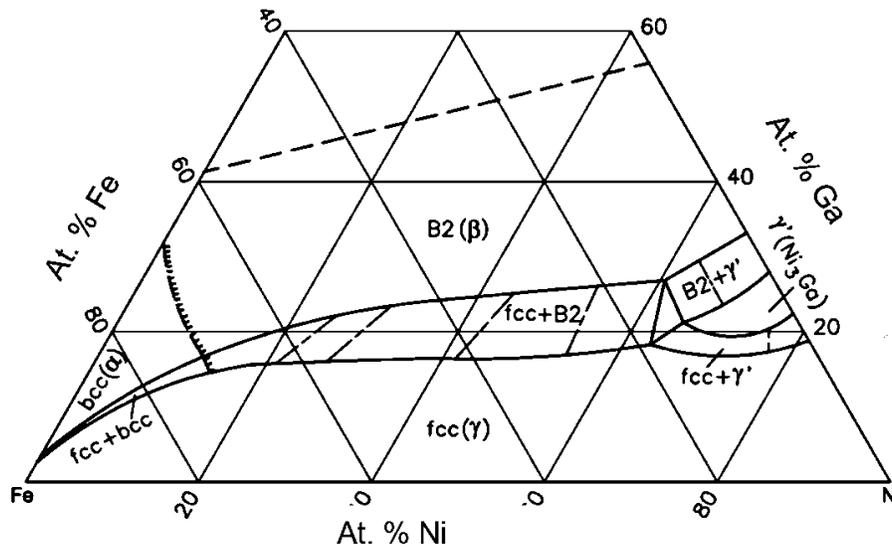


Figura 4.4. Sección isotérmica a 1273 K (1000 °C) del sistema ternario Ni-Fe-Ga. [135]

4.2.2. Dependencia de la transformación martensítica respecto a la composición

En aleaciones $Ni_{73-x}Fe_xGa_{27}$ y $Ni_{2+x}Fe_{1-x}Ga$ con transformación martensítica, al incrementar la concentración de Fe (y por consiguiente disminuyendo la concentración Ni) se obtiene un desplazamiento de la TM hacia menor temperatura [136], [137]. Adicionalmente, también se pueden presentar

variaciones en la TM dependiendo del tratamiento térmico aplicado; en este caso, M_f se desplaza hacia temperaturas más altas al aumentar la temperatura del tratamiento térmico [129]. Debido a que las aleaciones en este sistema poseen una buena resistencia mecánica, presentan transformación martensítica en la región de temperatura ambiente con histéresis térmica pequeña y se han realizado estudios que evalúan las propiedades para composiciones cercanas a $Ni_{55}Fe_{19}Ga_{27}$, incluido el efecto que produce la adición de un cuarto elemento (como Mn, Al o Co) sobre la transformación martensítica y las propiedades de interés [138]–[140]. Por otro lado, en aleaciones Ni-Fe-Ga tratadas térmicamente a ~ 1273 K (1000 °C) se forman precipitados de una fase secundaria que no presenta TM, denominada fase γ , que modifica la histéresis térmica de la transformación [141]. Cuando se añade Mn en sustitución de Fe se produce simultáneamente una reducción en la fracción de volumen de fase γ sin que se modifique de forma importante las temperaturas de transformación y un aumento considerable de la T_C lo cual favorece la entropía de la TM [138].

4.2.3. Efecto magnetocalórico en el sistema Ni-Fe-Ga

A pesar de que se han hecho varios estudios y reportes sobre la caracterización magnética de aleaciones del sistema Ni-Fe-Ga [54], [130], [142]–[144], la medición del efecto magnetocalórico (MC) ha sido poco reportada. Esto se debe, principalmente, a que el valor máximo de cambio de entropía magnética $|\Delta S_M|^{max}$ que se ha medido hasta el momento en estas aleaciones no supera los ~ 5 $Jkg^{-1}K^{-1}$ para una variación de campo magnético $\mu_0\Delta H$ de 5 T [81], [138], y hay un sólo reporte con un valor mayor de ~ 12 $Jkg^{-1}K^{-1}$ [128].

Finalmente, hasta donde sabemos en relación a la síntesis de estas aleaciones sólo se tiene conocimiento hasta el momento de un reporte publicado en el 2011 en el que se fabrica por SPS la aleación $Ni_{48.8}Mn_{29.7}Ga_{21.5}$ y se estudia la transformación martensítica, las propiedades mecánicas y la deformación inducida por un campo magnético [145].

4.3 Síntesis y caracterización magneto-estructural de muestras en bulto de la aleación $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Mn}_7\text{Ga}_{27}$ obtenidas de la fundición por arco eléctrico y la sinterización por chispa y plasma

Se sintetizaron dos botones de la aleación con composición nominal $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Mn}_7\text{Ga}_{27}$ mediante la fundición por arco eléctrico partiendo de elementos puros ($\geq 99.9\%$). Los mismos se encapsularon en una ampolleta cerrada de cuarzo con atmósfera de argón para ser tratados térmicamente, primero a 1273 K por 24 h para conseguir su homogenización y después a 773 K por 1 h para obtener el ordenamiento químico. Después de estos dos tratamientos térmicos sucesivos se hizo un templado en agua con hielo. De una de las muestras, a la que se hará referencia como “bulk”, se cortaron varios trozos para realizar los distintos análisis requeridos para el estudio realizado. La otra muestra se pulverizó manualmente con un mortero de ágata para ser utilizada como precursor y ser consolidada mediante SPS (a la que nos referiremos en lo adelante como muestra SPS). El sinterizado por SPS se realizó en el sistema Labox-210 de SinterLand Inc., usando un troquel de grafito con un diámetro interno de 15 mm. Durante el mismo, se mantuvo la cámara al vacío y se aplicó una presión constante de 30 MPa. Para el calentamiento se aumentó progresivamente la corriente a razón de ~ 50 A cada un minuto, de esta manera, siguiendo el protocolo de operación sugerido por el fabricante. La evolución del desplazamiento vertical (durante el proceso de compactación de la muestra por sinterización) y la temperatura durante el proceso de sinterización se presenta en la [Figura 4.5](#). Nótese que el desplazamiento vertical se incrementa continuamente hasta 693 K (420 °C), debido a la expansión térmica de la muestra en polvo, mientras que desde esa temperatura y hasta los 1182 K (909 °C) se produce una contracción continua que se extiende durante 9 minutos lo que indica la densificación como resultado del proceso de sinterización. El disco obtenido tuvo una densidad ρ de 8.4 gcm^{-3} , lo que representa $\sim 99\%$ del valor máximo esperado [146].

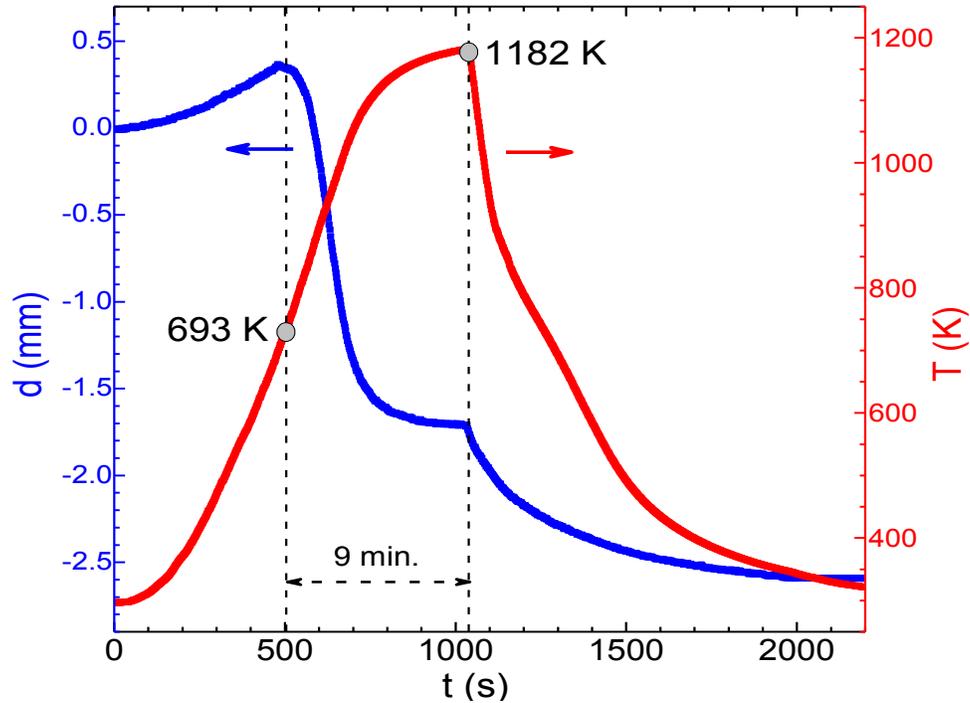


Figura 4.5. Evolución del desplazamiento según la dirección vertical y de la temperatura con el tiempo durante el proceso SPS para la aleación $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Mn}_7\text{Ga}_{27}$.

En la [Figura 4.6\(a\)](#) se muestran las curvas de DSC en enfriamiento y calentamiento para las muestras bulk y SPS medidas a 10 Kmin^{-1} . Los picos endotérmico y exotérmico revelan la ocurrencia de las transiciones martensítica y austenítica, respectivamente, para ambas aleaciones. Las temperaturas de inicio y fin de la transición estructural, en ambas direcciones, se determinaron en el 5 y 95 % de la fracción transformada a partir del área de los picos de DSC; sus valores, así como la histéresis térmica de la transformación ΔT_{hyst} (determinada como $\Delta T_{\text{hyst}} = A_f - M_s$), la entalpía (ΔH_{str}) y entropía (ΔS_{str}) de transformación estructural, y la temperatura de Curie de la austenita se enlistan en la [Tabla 4.1](#). Cabe resaltar que la transición estructural en ambas muestras tiene lugar alrededor de temperatura ambiente y sus temperaturas de inicio y fin de la transformación son similares.

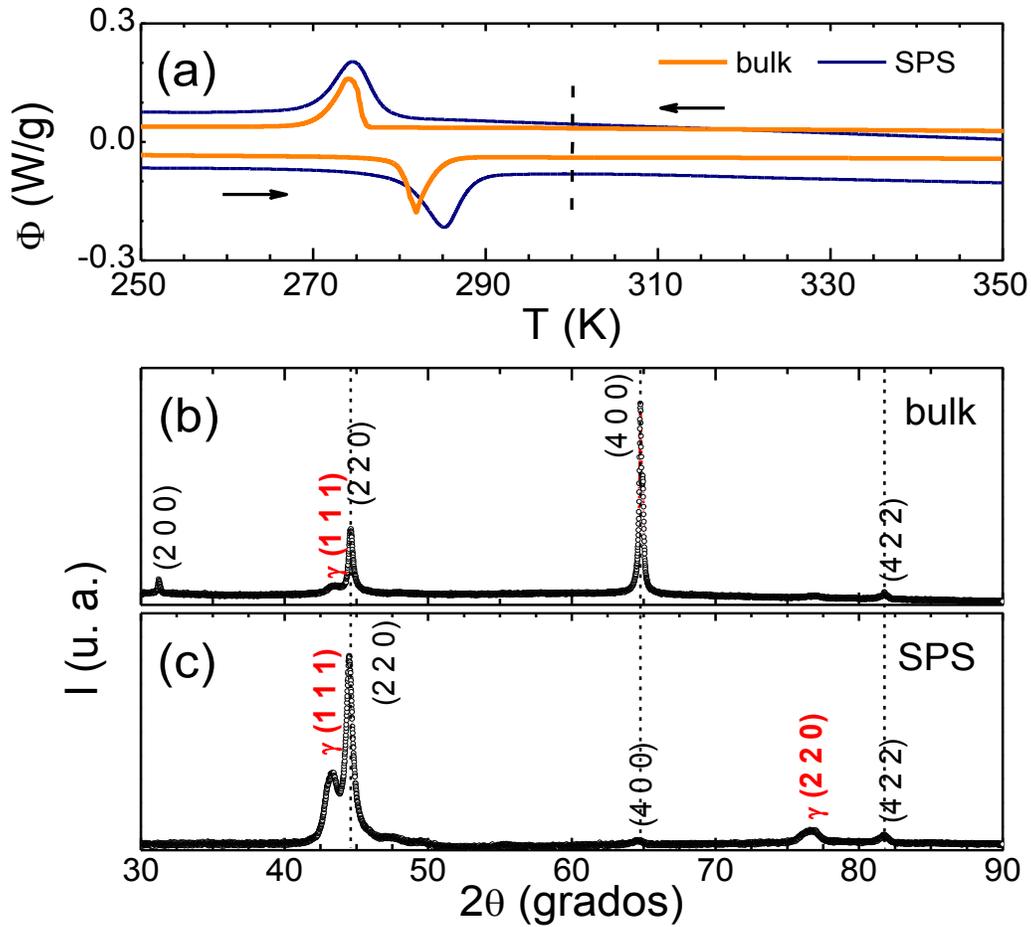


Figura 4.6. Curvas DSC (a) y patrones de difracción de rayos X indexados [(b) y (c)] para las muestras bulk y SPS, respectivamente, de la aleación $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Mn}_7\text{Ga}_{27}$.

Tabla 4.1. Temperaturas características de inicio y fin de transformación, histéresis térmica, entalpía y entropía de transformación estructural, temperatura de Curie de la austenita y composición química elemental experimental determinada por EDS para las muestras bulk y SPS de la aleación $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Mn}_7\text{Ga}_{27}$.

Muestra	Método	M_s (K)	M_f (K)	A_s (K)	A_f (K)	ΔT_{hyst} (K)	ΔH_{str} (Jg ⁻¹)	ΔS_{str} (Jkg ⁻¹ K ⁻¹)	T_c^A (K)	Composición experimental (determinada por EDS)
Bulk	DSC	276	269	277	286	8	5.9	21.3		$\text{Ni}_{55.7\pm 0.2}\text{Fe}_{11.9\pm 0.2}\text{Mn}_{7.2\pm 0.1}\text{Ga}_{25.2\pm 0.4}$
	$M(T)^{5mT}$	276	273	280	282	6			301	
SPS	DSC	278	262	279	290	11	5.5	19.1		$\text{Ni}_{55.8\pm 0.1}\text{Fe}_{12.0\pm 0.1}\text{Mn}_{6.9\pm 0.1}\text{Ga}_{25.3\pm 0.1}$
	$M(T)^{5mT}$	276	272	280	286	10			295	

Los patrones de difracción de rayos X que se presentan en las Figuras 4.6(b) y (c) se obtuvieron haciendo incidir el haz sobre el plano que es perpendicular al gradiente de solidificación para la muestra bulk y sobre la superficie circular del

disco sinterizado por SPS, respectivamente. Con este fin, ambas superficies fueron cuidadosamente pulidas. La fase mayoritaria en ambos difractogramas corresponde a una austenita con estructura cristalina cúbica tipo $L2_1$ con un parámetro de red $a = 5.770(6) \text{ \AA}$. El que los difractogramas indiquen que la AST es la fase mayoritaria a temperatura ambiente concuerda con lo que revelan las curvas de DSC en enfriamiento.

Las líneas punteadas verticales dibujadas a través de ambos difractogramas señalan que los picos de difracción de la austenita aparecen en la misma posición 2θ para ambas muestras. Es importante notar que la relación de intensidades de los picos en el patrón de difracción de la muestra SPS corresponde con lo esperado para un policristal isotrópico [147], mientras que para la muestra bulk el aumento de la intensidad de los picos correspondiente a los planos (220), (400) y (422) sugiere que hay un crecimiento preferencial de los granos en la dirección [100], orientada según el gradiente de temperatura generado durante la solidificación en la fundición por arco eléctrico.

Por otro lado, los picos de difracción de pequeña intensidad que se observan en los dos patrones revelan la presencia de una fase secundaria minoritaria que fue identificada como la fase γ ; la misma posee estructura cúbica y parámetro de celda $a = 3.606(9) \text{ \AA}$, lo que concuerda con lo reportado por otros autores [125]. Mediante el refinamiento Rietveld de los patrones de difracción de polvos (uno de los cuales se muestra en la Figura 4.7) se determinó que ambas muestras contienen $\sim 6 \%$ vol. de esta fase secundaria.

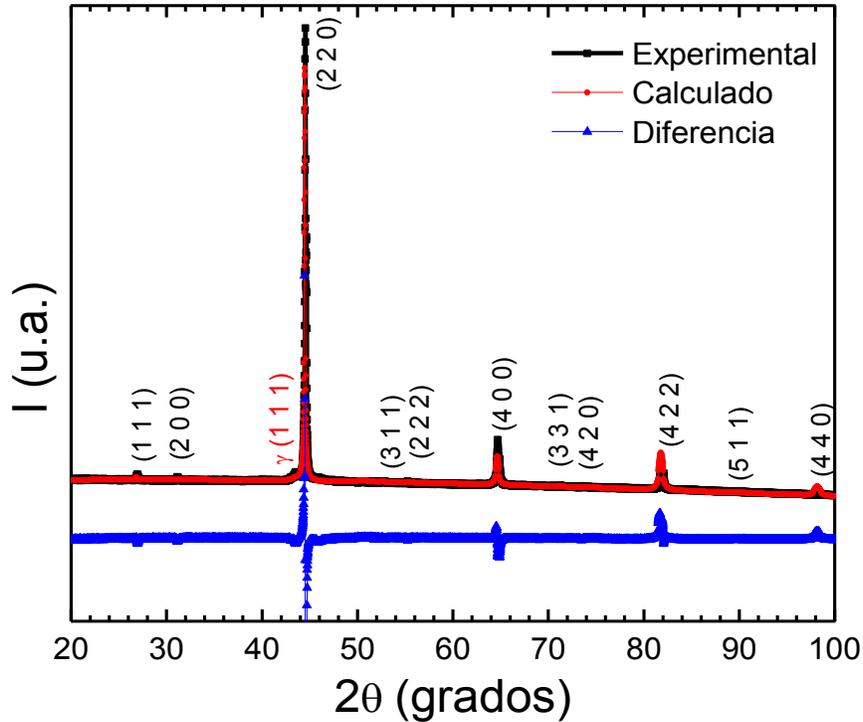


Figura 4.7. Refinamiento Rietveld del difractograma de polvo de la aleación $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Mn}_7\text{Ga}_{27}$ ($R_p = 5.37$, $R_{wp} = 10.21$ y $R_{exp} = 0.97$). Las estructuras presentes se identificaron a partir de las cartas ICDD 04-014-5690 y 01-077-7907.

Con la finalidad de obtener más información acerca del ordenamiento preferencial o no de los granos, las muestras se prepararon de la siguiente forma para caracterizar su microestructura. Las muestras bulk y SPS se cortaron con una máquina de disco de diamante de baja velocidad paralelamente al gradiente térmico durante la solidificación y a la dirección de prensado durante el proceso de sinterizado SPS, respectivamente. Con posterioridad, las superficies se pulieron hasta obtener un acabado espejo. La microestructuras típicas que ambas muestras presentan aparecen en las Figuras 4.8(a) y (b), respectivamente. Para la primera, se observan granos columnares gruesos (nótese la escala de la micrografía) con su eje mayor orientado en dirección paralela al gradiente térmico durante la solidificación. En contraste, la microestructura de la muestra SPS está formada por pequeños granos poliédricos ($< 50 \mu\text{m}$) sin orientación preferencial relativa a la dirección de prensado. Es decir, en la muestra sinterizada los granos mantuvieron la forma básica e irregular de las partículas del polvo producidas por la trituración mecánica manual. En la Tabla 4.1 también se presenta la

composición química elemental promedio determinada por EDS para ambas aleaciones. Nótese que, dentro del error de determinación, la composición es similar para ambas muestras y cercana a la nominal. Este resultado es importante debido a que las temperaturas de transición en las aleaciones de sistema Ni-Fe-Ga son muy sensibles a pequeños cambios de composición química [62].

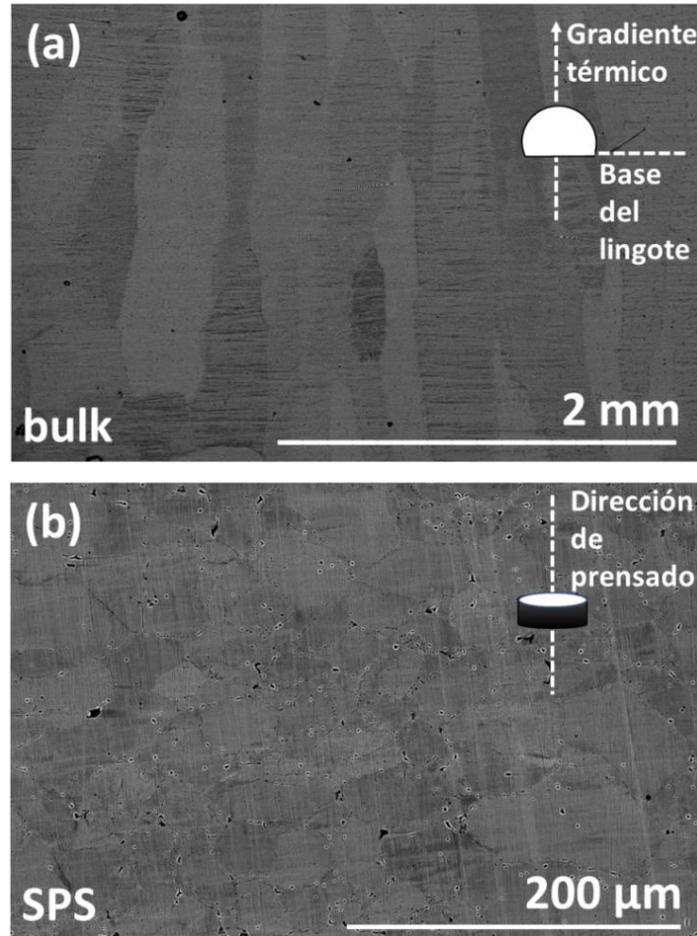


Figura 4.8. Micrografías SEM de la microestructura típica observada para la muestra bulk en el plano paralelo al gradiente térmico (a) y para la muestra SPS en el plano paralelo a la dirección de prensado durante la sinterización (b). El semicírculo blanco y la línea vertical punteada en (a) representan esquemáticamente la sección transversal del lingote obtenido por horno de arco con su superficie inferior relativamente plana (ya que esta muestra se dejó solidificar sobre la superficie plana de la base de cobre) y la dirección del gradiente térmico durante la solidificación, respectivamente. La línea blanca punteada y el área elíptica en (b) representan la dirección de prensado durante el sinterizado SPS y el plano analizado, respectivamente.

Las curvas $M(T)$ medidas a 5 mT y 5 T siguiendo los protocolos ZFC y FC en la región de la transformación de fase se exponen en las Figuras 4.9(a) y (b). A partir de las mismas se determinaron las temperaturas de transición estructural por

extrapolación simple, mientras que la temperatura de Curie de la austenita T_C^A se obtuvo del mínimo de las curvas $dM/dT(T)$ medidas a 5 mT. Los resultados se enlistan en la [Tabla 4.1](#). Se aprecia una buena concordancia entre los valores de temperaturas de transición estructural determinados a partir de las curvas $M(T)^{5mT}$ y DSC; la diferencia de 6 K que se observa en los valores de T_C^A se atribuye a la diferencia en el último tratamiento térmico que recibieron las muestras. También se estimó un corrimiento positivo de 0.4 KT^{-1} para las temperaturas de transición en función del campo magnético aplicado ($dT_M/d_{\mu_0 H}$) en ambas muestras.

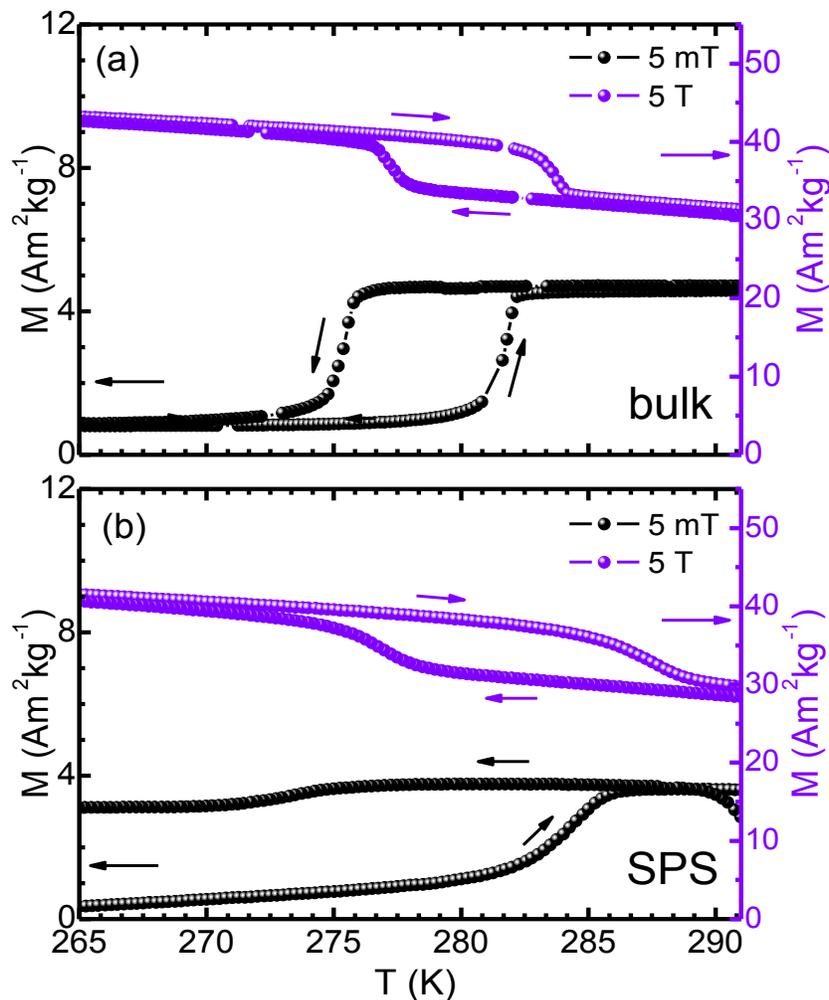


Figura 4.9. Curvas $M(T)$ medidas en régimen ZFC y FC a 5 mT y 5 T en el intervalo de temperatura donde ocurre la transición de fase estructural para las muestras bulk (a) y sinterizado SPS (b). Las flechas horizontales indican la escala corresponde a los valores $M(T)$ medidos a 5 mT (izquierda) y 5 T (derecha), respectivamente.

4.4 Determinación del efecto magnetocalórico asociado a la transformación martensítica

Las curvas de variación de entropía magnética en función de la temperatura $\Delta S_M(T)$ se calcularon a partir de la relación de Maxwell para las transformaciones magneto-estructurales asociadas a la transformación martensítica directa e inversa. Las Figuras 4.10(a), (b) y 4.10(d), (e), muestran las curvas de magnetización en función de la temperatura $M(T)$ medidas con ese fin para diferentes valores de campo magnético aplicado (hasta $\mu_0 H_{\max} = 5$ T). Para la transición en calentamiento (enfriamiento) todas las curvas se midieron enfriando (calentando) a campo cero hasta 200 K (350 K), aplicando el campo y calentando (enfriando) hasta 350 K (200 K). El corrimiento positivo de la transición revela que el efecto magnetocalórico es convencional. Nótese que el cambio de magnetización a través de la transición magnetoestructural es similar para ambas muestras ($\sim 6.5 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$) pero la transición es más abrupta para la muestra bulk, anticipando un mayor valor de $|\Delta S_M|^{\max}$ (debido a su proporcionalidad directa con $|dM/dT|$). Esto también explica la diferencia en la anchura a media altura de las curvas $\Delta S_M(T)$, esto es, del intervalo de temperatura δT_{FWHM} entre ambas muestras (según muestran las Figuras 4.10(c) y (f)). Para $\mu_0 \Delta H_{\max} = 5$ T la muestra bulk presenta valores de $|\Delta S_M|^{\max}$ y δT_{FWHM} de 18.6 y 14.7 $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ y 2.0 y 2.2 K para las transformaciones martensítica directa e inversa, respectivamente. A su vez, el consolidado SPS exhibe valores de $|\Delta S_M|^{\max} = 8.5 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ y $\delta T_{\text{FWHM}} = 4.0$ y 4.4 K para la transformación martensítica directa e inversa, para el mismo valor de variación de campo aplicado.

A pesar de la diferencia en los valores de $|\Delta S_M|^{\max}$, la capacidad de refrigeración relativa RCP (la cual mide la cantidad de energía que es posible intercambiar en cada ciclo de refrigeración en condiciones ideales) obtenida por integración numérica de las curvas $|\Delta S_M(T)|$ en la anchura a media altura del intervalo de temperatura da como resultado 28 Jkg^{-1} a 5 T para ambas muestras. Luego esta propiedad MC permanece inalterable. A pesar de los valores moderados de $|\Delta S_M|^{\max}$ obtenidos, vale la pena resaltar que son superiores a los más altos previamente reportados para esta aleación ($|\Delta S_M|^{\max} = 7.5\text{-}12.0 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$) [138].

En la [Tabla 4.2](#) se agrupan los valores de $|\Delta S_M|^{\max}$, δT_{FWHM} , y RCP para ambas muestras según la transición en calentamiento y enfriamiento.

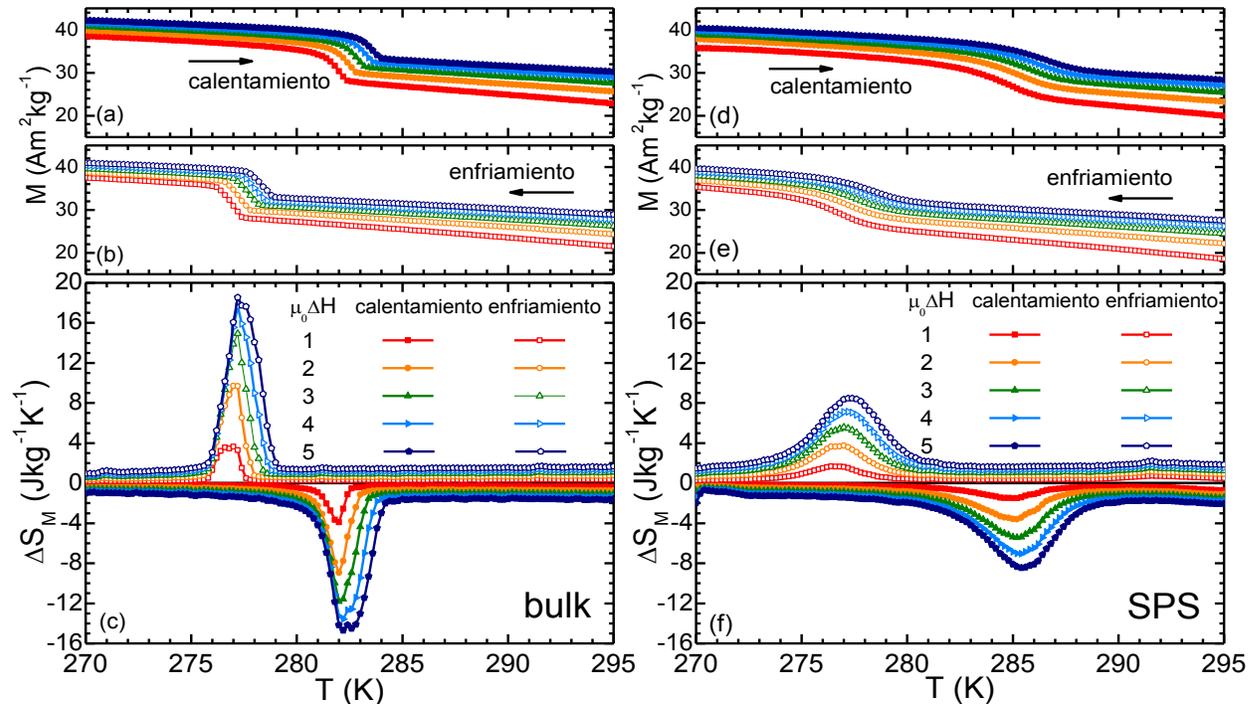


Figura 4.10. La columna izquierda presenta los resultados para la muestra bulk y la columna derecha para la muestra SPS. (a) y (b), y (d) y (e), muestran las curvas $M(T)$ medidas para valores de campo magnético constante entre 1 y 5 T a través de la MT directa e inversa, respectivamente. (c) y (f) muestran las curvas $\Delta S_M(T)$ a través de la transición estructural en ambas direcciones.

Tabla 4.2. Propiedades magnetocalóricas para una variación de campo magnético $\mu_0\Delta H_{\max}=5$ T para las muestras bulk y sinterizado SPS de la aleación $Ni_{55}Fe_{11}Mn_7Ga_{27}$ a través de la transformación martensítica directa e inversa.

Muestra	Transición estructural	$ \Delta S_M ^{\max}$ ($Jkg^{-1}K^{-1}$)	δT_{FWHM} (K)	RCP (Jkg^{-1})
Bulk	MT directa	18.6	2.0	28
	MT inversa	14.7	2.2	
SPS	MT directa	8.5	4.0	28
	MT inversa	8.5	4.4	

4.5 Conclusiones del capítulo

El estudio comparativo realizado sobre la síntesis y la caracterización de las propiedades estructurales, microestructurales, la transformación

magnetoestructural de fase y el efecto magnetocalórico ligado a la transformación martensítica directa e inversa para muestras en bulto de la aleación $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Mn}_7\text{Ga}_{27}$, producidas mediante la fusión en horno de arco eléctrico y la sinterización por chispa y plasma, nos permitió llegar a las siguientes conclusiones:

1. La técnica de SPS es efectiva para fabricar consolidados con elevada densidad de aleaciones base Ni-Fe-Ga policristalinas sin que el proceso induzca diferencias significativas en las temperaturas de la transformación estructural o en la estructura cristalina de la fase austenita.
2. Si bien los valores de $|\Delta S_M|^{\max}$ obtenidos para la muestra sinterizada por SPS son prácticamente la mitad de los que presenta el bulk debido a las diferencias en ordenamiento y orientación cristalina, el valor de RCP, que es más relevante desde el punto de vista práctico, es similar para ambas muestras ($\sim 28 \text{ Jkg}^{-1}$ a 5 T).
3. La diferencia significativa en el $|\Delta S_M|^{\max}$ que se obtiene entre ambas muestras puede atribuirse a que la transición en el bulk ocurre en un intervalo de temperatura más estrecho, es decir, la transición es más abrupta. Esto también se ve reflejado en el δT_{FWHM} de las curvas, siendo menor para la muestra en bulk.

Los resultados referentes al estudio realizado sobre la aleación $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Mn}_7\text{Ga}_{27}$, que se reportan en esta tesis y que se originaron en la tesis de maestría [122], se integraron en un manuscrito que fue publicado en la una revista indexada *Metals* (la primera página del artículo se muestra en el Anexo 4.1): J. D. Navarro-García, J. P. Camarillo-García, F. Alvarado-Hernández, J. L. Sanchez Llamazares, and H. Flores-Zúñiga, “Elastocaloric and magnetocaloric effects through the martensitic transformation in bulk $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Mn}_7\text{Ga}_{27}$ alloys produced by arc-melting and spark plasma sintering,” *Metals*, vol. 12, pp. 273, 2022. [148]

CAPÍTULO 5

PROPIEDADES MAGNETO-ESTRUCTURALES Y MAGNETOCALÓRICAS DE LAS ALEACIONES $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ y $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ OBTENIDAS MEDIANTE LA SINTERIZACIÓN POR CHISPA Y PLASMA

5.1 Introducción y objetivos del capítulo

En el presente capítulo se expone a detalle la fabricación de consolidados de las aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ y $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ mediante SPS partiendo de cintas. Dado que las dos aleaciones son de la misma familia (sólo que en esta última se sustituye parte de Ni por Cu) [56], se presenta el estudio a la par en este capítulo. El estudio realizado comprende el análisis estructural, microestructural, de composición química elemental, termomagnético y magnetocalórico tanto de las cintas precursoras utilizadas como de los sinterizados obtenidos. Al igual que en capítulos anteriores, el objetivo principal fue determinar la efectividad de la técnica de SPS para obtener piezas sinterizadas con elevada densidad que presenten propiedades similares a las del material precursor. Este tipo de aleaciones ya han sido ampliamente estudiadas tanto en la literatura [7], [149], como en nuestro laboratorio [44], [114], [150].

El capítulo se organiza de la siguiente forma. En el epígrafe 5.2 se presenta brevemente un resumen sobre la bibliografía que documenta las propiedades estructurales y magnéticas, y las características de la transformación magneto-estructural y el EMC en las aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ y $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$. En el epígrafe 5.3 se detallan las condiciones de síntesis de las cintas de ambas aleaciones y su posterior consolidación mediante la técnica de SPS. En el epígrafe 5.4 se presentan los resultados de la caracterización estructural, microestructural, térmica, y termomagnética de los precursores y ambos consolidados. Finalmente, en los epígrafes 5.5 y 5.6 se exponen y comparan las curvas de entropía magnética en función de la temperatura y se dan las conclusiones del estudio realizado, respectivamente.

5.2 Transformación martensítica y propiedades estructurales, magnéticas y magnetocalóricas de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$

Como se comentó en el epígrafe 3.2, la co-ocurrencia de la transición martensítica y magnética en aleaciones no estequiométricas en los sistemas Ni-Mn-X con X = In, Sn, y Sb, se reportaron por primera vez en 2004 [110]. En aleaciones del sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ se presenta una transformación magneto-estructural para composiciones $15 \leq x \leq 16$ % at. y a partir de ello se desarrolló el interés por estudiar y definir la dependencia de las transiciones magnética y estructural en función de la concentración de electrones de valencia e/a [151]. En la Figura 5.1 se muestra el diagrama de fase para el sistema $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x}$ y $0.0 \leq x \leq 0.6$ [152]. La transformación martensítica aparece en la región de concentración de In por debajo del 16 at.% ($x \geq 0.36$) y la temperatura de inicio de transformación M_s incrementa drásticamente al aumentar x . Por otro lado, la temperatura de transición magnética en la fase madre (austenita, T_C^A), referida en la figura como T_C , es casi independiente de la concentración ($T_C^A \sim 311$ K), mientras que la T_C de la fase martensita (T_C^M) disminuye con el incremento de x , para $x \geq 0.36$.

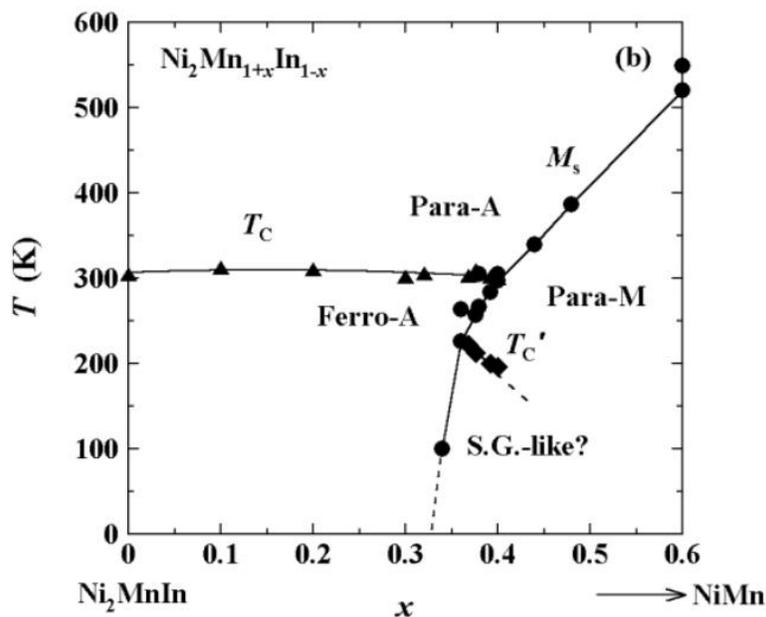


Figura 5.1. Diagrama de fase del sistema $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x}$ para $0.0 \leq x \leq 0.6$. En el mismo, Ferro, Para y S.G.-like se refieren a los estados ferromagnético (FM), paramagnético (PM) y tipo “*spin-glass*” (SG), respectivamente, mientras que A y M indican las fases austenita y martensita, respectivamente [7]. La temperatura de transición magnética en las fases austenita y martensita vienen referidas como T_C y T_C' , respectivamente.

En este sistema de aleaciones la martensita puede presentar distintos tipos de estructuras cristalinas, incluyendo estructuras de apilamiento de capas de largo alcance (esto es, con modulación), tales como 2 M, 10 M, 14 M y 4 O. Por su parte, la fase madre austenita puede presentar una estructura tipo B2 o tipo L2₁ [7], [109]. Las celdas unitarias en las martensitas moduladas se pueden construir a partir de celdas no moduladas como bloques de construcción que sufren una deformación debido al nanomaclado durante la transformación martensítica, es decir, se inicia con celdas unitarias procedentes de austenita L2₁ que se deforman y giran ligeramente hasta terminar con la unión de las distintas variantes [153], [154].

En relación al efecto magnetocalórico asociado a la transformación martensítica inversa, los primeros reportes se dieron a conocer en 2007; estos mostraron, para la composición nominal Ni₅₀Mn₃₄In₁₆ valores de $|\Delta S_M|^{\max}$ de entre 12 a 20 Jkg⁻¹K⁻¹ para una variación de cambio magnético de 5 T [155]–[157]. Posteriormente, para la aleación Ni₅₁Mn_{33.4}In_{15.6} se reportaron valores que llegan a los 25 Jkg⁻¹K⁻¹ para $\mu_0\Delta H = 6$ T [158]. Más recientemente, en 2021, se reportó un valor de 26.4 Jkg⁻¹K⁻¹ a $\mu_0\Delta H = 5$ T para la aleación Ni₅₀Mn₃₄In₁₆ [159].

En relación a la adición de Cu en este sistema, se ha estudiado su efecto en la transformación martensítica para la aleación Ni₄₉CuMn₃₄In₁₆ [160]. Con la sustitución parcial de Ni por este elemento se obtuvo un desplazamiento en la temperatura de transformación ($T_M = (A_f + M_s)/2$) de 10 K cuando se aplica un campo magnético de 8 T [160]. Reportes confirman que con la adición de boro intersticial se favorece la ciclabilidad en el efecto elastocalórico en aleaciones Ni₅₂Mn₃₁In_{17-x}Cu_xB_{0.2} con (x = 0, 1, 2, 3) y Ni₅₀(Mn_{32-x}Cu_{2.5}B_x)In_{15.5} (x = 0.3, 0.6, 1.0) [161], [162]. Sin embargo, en realidad hay pocos reportes sobre la determinación del EMC asociado a la TM para este sistema. Con la sustitución del Ni por Cu en el sistema Ni_{50-x}Cu_xMn₃₄In₁₆ (para x = 1, 2 y 4) se han reportado valores de entropía magnética máxima de entre 8 y 25 Jkg⁻¹K⁻¹ para variaciones de campo magnético de 5 y 4.5 T, respectivamente [163], [164], y de 25 Jkg⁻¹K⁻¹ para $\mu_0\Delta H = 2$ T con la sustitución del Mn por Cu en el sistema Ni₅₀Mn_{34-x}Cu_xIn₁₆ (x = 1.3 y 1.6) [165]. La sustitución de Mn por Cu también se reportó para las aleaciones

$\text{Ni}_{49.4}\text{Mn}_{33.9}\text{In}_{14.8}\text{Cu}_{1.9}$, $\text{Ni}_{49.0}\text{Mn}_{33.8}\text{In}_{15.0}\text{Cu}_{2.2}$ y $\text{Ni}_{48.5}\text{Mn}_{34.3}\text{In}_{14.5}\text{Cu}_{2.7}$ cuyo cambio de entropía magnética individualmente en respuesta a la variación de campo de 6 T fue 21.5, 19.4 y 21.7 $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, respectivamente [44]. En 2015, *Liu et al.* presentan un estudio donde comparan las propiedades magnetocalóricas y transiciones de fase para aleaciones en bulto y cinta del sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35-x}\text{In}_{15}\text{Cu}_x$ con $x = 0, 1, 2, 3, 4$ y 5 ; estos autores reportan un desplazamiento en la temperatura M_S de hasta 56 y 59 K (entre $x=0$ y $x=5$) para las muestras en bulto y las cintas, respectivamente. Además, los valores de $|\Delta S_M|^{\max}$ aumentan con x , siendo en general mayores para las muestras en bulto [166]. Esto último se atribuyó a que las cintas presentan una mayor variación en la distribución de tamaño de grano y, por consiguiente, un intervalo más ancho de temperatura para la transición magneto-estructural.

5.3. Obtención de muestras

Mediante la técnica de temple rotatorio se fabricaron cintas de composición nominal $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ y $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ a partir de lingotes de cada aleación obtenidos por fusión en arco eléctrico. Las cintas de las aleaciones ternaria y cuaternaria se obtuvieron a una velocidad tangencial de la rueda de 10 ms^{-1} y 20 ms^{-1} , respectivamente (en ambos casos la síntesis fue en una atmósfera de Ar UAP). Cabe mencionar que las dimensiones de ambas cintas fueron distintas entre sí. Las cintas de la aleación ternaria tuvieron un grosor de $\sim 70 \mu\text{m}$ y un ancho de $\sim 3 \text{ mm}$, mientras que el grosor y ancho de las cintas de la aleación cuaternaria fueron de $\sim 25 \mu\text{m}$ y $\sim 1 \text{ mm}$, respectivamente. Esto último resultó equiparable con lo ya reportado para aleaciones similares utilizando dichas velocidades de rueda [37]. En lo adelante se hará referencia a las cintas recién solidificadas como cintas precursoras para distinguirlas de la aleación en bulto que fue sinterizado por SPS.

Para fabricar los sinterizados, se cortaron las cintas de la aleación ternaria en pequeños trozos de $\sim 3 \text{ mm}$ de longitud, mientras que las cintas de $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ se trituraron manualmente en un mortero de ágata. Ambos precursores se colocaron dentro de troqueles de grafito con un diámetro interno de 10.4 mm, el

cual se recubrió con una hoja de grafito de 0.2 mm de espesor quedando muestras con diámetro efectivo de 10 mm. Para efectuar el proceso se usó el mismo equipo Labox-210 SPS system de la firma japonesa Sinterland Inc. Durante el proceso se aplicó una presión uniaxial constante de 30 MPa en vacío (~11 Pa) y el calentamiento se hizo aumentando manualmente la corriente a una razón de 50 A/min. En la [Figura 5.2](#) se muestran los procesos de sinterizado para ambas muestras. Las curvas azul y roja representan el desplazamiento del pistón en la dirección de aplicación de la presión sobre la muestra y la temperatura con respecto al tiempo ($d(t)$ y $T(t)$, respectivamente). En un inicio en la curva $d(t)$ se presenta una ligera caída relacionada con un reacomodo de las cintas debido a la presión uniaxial aplicada. Posteriormente, hay dilatación térmica de la muestra debido al incremento de la temperatura hasta llegar a un máximo. En la etapa siguiente de la curva $d(t)$, comprendida en el área sombreada, se observa un desplazamiento vertical de pendiente negativa que revela la densificación en sí de la muestra debido al proceso de sinterización. Este evento ocurre durante aproximadamente 165 y 200 segundos para la aleación ternaria y cuaternaria, respectivamente. Las temperaturas máximas de sinterizado son muy similares para ambas muestras, mientras que la diferencia de poco más de 100 K que se observa en los máximos de dilatación térmica inicial, para cada curva. La curva roja en conjunto con la azul, nos indican que el proceso de compactación en términos de la sinterización ocurre en los intervalos 785-1202 K (1058-1475 °C) para las cintas de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ y 678-1175 K (951-1448 °C para las de $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$.

Se determinó una densidad de 8.2 y 8.0 gcm^{-3} para la aleación ternaria y cuaternaria, respectivamente, lo que representa un 99 y 96 % de consolidación considerando una densidad teórica ρ_{teo} de 8.3 gcm^{-3} (estimada a partir de las cartas cristalográficas ICDD 04-013-5459 y 04-013-5460). De aquí en adelante se hará referencia a las muestras sinterizadas como SPS-cintas, ya que son recién consolidadas y se hará distinción agregando el nombre de la aleación.

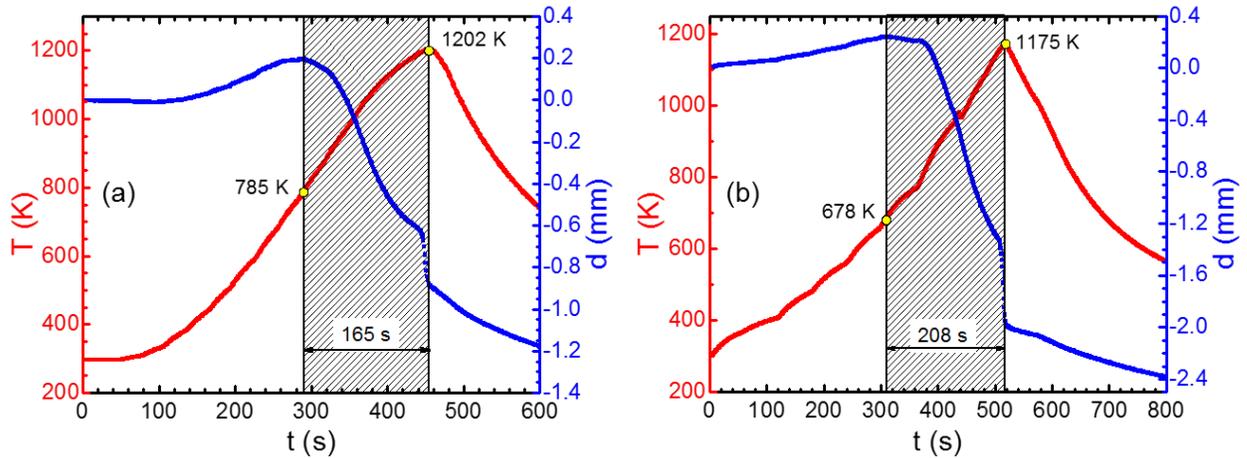


Figura 5.2. Evolución del desplazamiento en la dirección vertical $d(t)$ y la temperatura $T(t)$ durante el proceso de sinterizado por SPS a partir de cintas, para las aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ (a) y $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ (b). El área sombreada en los gráficos muestra el intervalo de tiempo en que ocurre el proceso de compactación por sinterizado de las muestras.

5.4 Caracterización estructural, microestructural, térmica y termomagnética

En las Figuras 5.3 y 5.4 se pueden observar las micrografías SEM tomadas para ambas muestras. Las Figuras 5.3(a) y (b) muestran las características microestructurales que presentan las cintas de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ en donde se puede ver claramente el contraste de tamaños de grano entre las superficies de contacto y no contacto con la rueda de cobre. Como es de esperar, los granos son de menor tamaño medio en la superficie de contacto. También se observa la sección transversal de las cintas precursoras de la aleación cuyo espesor es de $\sim 70 \mu\text{m}$ (Figura 5.3(c)). Esto concuerda con que estas cintas fueron sintetizadas a una baja velocidad de giro de la rueda [37]. Finalmente, en la Figura 5.3(d) se presenta la micrografía de la sección transversal del sinterizado SPS-cintas; en la misma se aprecia de manera tenue la interface entre cintas adyacentes, cuyo espesor es consistente con el espesor de las cintas (el corte fue hecho en dirección paralela a la dirección de aplicación del esfuerzo, paralelo también a la dirección de apilamiento de la cintas).

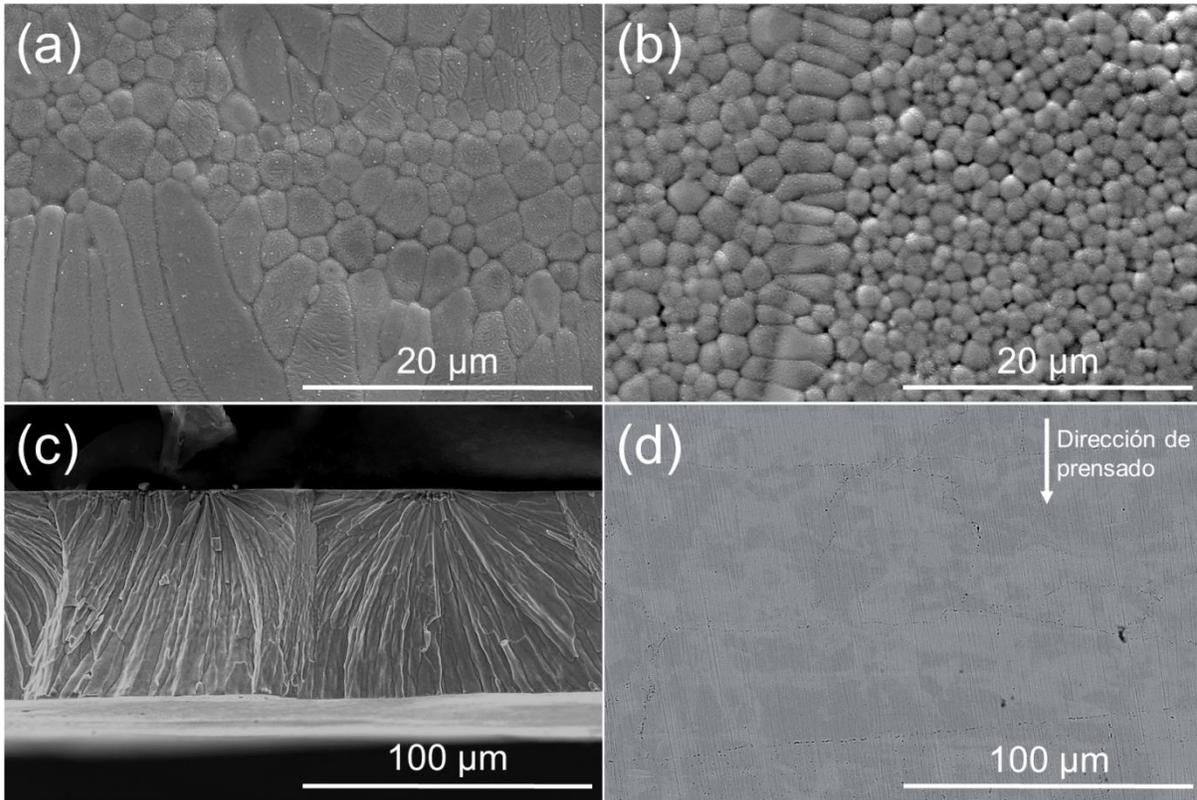


Figura 5.3. Micrografías SEM de las cintas precursoras de composición nominal $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ utilizadas para la sinterización por SPS y del sinterizado obtenido. (a), (b) y (c) corresponden a la superficie de no contacto, contacto y sección transversal, respectivamente, de las cintas mientras que en (d) se presenta una micrografía de la sección transversal paralela a la dirección de prensado para la muestra SPS-cintas recién sinterizada.

Por su parte, en la [Figura 5.4](#) se presentan las micrografías para las cintas precursoras de la aleación $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ y de la muestra sinterizada obtenida. En las micrografías [5.4\(a\)](#) y [\(b\)](#) se observa la diferencia de tamaño de grano en ambas caras de la cinta, cuyo tamaño medio es mayor en la superficie libre. En este caso, el espesor de las cintas precursoras es de aproximadamente $25\ \mu\text{m}$ (según muestra la [Figura 5.4\(c\)](#)), similar a lo reportado para $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ en [\[37\]](#). En las micrografías [5.3\(c\)](#) y [5.4\(c\)](#) se observa que los granos en las cintas de ambas aleaciones presentan tendencia a un crecimiento tipo columnar, en donde los granos están parcialmente orientados perpendicularmente a las superficies de las cintas (iniciando en la superficie de contacto con la rueda y finalizando en la superficie libre) debido al gradiente de temperatura en que ocurre su solidificación. Cabe mencionar que la microestructura columnar no está completamente definida

como en otros reportes [167]. Como se puede ver, la dirección de crecimiento de los granos no es completamente perpendicular a la superficie de las cintas sino que presenta cierta curvatura o ángulo. Finalmente, nótese que como resultado del proceso de sinterizado los granos de la aleación muestran un mayor tamaño medio, según se puede ver en la [Figura 5.4\(d\)](#) donde se presenta su microestructura. El calentamiento generado durante la sinterización y el esfuerzo aplicado, promovieron la difusión superficial y volumétrica de las partículas de la muestra dando lugar al crecimiento de granos. Dado que las cintas se trituraron hasta un tamaño pequeño antes de procesarlas por SPS la micrografía de la sección transversal no muestra, como en otros casos, la sección transversal de cintas apiladas con su superficie perpendicular a la dirección del prensado. Cabe mencionar que no se realizó la determinación de la granulometría a las cintas trituradas.

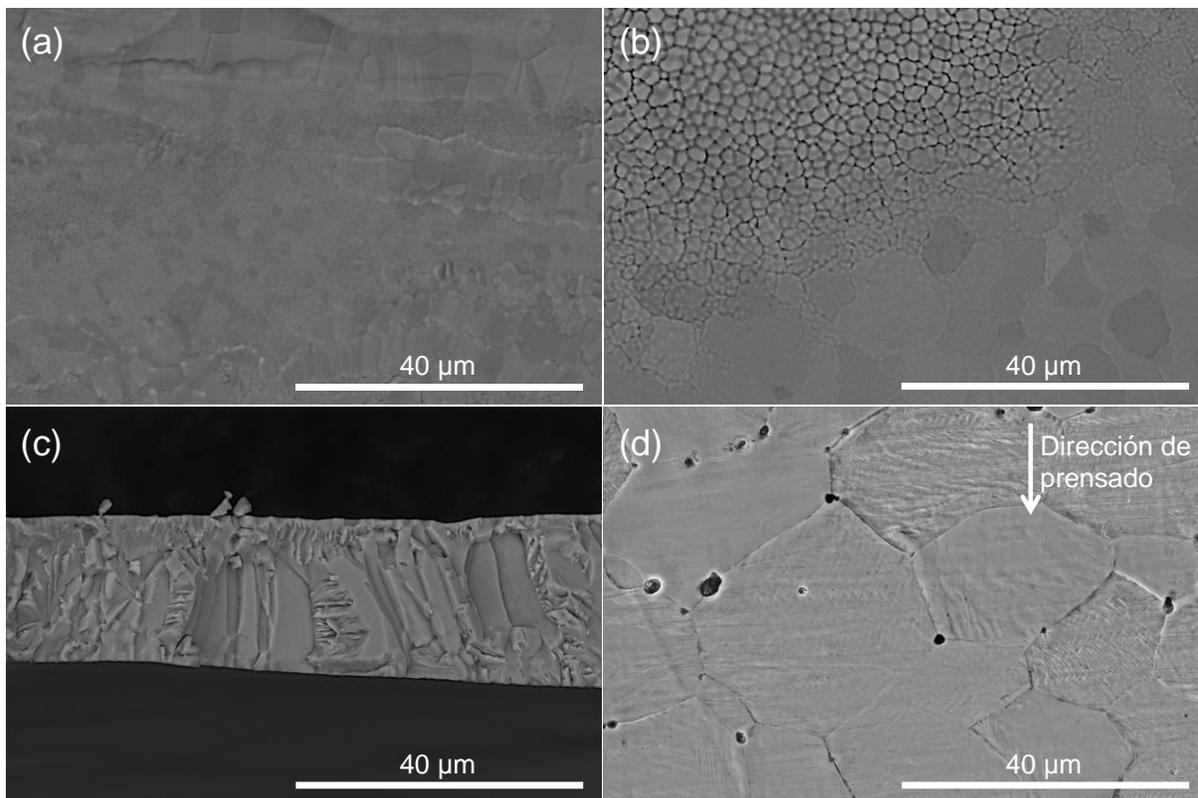


Figura 5.4. Micrografías SEM de las cintas recién solidificadas de composición nominal $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ utilizadas como precursor para la sinterización por SPS y del sinterizado obtenido. (a), (b) y (c) corresponden a la superficie de no contacto, contacto y sección transversal, respectivamente. La micrografía (d) presenta la sección transversal paralela a la dirección de prensado de la muestra SPS-cintas recién sinterizada.

En la [Figura 5.5](#) se presenta un espectro EDS característico para las cintas precursoras y consolidado SPS-cintas de ambas aleaciones donde se pueden identificar los elementos que las forman. La composición elemental promedio, estimada a partir de 15 análisis EDS tomados en la superficie de las cintas y la sección transversal de los consolidados, con una magnificación de 500X a pantalla completa, fue de: (a) $\text{Ni}_{51.5\pm 0.6}\text{Mn}_{36.5\pm 0.4}\text{In}_{11.9\pm 0.7}$ y $\text{Ni}_{50.6\pm 0.3}\text{Mn}_{36.3\pm 0.2}\text{In}_{13.1\pm 0.2}$ para las cintas precursoras y el sinterizado SPS-cintas de la aleación ternaria, y; (b) $\text{Ni}_{47.4\pm 0.2}\text{Cu}_{3.4\pm 0.2}\text{Mn}_{37.2\pm 0.2}\text{In}_{12.0\pm 0.1}$ y $\text{Ni}_{47.5\pm 0.2}\text{Cu}_{3.3\pm 0.2}\text{Mn}_{37.2\pm 0.2}\text{In}_{12.1\pm 0.1}$ para las cintas precursoras y sinterizado SPS-cintas AS de la aleación cuaternaria. Nótese que las composiciones determinadas, en promedio de un total de 15 análisis EDS por muestra, son cercanas a las esperadas (sí se considera un error de determinación de ± 3 at. %).

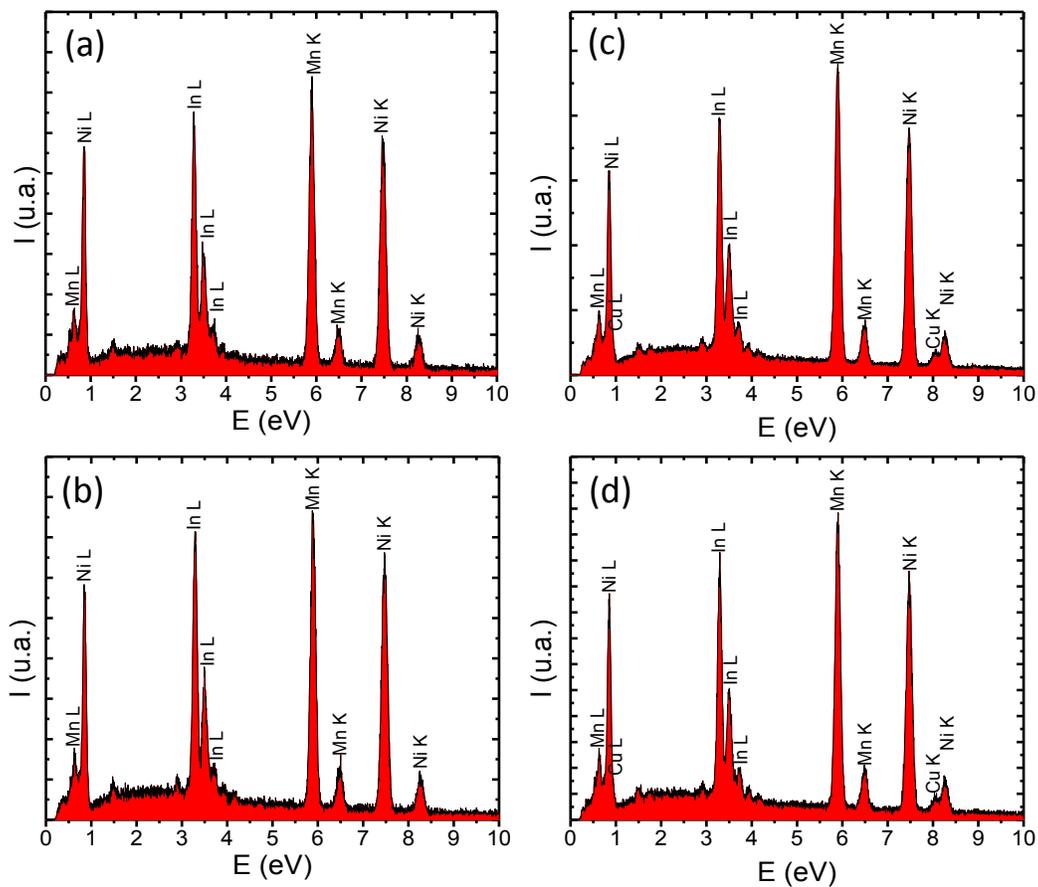


Figura 5.5. Espectros EDS característicos de las cintas precursoras y los consolidados SPS-cintas para las aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ y $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$. (a) y (b) cintas precursoras y consolidado SPS-cintas de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, respectivamente. (c) y (d) cintas precursoras y consolidado SPS-cintas de la aleación $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, respectivamente.

Los difractogramas tomados a temperatura ambiente (~ 295 K) para las cuatro muestras se presentan en las Figuras 5.6 y 5.7. El color de fuente en la indexación de los picos de difracción en los gráficos permite distinguir las que corresponden a las fases B2 y $L2_1$. Es importante notar que para las cintas precursoras de ambas aleaciones se tiene un bajo ordenamiento químico ya que la fase austenítica muestra una estructura B2 (grupo espacial $Pm\bar{3}m$) identificado a partir de la carta cristalográfica ICDD 01-077-7907. Se detecta también una pequeña cantidad de fase $L2_1$ (identificada a partir de la carta cristalográfica ICDD 04-013-5459). La mezcla de ambas fases la atribuimos al método de obtención de las cintas, temple rotatorio, que no permite un alto ordenamiento químico en estos materiales [37], [166].

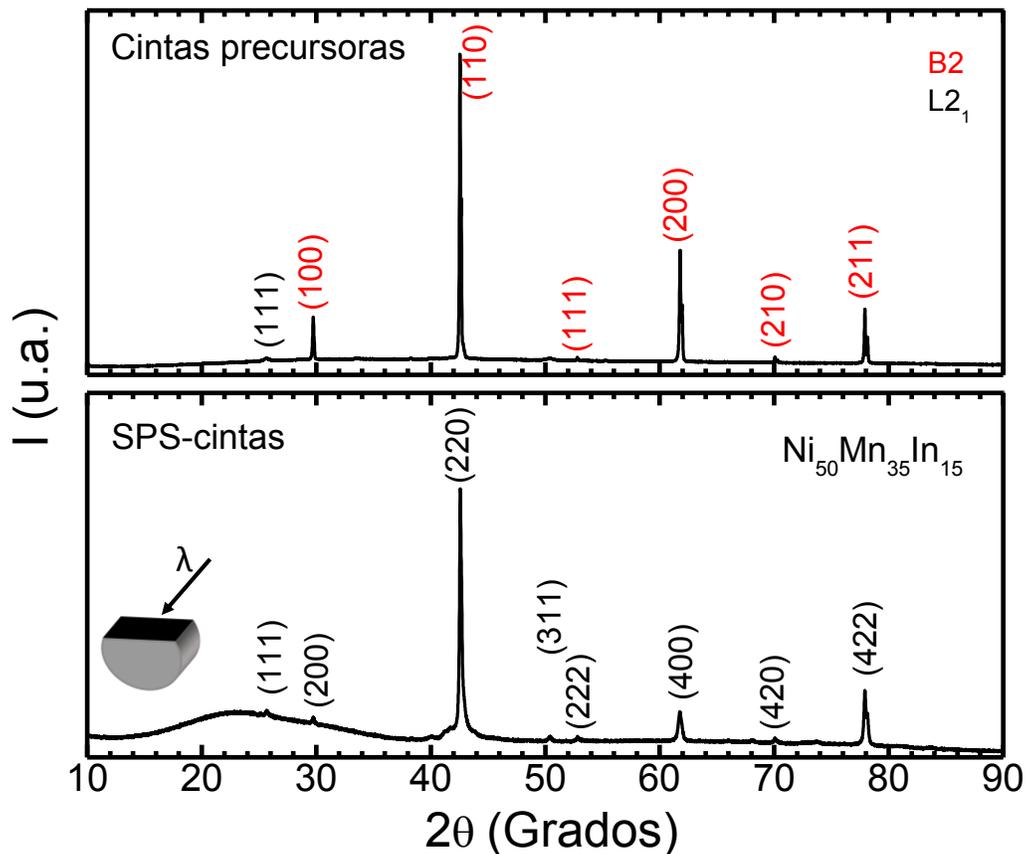


Figura 5.6. Difractogramas a temperatura ambiente de las cintas precursoras y el sinterizado SPS-cintas de la aleación $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$. Para las cintas el haz de rayos X se hizo incidir sobre la cara de no contacto con la rueda mientras que para el sinterizado SPS-cintas se hizo incidir sobre un corte paralelo a la dirección de prensado, es decir, sobre la sección transversal como indica el esquema.

Por su parte, los consolidados SPS-cintas mostraron un cambio significativo relacionado al orden cristalino ya que para ambas aleaciones se obtuvo que la fase austenita es $L2_1$. La modificación en el ordenamiento cristaloquímico se atribuye al tratamiento térmico que recibieron las muestras durante el proceso de SPS.

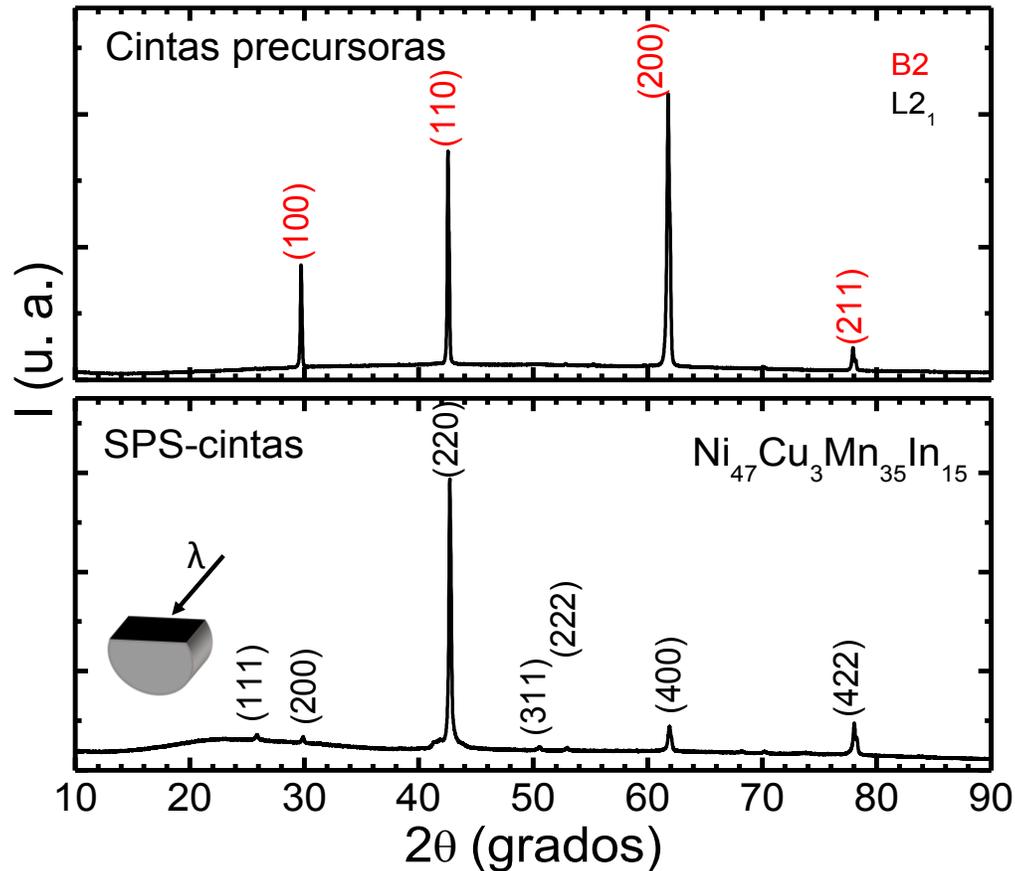


Figura 5.7. Difractogramas a temperatura ambiente de las cintas precursoras y el sinterizado SPS-cintas de la aleación $Ni_{47}Cu_3Mn_{35}In_{15}$. Para las cintas precursoras el haz de rayos X se hizo incidir sobre la cara de no contacto y para el sinterizado SPS-cintas sobre un corte paralelo a la dirección de prensado, es decir, sobre la sección transversal como indica el esquema.

De acuerdo a las curvas de calorimetría DSC ([Figura 5.8](#)) la aleación $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ presenta transformación martensítica en el intervalo de temperatura ambiente, mientras que las temperaturas de transición de la aleación $Ni_{47}Cu_3Mn_{35}In_{15}$ se desplazan a temperaturas menores. Los difractogramas denotan que ambas muestras están constituidas por fase austenita lo que es consistente con lo que revelan las curvas DSC. Por su parte, la reducción en la T_M para la aleación $Ni_{47}Cu_3Mn_{35}In_{15}$ es congruente con la tendencia de T_M con el aumento del

contenido de Cu previamente reportada [44]. Las temperaturas características de la TM directa e inversa se determinaron por extrapolación a partir de los picos en las curvas DSC; sus valores se dan en la [Tabla 5.1](#). Los escalones que se observan alrededor de 310 K para el SPS-cintas de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ y alrededor de 305 K para el SPS-cintas de $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ corresponden con la T_C^A en ambas aleaciones.

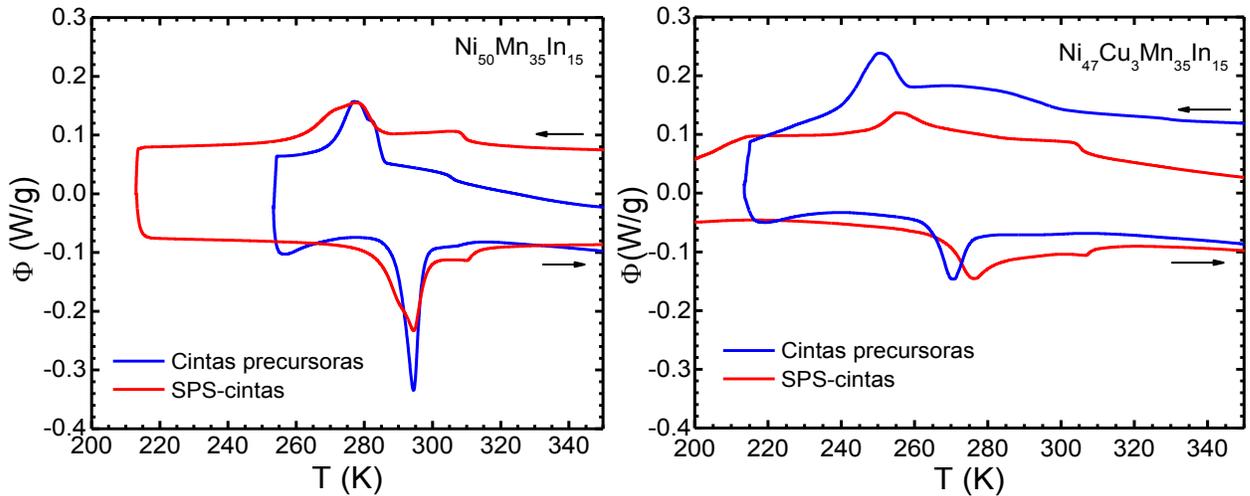


Figura 5.8. Curvas DSC de las aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ (a) y $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ (b).

La dependencia de la magnetización respecto a la temperatura $M(T)$ para valores de campo $\mu_0 H = 5$ mT y 2 T se midió siguiendo los protocolos denominados en inglés como “Zero-Field-Cooled” (ZFC) y “Field-Cooled” (FC) con una rampa de ± 1.5 Kmin⁻¹. El protocolo de medición seguido fue descrito en el capítulo 3. En la [Figura 5.9](#) se presentan las curvas $M(T)$ a 5 mT para cada una de las muestras de las dos aleaciones. Las mismas denotan una mayor diferencia en los saltos de magnetización a bajo campo para las transiciones de primer y segundo orden en la aleación cuaternaria. Cuando el $\mu_0 H$ se incrementa a 2 T se presenta un ligero desplazamiento de la transición magneto-estructural hacia menor temperatura ([Figura 5.10](#)) y la transición ocurre de manera gradual. Como puede verse, las transiciones magneto-estructurales ocurren de FM-MST a FM-AST durante el calentamiento y son seguidas por la transición FM-PM de la austenita que ocurre al valor de T_C^A que se da en la [Tabla 5.1](#). Para ambas aleaciones el ordenamiento en la austenita desde B2 a L2₁ también provoca un aumento en la T_C^A , efecto que

ha sido también observado para la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ [37]. Además, se puede destacar el comportamiento atípico de las cintas $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ que presentan una elevada magnetización a bajo campo alcanzándose valores en torno a los $40 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$, efecto que desaparece después del proceso de sinterizado y ordenamiento L2_1 .

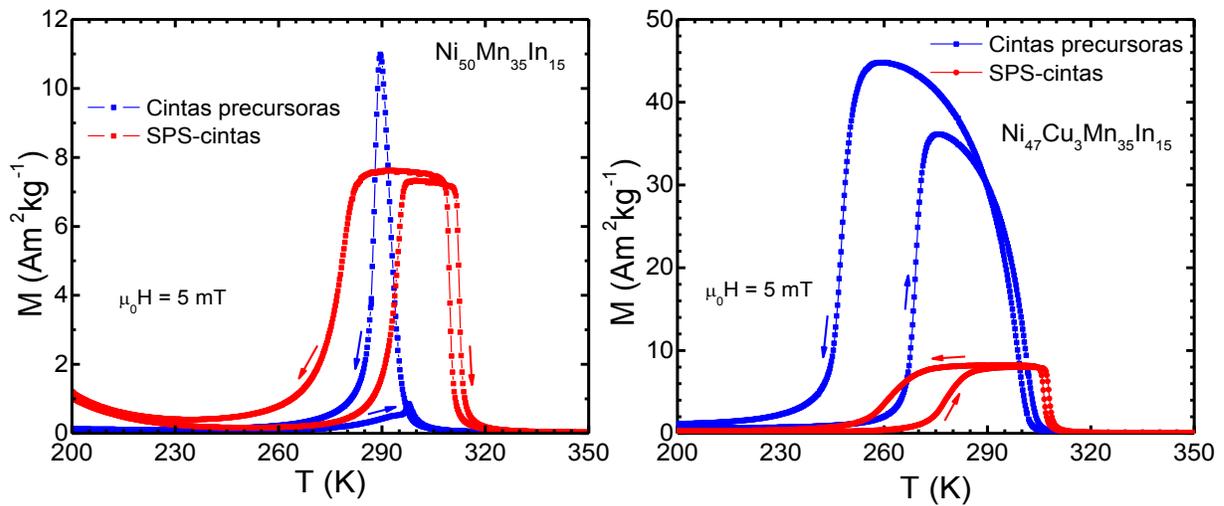


Figura 5.9. Curvas $M(T)$ medidas en régimen ZFC-FC aplicando un campo magnético de 5 mT: (a) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$; (b) $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$.

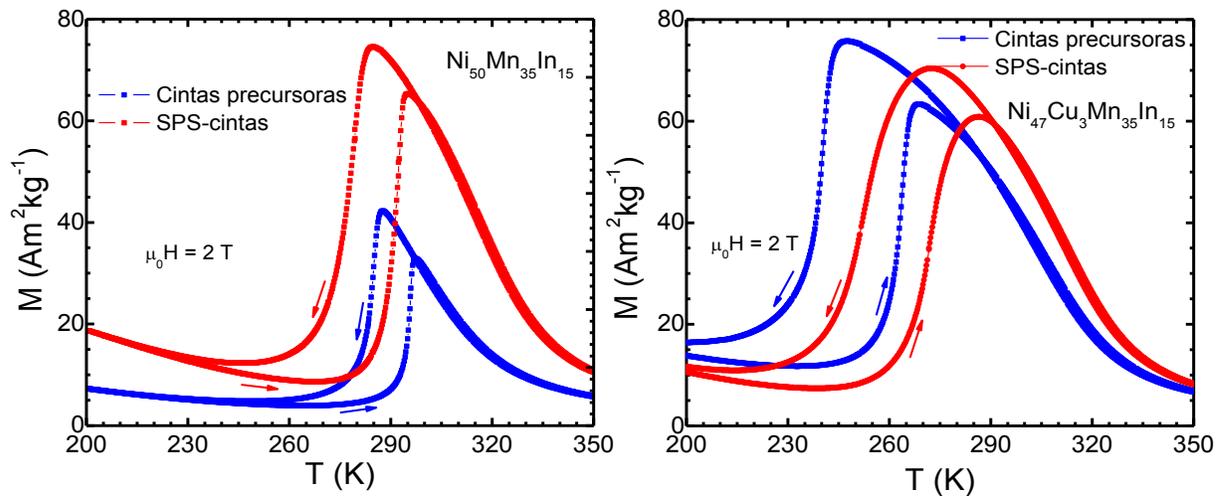


Figura 5.10. Curvas $M(T)$ medidas en régimen ZFC-FC aplicando un campo magnético de 2 T: (a) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$; (b) $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$.

Tabla 5.1. Temperaturas de inicio y fin de la transformación austenítica y martensítica, histéresis térmica (ΔT_{hys}), temperatura de Curie de la fase austenita (T_C^A) y cambio de entropía magnética máxima ($|\Delta S_M|^{\text{max}}$) a 2 T para las cintas precursoras y los sinterizados por SPS-cintas recién sinterizados de las aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ y $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$.

Muestra	Método	M_S (K)	M_f (K)	A_S (K)	A_f (K)	ΔT_{hys} (K)	T_C^A (K)	$ \Delta S_M ^{\text{max}}$	
								(2T) ($\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$)	
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$	Cintas	DSC	286	269	288	298	12	305	
	precursoras	$M(T)^{5\text{mT}}$	289	282	296	298	9	298	14.3
	SPS-cintas	DSC	284	261	283	299	15	311	
		$M(T)^{5\text{mT}}$	282	269	288	296	14	300	13.7
$\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$	Cintas	DSC	258	239	261	277	19	-	
	precursoras	$M(T)^{5\text{mT}}$	254	244	266	273	19	298	11.4
	SPS-cintas	DSC	265	247	266	282	17	-	
		$M(T)^{5\text{mT}}$	273	253	271	286	13	308	7.2

5.5 Propiedades magnetocalóricas

Para las cintas precursoras y las muestras SPS-cintas de las aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ y $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ también se evaluó el EMC determinándose las curvas $\Delta S_M(T)$ ligadas a la transformación magneto-estructural acoplada entre una MST-FM con estructura cristalina monoclinica u ortorrómbica hacia una AST-FM con estructura cubica B2 o L2₁. En la [Figura 5.11](#) se presentan los conjuntos de curvas $M(\mu_0 H)$ medidas hasta 2 T, para las cintas precursoras y los sinterizados SPS-cintas de ambas aleaciones en el intervalo de temperatura en que ocurre la transformación MST→AST.

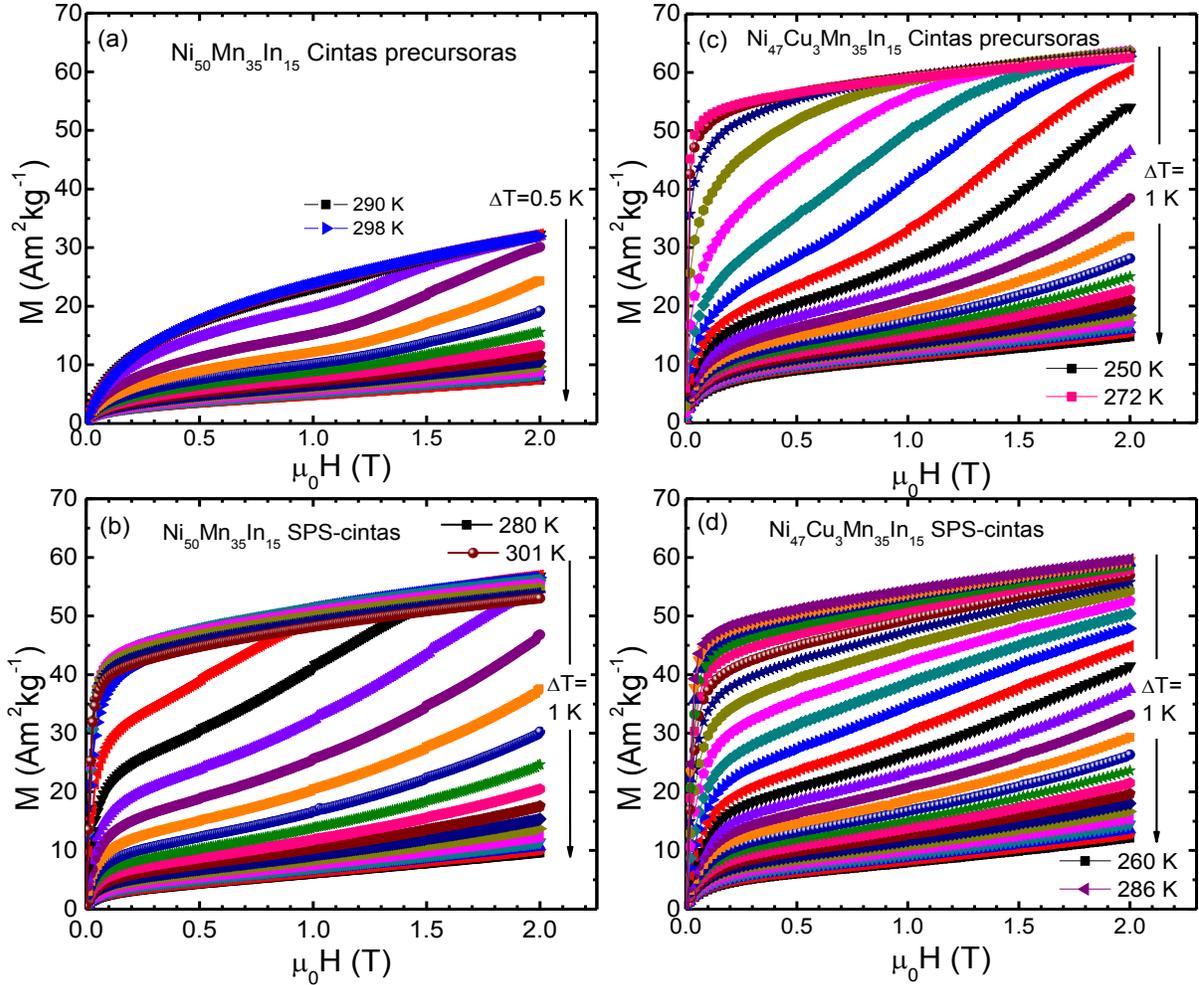


Figura 5.11. Curvas $M(\mu_0 H)$ medidas en el intervalo de temperatura de la transición MST \rightarrow AST hasta un campo magnético de 2 T para las cintas precursoras y la muestra SPS-cintas de las aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ [(a) y (b)] y $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ [(c) y (d)].

Cada curva $M(\mu_0 H)$ se midió empleando el protocolo térmico “*back-and-forward* (BnF)” [45], que en este caso fue como sigue: en un inicio la muestra se enfrió hasta una temperatura seleccionada en la región martensítica (200 K), para ser calentada hasta la primera temperatura de medición T_1 . Se mide la isoterma $M(\mu_0 H)$ para $T = T_1$ aplicando un campo magnético creciente de 0 hasta $\mu_0 H^{\max}$ (2 T). Posteriormente, se calienta la muestra hasta una temperatura en que la AST es paramagnética (350 K) y el campo magnético es removido (esto es, se reduce a cero), la muestra es enfriada a campo cero nuevamente hasta una temperatura de 200 K, para volver a calentarse hasta la siguiente temperatura de medición $T_2 = T_1 + \Delta T$. Este ciclo se repite hasta medir la última isoterma. El ΔT utilizado en las

mediciones de las muestras ternaria y cuaternaria fue de 1.0 y 0.5 K, de acuerdo al ancho en temperatura de la transición.

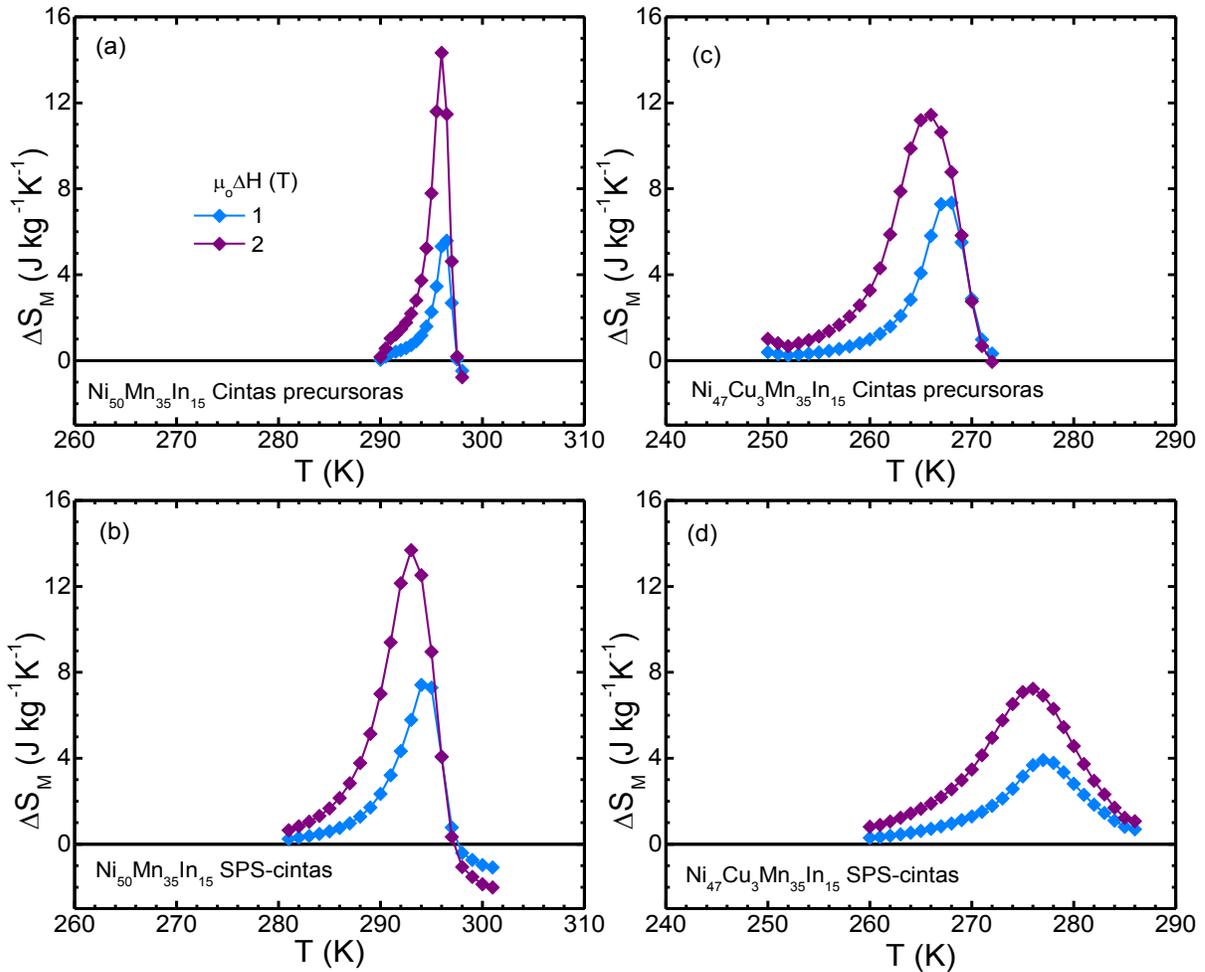


Figura 5.12. Curvas $\Delta S_M(T)$ medidas en el intervalo de temperatura de la transición MST \rightarrow AST ($0.5 T \leq \mu_0\Delta H \leq 2.0 T$) para las cintas precursoras y la muestra SPS-cintas de las aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ [(a) y (b)] y $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ [(c) y (d)].

Las curvas $\Delta S_M(T)$ obtenidas por integración numérica usando la relación de Maxwell se presentan en la [Figura 5.12](#). Para la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ el valor $|\Delta S_M|^{\text{max}}$ para las cintas precursoras y las muestras SPS-cintas se encuentran alrededor de 296 y 293 K, respectivamente. Por su parte, para las cintas precursoras y el sinterizado SPS-cintas de la aleación $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ el valor máximo de entropía se localiza alrededor de 266 y 276 K, respectivamente. La diferencia entre los intervalos de temperatura, entre la aleación ternaria y la cuaternaria, en donde se localizan los valores pico de las curvas $\Delta S_M(T)$ se debe

al efecto del Cu, el cual desplaza la transición magneto-estructural a menor temperatura lo que concuerda con la tendencia previamente reportada [44]. La entropía total asociada a la transición martensítica tiene una componente negativa de origen vibracional y otra positiva de origen magnético [168]. Mientras que la primera se considera constante y definida sólo por el sistema de aleaciones, la componente magnética en aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma es de mayor relevancia cuando la temperatura de transformación está por debajo de T_C^A , y decae rápidamente si la transición ocurre arriba de T_C^A [168], logrando llegar a inhibir la transformación martensítica [169]. En el sistema Ni-Mn-In la distancia relativa en temperatura entre la transición magneto-estructural y la magnética de la austenita está estrechamente relacionada con la magnitud del cambio de entropía magnética máxima que se puede conseguir ($|\Delta S_M|^{max}$) [168], [170]. A su vez, esta última depende tanto de la sensibilidad de las temperaturas de la transformación martensítica con el campo magnético ($dT_M/\mu_0 dH$) como de la diferencia de magnetización de saturación entre las fases. La cercanía entre ambas transiciones, estructural y magnética, en las cintas de $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ explica la baja sensibilidad que se tiene de -1.1 KT^{-1} . Sin embargo, $\Delta T_M/\mu_0 \Delta H$ aumenta a 1.6 KT^{-1} (en valor absoluto) con el ordenamiento de la austenita para la muestra SPS-cintas $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$, debido a que la T_C^A se desplaza $\sim 4 \text{ K}$. Este factor explica que el intervalo de temperatura que muestra la curva $\Delta S_M(T)$ sea estrecho para las cintas y más amplio para el sinterizado. Por otro lado, la magnitud del $|\Delta S_M|^{max}$ de 14.3 y $13.7 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ para cintas precursoras y la muestra SPS-cintas, respectivamente, no sufre cambios significativos entre ambas muestras. Esto se debe a que se tiene un mayor cambio de magnetización cuando ocurre la transición entre las fases martensita y austenita para la muestra del SPS-cintas de $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ (Figura 5.10(a)) lo que compensa el ensanchamiento en el intervalo de temperatura donde ocurre la transición. Ambos factores son variables de interés en la evaluación del EMC, siendo favorable el resultado para el sinterizado en términos de lo que se desea para las curvas $\Delta S_M(T)$.

En lo que respecta a la aleación $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, la sensibilidad de las temperaturas de transformación con el campo magnético aplicado es de -2.9 y -2.5 KT^{-1} para las cintas precursoras y el sinterizado SPS-cintas, respectivamente. Esta diferencia se debe a dos factores que, desde nuestro punto de vista, están relacionados con el proceso de sinterizado, a saber:

- i) el desplazamiento de 16 K en la temperatura de transformación martensítica (TM) de la muestra SPS-cintas mientras que la T_C^A sólo se desplaza 10 K. Esto significa que la distancia relativa entre las transiciones austenítica y magnética se acortó para la muestra SPS-cintas ya que pasa de 25 K (que tenían las cintas) a 22 K;
- ii) el ensanchamiento del intervalo de temperatura en el que ocurre la transformación austenítica que aumenta desde 7 K en las cintas, hasta 15 K para el sinterizado.

Para esta aleación, el proceso de sinterizado resulta en la obtención de un intervalo de temperatura de la curva $\Delta S_M(T)$ más amplio debido a que la inducción de fase se produce durante dicho intervalo. El decremento en $|\Delta S_M|^{\text{max}}$ de ~ 37 % en el sinterizado (7.2 $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$) respecto al de las cintas (11.4 $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$) se explica porque la diferencia en la magnetización entre las fases austenita y martensita es similar para ambas muestras, (como muestra la [Figura 5.10](#)), solo que el intervalo de temperatura en que ocurre la transición es más amplio.

En general, se puede decir que las diferencias en las temperaturas de transformación martensítica y las curvas $\Delta S_M(T)$ entre las cintas y los sinterizados se pueden atribuir al reordenamiento cristalino derivado del tratamiento térmico que el material recibe durante el proceso de SPS [\[120\]](#).

5.6 Conclusiones del capítulo

El estudio realizado sobre la consolidación por SPS de las aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ y $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ nos permitió llegar a las siguientes conclusiones:

1. Usando la técnica de SPS, se fabricaron piezas de elevada densidad ($96-99$ %) a partir de cintas de las aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ y $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$. Para la primera, la microestructura del consolidado está formada por el denso

apilamiento de las cintas cuyas superficies tienden a orientarse perpendicularmente a la dirección del prensado. Por su parte, para la aleación cuaternaria se obtuvo una microestructura policristalina donde destaca el crecimiento en el tamaño de los granos respecto al observado para las cintas precursoras.

2. El tiempo y la temperatura de sinterizado son considerablemente menores si se compara con la sinterización convencional. Para este estudio se obtuvo una diferencia de ~ 100 K en la temperatura de inicio de sinterización entre ambas aleaciones. Esto se atribuye al tamaño de partícula resultante de su preparación, donde las cintas trituradas necesitaron más tiempo para concluir el proceso de sinterizado.
3. El proceso de SPS no modificó de manera significativa las temperaturas de transformación martensítica.
4. Para la aleación $\text{Ni}_{47}\text{Cu}_3\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, la sinterización por SPS redujo en un 37 % el valor $|\Delta S_M|^{\text{max}}$ a 2 T con respecto al de las cintas precursoras. Aunque el cambio de magnetización es similar entre ambas muestras, en la muestra SPS-cintas la transición estructural ocurre en un intervalo de temperatura más amplio reduciendo así $|\Delta S_M|^{\text{max}}$. Sin embargo, para las cintas de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ el valor $|\Delta S_M|^{\text{max}}$ a 2 T no resultó afectado permaneciendo alrededor de los $14 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ después del sinterizado. En este caso una transición estructural más abrupta después de la sinterización compensó la diferencia de magnetización con respecto a las cintas.

CONCLUSIONES GENERALES

De la caracterización y comparación metódicas entre las propiedades estructurales, microestructurales, térmicas, magnéticas y magnetocalóricas relacionadas con la transformación martensítica de las aleaciones tipo Heusler estudiadas se llegó a las siguientes conclusiones generales:

1. Mediante la técnica de sinterización por chispa y plasma (SPS), fue posible fabricar piezas consolidadas con elevada densidad (96-99 %), de aleaciones magnetocalóricas tipo Heusler de los sistemas Ni-Mn-X (X = Sn, In) y Ni-Fe-Ga. Dado que para nuestra investigación se seleccionaron aleaciones representativas en estos sistemas, consideramos que los resultados obtenidos son extensibles a otras composiciones y sistemas de aleaciones tipo Heusler.
2. La utilización de cintas como material precursor para consolidar aleaciones por SPS resulta ventajosa dado su homogeneidad química, carácter monofásico y ordenamiento estructural, aunado a que potencialmente sus características microestructurales, dimensionales y físicas pueden ser también transferidas al sinterizado. En tal sentido, es importante destacar que, como regla, para consolidar aleaciones por esta técnica se utiliza como precursor polvos de aleaciones en bulto. Hasta donde se tiene conocimiento, no hay otros artículos publicados en donde se hayan fabricado las aleaciones que fueron sintetizadas a partir de cintas obtenidas por enfriamiento ultrarrápido.
3. Para los sistemas estudiados no se observó una diferencia significativa en las temperaturas características de la transformación martensítica entre la aleación precursora y el sinterizado. Las diferencias observadas en la transición magnetoestructural se explican mayormente por la modificación del orden cristalquímico debido al calentamiento inherente al proceso de sinterización. En realidad, este produce resultados análogos a los de un tratamiento térmico convencional que para las aleaciones estudiadas induce, por ejemplo, el

ordenamiento estructural de la austenita de una estructura cúbica tipo B2 a L2₁.

4. El análisis microestructural en los consolidados obtenidos por SPS indica que la morfología y dimensiones características del material precursor prevalecen en el sinterizado fabricado, lo que se explica por los tiempos tan cortos de tratamiento térmico característicos de este proceso de consolidación que limitan la difusión atómica en estado sólido y el crecimiento cristalino. Esto es, si se parte de un material granulado (polvos) o de cintas, la microestructura del consolidado SPS que se obtiene reproduce, como regla, sus características morfológicas y dimensionales. En el caso de las cintas su geometría favorece que éstas queden apiladas con su plano perpendicular a la dirección del prensado.
5. Para las aleaciones estudiadas, nuestros resultados indican que la técnica de SPS es viable para la fabricación de piezas sólidas compactas, partiendo de cintas o polvos, lo que permitiría su utilización en dispositivos de refrigeración magnética.
6. El análisis estructural en nuestras aleaciones permitió identificar que el ordenamiento de la fase cúbica austenita desde la estructura cúbica tipo B2 a la L2₁, resultado similar al que se obtiene después de un tratamiento térmico convencional. Esto explica la variación de la diferencia de magnetización entre las fases martensita y austenita (ΔM), así como en su dependencia con la temperatura $M(T)$, y conduce, como regla, tanto a una transformación magnetoestructural de fase más abrupta, como a la modificación ligera de las temperaturas de la transformación martensítica y su dependencia con el campo magnético ($\Delta T_M/\mu_0\Delta H$). Estos cambios modifican semiancho en temperatura ΔT_{FWHM} y el valor máximo $|\Delta S_M|^{\max}$ de las curvas $\Delta S_M(T)$.

7. El presente trabajo sienta las bases para estudios posteriores sobre la síntesis de aleaciones magnetocalóricas tipo Heusler en los que se profundice sobre la reproducción de las propiedades del precursor en forma de cinta obtenido por solidificación ultrarrápida en el sinterizado, con miras a optimizar sus propiedades de cara a las aplicaciones.

REFERENCIAS

- [1] A. Planes, L. Mañosa, and M. Acet, "Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, p. 233201, 2009.
- [2] A. Smith, C. R. H. Bahl, R. Bjork, K. Engelbrecht, K. K. Nielsen, and N. Pryds, "Materials challenges for high performance magnetocaloric refrigeration devices," *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, no. 11, pp. 1288–1318, 2012.
- [3] V. Franco, J. S. Blázquez, J. J. Ipus, J. Y. Law, L. M. Moreno-Ramírez, and A. Conde, "Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 93, pp. 112–232, 2018.
- [4] A. M. Tishin and Y. I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and its Applications*, 1st ed. UK: IOP Publishing, 2003.
- [5] K. G. Sandeman, "Magnetocaloric materials: The search for new systems," *Scr. Mater.*, vol. 67, no. 6, pp. 566–571, 2012.
- [6] L. Mañosa and A. Planes, "Materials with Giant Mechanocaloric Effects: Cooling by Strength," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 1603607, pp. 1–25, 2017.
- [7] R. Kainuma, K. Ito, W. Ito, R. Y. Umetsu, T. Kanomata, and K. Ishida, "NiMn-based metamagnetic shape memory alloys," *Mater. Sci. Forum*, vol. 635, pp. 23–31, 2010.
- [8] E. Defay, S. Crossley, S. Kar-Narayan, X. Moya, and N. D. Mathur, "The electrocaloric efficiency of ceramic and polymer films," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 24, pp. 3337–3342, 2013.
- [9] E. Bonnot, R. Romero, L. Mañosa, E. Vives, and A. Planes, "Elastocaloric effect associated with the martensitic transition in shape-memory alloys," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 125901, 2008.
- [10] J. Cui, Y. Wu, J. Muehlbauer, Y. Hwang, R. Radermacher, S. Fackler, M. Wuttig and I. Takeuchi, "Demonstration of high efficiency elastocaloric cooling with large ΔT using NiTi wires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 7, pp. 27–31, 2012.
- [11] L. Mañosa, S. Jarque-Farnos, E. Vives, and A. Planes, "Large temperature span and giant refrigerant capacity in elastocaloric Cu-Zn-Al shape memory alloys," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, p. 211904, 2013.
- [12] R.R. Wu1, L.F. Bao, F.X. Hu, H. Wu, Q.Z. Huang, J. Wang, X.L. Dong, G.N. Li, J.R. Sun, F.R. Shen, T.Y. Zhao, X.Q. Zheng, L.C. Wang, Y. Liu, W.L. Zuo, Y.Y. Zhao, M. Zhang, X.C. Wang, C.Q. Jin, G.H. Rao, X.F. Han and B.G. Shen, "Giant barocaloric effect in hexagonal Ni₂In-type Mn-Co-Ge-In compounds around room temperature," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. February, pp. 1–11, 2015.
- [13] A. Waske, M. E. Gruner, T. Gottschall, and O. Gutfleisch, "Magnetocaloric materials for refrigeration near room temperature," *MRS Bull.*, vol. 43, no. 4, pp. 269–273, 2018.
- [14] C. Mayer, A. Dubrez, M. Pierronnet, and P. Vikner, "Towards the large scale production of (La_{1-z}Ce_z)(Fe_{1-x-y}Mn_ySi_x)₁₃H_n products for room temperature refrigeration," *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.*, vol. 11, no. 5–

- 6, pp. 1059–1063, 2014.
- [15] A. Barcza, H. A. Vieyra, and M. Katter, “Industrial Development of La-Fe-Si-Based- Magnetocaloric Alloys,” in *Danish Days on Caloric Materials and Devices*, 2017.
- [16] A. T. Saito, T. Kobayashi, and H. Tsuji, “Magnetocaloric effect of new spherical magnetic refrigerant particles of $\text{La}(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Si}_y)_{13}$ compounds,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 310, no. 2, pp. 2808–2810, Mar. 2007.
- [17] T. Lei, K. Engelbrecht, K. K. Nielsen, and C. T. Veje, “Study of geometries of active magnetic regenerators for room temperature magnetocaloric refrigeration,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 111, pp. 1232–1243, 2017.
- [18] J. D. Moore *et al.*, “Selective laser melting of $\text{La}(\text{Fe,Co,Si})_{13}$ geometries for magnetic refrigeration,” *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 4, p. 43907, 2013.
- [19] J. Tušek, K. Engelbrecht, R. Millán-Solsona, L. Mañosa, E. Vives, L.P. Mikkelsen and N. Pryds, “The Elastocaloric Effect: A Way to Cool Efficiently,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, p. 1500361, 2015.
- [20] R. M. German, *Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles*, 1st ed. Waltham, MA, USA: Elsevier Inc., 2014.
- [21] Springer Nature Switzerland AG, *Spark Plasma Sintering of Materials*. Cham, Switzerland: Springer, 2019.
- [22] M. Tokita, “Mechanism of Spark Plasma Sintering,” in *Ceramics*, 2011, pp. 605–608.
- [23] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Rathel and M. Herrmann, “Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: Mechanisms, materials, and technology developments,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 16, no. 7, pp. 830–849, 2014.
- [24] T. Hungria, J. Galy, and A. Castro, “Spark plasma sintering as a useful technique to the nanostructuring of piezo-ferroelectric materials,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 11, no. 8, pp. 615–631, 2009.
- [25] M. Omori, “Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS),” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 287, no. 2, pp. 183–188, Aug. 2000.
- [26] P. Álvarez-Alonso, C. O. Aguilar-Ortiz, J. P. Camarillo, D. Salazar, H. Flores-Zúñiga, and V. A. Chernenko, “Adiabatic magnetocaloric effect in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ ribbons,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, p. 212402, 2016.
- [27] A. Quintana-Nedelcos, J. L. S. Llamazares, D. Ríos-Jara, A. G. Lara-Rodríguez, and T. García-Fernández, “Effect of quenching rate on the average grain size and martensitic transformation temperature in rapidly solidified polycrystalline $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ alloy ribbons,” *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 210, no. 10, pp. 2159–2165, 2013.
- [28] V. Recarte, J.I. Pérez-Landazábal, V. Sánchez-Alarcos, and J. A. Rodríguez-Velamazán, “Dependence of the martensitic transformation and magnetic transition on the atomic order in Ni–Mn–In metamagnetic shape memory alloys,” *Acta Mater.*, vol. 60, pp. 1937–1945, 2012.
- [29] K. H. J. Buschow and F. R. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. New York: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [30] M. Reis, “The magnetocaloric effect.” [Online]. Available: <http://magnetocaloric.web.ua.pt/mce.html>. [Accedido el 13 de marzo de

- 2022].
- [31] K. A. Gschneidner, Y. Mudryk, and V. K. Pecharsky, "On the nature of the magnetocaloric effect of the first-order magnetostructural transition," *Scr. Mater.*, vol. 67, no. 6, pp. 572–577, 2012.
 - [32] K. A. Gschneidner and V. K. Pecharsky, "Magnetocaloric Materials," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, no. 1, pp. 387–429, 2000.
 - [33] P. Shamba, "Tuning phase transitions and magnetocaloric properties of novel materials for magnetic refrigeration," Tesis doctoral, Institute for Superconducting and Electronic Materials, University of Wollongong, 2012.
 - [34] M. E. Wood and W. H. Potter, "General analysis of magnetic refrigeration and its optimization using a new concept: maximization of refrigerant capacity," *Cryogenics (Guildf.)*, vol. 25, no. 12, pp. 667–683, 1985.
 - [35] A. Quintana Naldecos, "Transformación martensítica y efecto magnetocalórico en aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ y MnCoGeB_x obtenidas por enfriamiento rápido," Tesis doctoral, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., 2014.
 - [36] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., "Giant Magnetic Effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 23, pp. 4494–4497, 1997.
 - [37] C. O. Aguilar-Ortiz, J.P. Camarillo-García, J. Vergara, P. Álvarez-Alonso, D. Salazar, V.A. Chernenko and H. Flores-Zúñiga, "Effect of solidification rate on martensitic transformation behavior and adiabatic magnetocaloric effect of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ ribbons," *J. Alloys Compd.*, vol. 748, pp. 464–472, 2018.
 - [38] Springer Series in Materials Science, *Novel Functional Magnetic Materials*. San Sebastian: Springer, 2016.
 - [39] M. Yue, H. G. Zhang, D. M. Liu, and J. X. Zhang, "MnFe(PGe) compounds: Preparation, structural evolution, and magnetocaloric effects," *Chinese Phys. B*, vol. 24, p. 017505, 2015.
 - [40] X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, T. Krenke, M. Acet, and E. F. Wassermann, "Martensitic transition and magnetic properties in Ni-Mn-X alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 438–440, no. SPEC. ISS., pp. 911–915, Nov. 2006.
 - [41] V. Basso, C. P. Sasso, K. P. Skokov, O. Gutfleisch, and V. V. Khovaylo, "Hysteresis and magnetocaloric effect at the magnetostructural phase transition of Ni-Mn-Ga and Ni-Mn-Co-Sn Heusler alloys," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 85, p. 014430, 2012.
 - [42] S. Y. Dan'kov, A. M. Tishin, V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner, "Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium," *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 6, pp. 3478–3490, 1998.
 - [43] H. Wada and Y. Tanabe, "Giant magnetocaloric effect of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 20, pp. 3302–3304, 2001.
 - [44] J. P. Camarillo, E. Stern-Taulats, L. Mañosa, H. Flores-Zúñiga, D. Ríos-Jara, and A. Planes, "Expanding the magnetocaloric operation range in Ni-Mn-In Heusler alloys by Cu-doping," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 49, p. 125006, 2016.
 - [45] A. Quintana-Nedelcos, J.L. Sánchez Llamazares, C.F. Sánchez-Valdés, P. Álvarez Alonso, P. Gorria, P. Shamba and N.A. Morley, "On the correct estimation of the magnetic entropy change across the magneto-structural transition from the Maxwell relation: Study of MnCoGeB_x alloy ribbons," *J.*

- Alloys Compd.*, vol. 694, pp. 1189–1195, 2017.
- [46] F. Cugini and M. Solzi, “On the direct measurement of the adiabatic temperature change of magnetocaloric materials,” *J. Appl. Phys.*, vol. 127, no. 12, p. 123901, 2020.
- [47] J. W. Christian, *The theory of transformations in metals and alloys*, Third edit. PERGAMON, 2002.
- [48] J. W. Christian, G. B. Olson, and M. Cohen, “Classification of Displacive Transformations: What is a Martensitic Transformation?,” *Le J. Phys. IV*, vol. 5, no. C8, pp. C8-3-C8-10, 1995.
- [49] D. Porter and K. Easterling, “Phase transformations in metals and alloys,” *Chapman Hall*, p. 439, 1992.
- [50] A. Umantsev, “Continuum methods in the kinetic theory of phase transformations,” PTM'94, Solid-to-Solid Phase Transformations, 1994, pp. 31-37, 1994.
- [51] P. O. Castillo-Villa, “Influencia del Contenido de Hierro en la aleación Ferromagnética con Memoria de Forma de tipo Ni-Fe-Ga,” Tesis de maestría, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, 2007.
- [52] M. J. Bibby and J. G. Parr, “The Martensitic Transformation in Pure Iron,” *Journal of the Iron and Steel Institute*, vol. 202, pp. 100-104, 1964.
- [53] F. Hernández, “Estudio de propiedades térmicas y magnéticas en aleaciones Ni-Fe-Ga-X (X = Al , Sn),” Tesis de maestría, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, 2015.
- [54] J. M. Barandiarán, J. Gutiérrez, P. Lázpita, V.A. Chernenko, C. Seguí, J. Pons, E. Cesari, K. Oikawad and T. Kanomata, “Martensitic transformation in Ni-Fe-Ga alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 478, pp. 125–129, 2008.
- [55] “Placa de martensita.” [Online]. Available: https://www.researchgate.net/figure/Fig-4-Relieve-superficial-generado-por-una-placa-de-martensita-a-Esquema-de-la-deformacion_281461854_fig2. [Accedido el 16 de marzo de 2022].
- [56] J. P. R. Camarillo García, “Estudio de los efectos magnetocalórico y elastocalórico en aleaciones Heusler ferromagnéticas de los sistemas Ni-Mn-In-X (X= Cu, Cr y Ga),” Tesis doctoral, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., 2016.
- [57] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, and S. L. Town, “Magnetic order and phase transformation in Ni₂MnGa,” *Philos. Mag. Part B*, no. July 2013, pp. 295–310, 1984.
- [58] A. Planes, L. Mañosa, and M. Acet, “Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, pp. 233201, 2009.
- [59] S. B. Roy, “First order magneto-structural phase transition and associated multi-functional properties in magnetic solids,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, p. 183201, 2013.
- [60] F. Hu, B. Shen, and J. Sun, “Magnetic entropy change in Ni_{51.5}Mn_{22.7}Ga_{25.8} alloy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 23, p. 3460, 2000.
- [61] T. Fukuda, H. Maeda, M. Yasui, and T. Kakeshita, “Influence of magnetocrystalline anisotropy on martensitic transformation under magnetic field of single-crystalline Ni₂MnGa,” *Scr. Mater.*, no. 60, pp. 261–263, 2009.

- [62] J. Marcos, A. Planes, and L. Mañosa, "Magnetic field induced entropy change and magnetoelasticity in Ni-Mn-Ga alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 224413, 2002.
- [63] J. Marcos, L. Mañosa, and A. Planes, "Multiscale origin of the magnetocaloric effect in Ni-Mn-Ga shape-memory alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 94401, 2003.
- [64] L. Pareti, M. Solzi, F. Albertini, and A. Paoluzi, "Giant entropy change at the co-occurrence of structural and magnetic transitions in the Ni_{2.19}Mn_{0.81}Ga Heusler alloy," *Eur. Phys. J. B*, vol. 32, no. 3, pp. 303–307, 2003.
- [65] T. Krenke *et al.*, "Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys," *Nat. Mater.*, vol. 4, no. 6, pp. 450–454, Jun. 2005.
- [66] X. Zhou, H. Kunkel, G. Williams, S. Zhang, and X. Desheng, "Phase transitions and the magnetocaloric effect in Mn rich Ni–Mn–Ga Heusler alloys," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 305, no. 2, pp. 372–376, Oct. 2006.
- [67] V. K. Sharma, M. K. Chattopadhyay, R. Kumar, T. Ganguli, P. Tiwari, and S. B. Roy, "Magnetocaloric effect in Heusler alloys Ni₅₀Mn₃₄In₁₆ and Ni₅₀Mn₃₄Sn₁₆," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, p. 496207, 2007.
- [68] S. Dwevedi and B. Tiwari, "Martensitic transformations and magnetocaloric effect in Sn-doped NiMnIn shape memory alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 540, pp. 16–20, 2012.
- [69] S. Singh, S. Esakki Muthu, A. Senyshyn, P. Rajput, E. Suard, S. Arumugam and S. R. Barman, "Inverse magnetocaloric effect in Mn₂NiGa and Mn_{1.75}Ni_{1.25}Ga magnetic shape memory alloys," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 5, p. 51905, 2014.
- [70] F. Hu, B. Shen, J. Sun, and G. Wu, "Large magnetic entropy change in a Heusler alloy Ni_{52.6}Mn_{23.1}Ga_{24.3} single crystal," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 64, p. 132412, 2001.
- [71] X. Zhou, W. Li, H. P. Kunkel, and G. Williams, "Influence of the nature of the magnetic phase transition on the associated magnetocaloric effect in the Ni-Mn-Ga system," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 293, pp. 854–862, 2005.
- [72] M. Khan, S. Stadler, J. Craig, J. Mitchell, and N. Ali, "The overlap of first and second order phase transitions and related magnetic entropy changes in Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga Heusler alloys," *INTERMAG 2006 - IEEE Int. Magn. Conf.*, vol. 42, no. 10, pp. 3108–3110, 2006.
- [73] U. Devarajan, M Kannan, R Thiyagarajan, M Manivel Raja, N V Rama Rao, S. Singh, D Venkateshwarlu, V Ganesan, M Ohashi and S Arumugam, "Coupled magnetostructural transition in Ni-Mn-V-Ga Heusler alloys and its effect on the magnetocaloric and transport properties," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 6, p. 65001, 2016.
- [74] S. G. Min, Y. D. Zhang, L. Malkinski, S. C. Yu, K. W. Lee, and Y. C. Kim, "Magnetic entropy change of V substituted Ni-Mn-Ga Heusler alloy," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, p. 07A929, 2009.
- [75] I. Babita, S. I. Patil, and S. Ram, "First order structural transformation and inverse magnetocaloric effect in melt-spun Ni-Mn-Sn ribbons," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 43, p. 205002, 2010.
- [76] H. C. Xuan, Y. Q. Zhang, H. Li, P. D. Han, D. H. Wang, and Y. W. Du, "Enhancement of the martensitic transformation and magnetocaloric effect of

- Ni-Mn-V-Sn ribbons by annealing treatment,” *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 212, no. 9, pp. 1954–1960, 2015.
- [77] D. T. Huu, N. H. Yen, P. T. Thanh, N. T. Mai, T. D. Thanh, T. L. Phan, S. C. Yu and N. H. Dan, “Magnetic, magnetocaloric and critical properties of $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ rapidly quenched ribbons,” *J. Alloys Compd.*, vol. 622, pp. 535–540, 2015.
- [78] G. R. Raji, B. Uthaman, S. Thomas, K. G. Suresh, and M. Raama Varma, “Magnetocaloric properties, exchange bias, and critical behavior of Ge substituted $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ Heusler alloys,” *J. Appl. Phys.*, vol. 117, p. 103908, 2015.
- [79] P. A. Bhoje, K. R. Priolkar, and A. K. Nigam, “Room temperature magnetocaloric effect in Ni-Mn-In,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, p. 242503, 2007.
- [80] X. Zhang, M. Qian, R. Su, and L. Geng, “Giant room-temperature inverse and conventional magnetocaloric effects in Ni-Mn-In alloys,” *Mater. Lett.*, vol. 163, pp. 274–276, 2016.
- [81] V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, C. Gómez-Polo, E. Cesari and J. Dutkiewicz, “Magnetocaloric effect in Ni-Fe-Ga shape memory alloys,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, p. 132503, 2006.
- [82] H. J. Yu, H. Fu, Z. M. Zeng, J. X. Sun, Z. G. Wang, W. L. Zhou and X. T. Zua, “Phase transformations and magnetocaloric effect in NiFeGa ferromagnetic shape memory alloy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 477, pp. 732–735, 2009.
- [83] N. Saheb, Z. Iqbal, A. Khalil, A. S. Hakeem, N. Al Aqeeli, T. Laoui, A. Al-Qutub and R. Kirchner, “Spark plasma sintering of metals and metal matrix nanocomposites: A review,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012. 2012.
- [84] M. Suarez, A. Fernández, J.L. Menéndez, R. Torrecillas, H. U. Kessel, J. Hennicke, R. Kirchner and T. Kessel, “Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials,” *INTECH*, pp. 319-342, 2013.
- [85] K. Ito, W. Ito, R.Y. Umetsu, S. Tajima, H. Kawaura, R. Kainuma and K. Ishida, “Metamagnetic shape memory effect in polycrystalline NiCoMnSn alloy fabricated by spark plasma sintering,” *Scr. Mater.*, vol. 61, no. 5, pp. 504–507, 2009.
- [86] B. Tian, D. Ren, Y. Tong, F. Chen, and L. Li, “Microstructure , Phase Transformation and Mechanical Property of Ni-Co-Mn-In Alloy Prepared by Spark Plasma Sintering,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 815, pp. 222–226, 2015.
- [87] Y. Feng, H. Chen, F. Xiao, X. Bian, and P. Wang, “Improvement of mechanical property and large shape recovery of sintered $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.4}\text{Co}_5$ alloy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 765, pp. 264–270, 2018.
- [88] H. Imam, H. G. Zhang, J. Chen, M. Yue, Q. M. Lu, D. T. Zhang and W. Q. Liu, “Powdering and SPS sintering effect on the magnetocaloric properties of MnNiSi-based compounds,” *AIP Adv.*, vol. 9, p. 035205, 2019.
- [89] Y. Kuang, Z. Ai, B. Yang, X. Hao, Z. Li, H. Yan, Y. Zhang, C. Esling, X. Zhao and L. Zuo, “Simultaneously achieved good mechanical properties and large magnetocaloric effect in spark plasma sintered Ni-Mn-In alloys,” *Intermetallics*, vol. 124, no. 106868, pp. 1–7, 2020.
- [90] J. Bai, D. Liu, J. Gu, X. Jiang, X. Liang, Y. Zhang, C. Esling, X. Zhao, and L.

- Zuo *et al.*, “Excellent mechanical properties and large magnetocaloric effect of spark plasma sintered Ni-Mn-In-Co alloy,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 74, pp. 46–51, 2021.
- [91] M. Yue, J. Zhang, H. Zeng, H. Chen, and X. B. Liu, “Magnetocaloric effect in Gd₅Si₂Ge₂/Gd composite materials,” *J. Appl. Phys.*, vol. 99, p. 08Q104, 2006.
- [92] H. Zeng, C. Kuang, J. Zhang, and M. Yue, “Magnetocaloric effect in bulk nanocrystalline Gd metals by spark plasma sintering,” *Nanosci. Methods*, vol. 1, no. 1, pp. 16–24, 2012.
- [93] M. Yue, M. F. Xu, H. G. Zhang, D. T. Zhang, D. M. Liu, and Z. Altounian, “Structural and Magnetocaloric Properties of MnFeP_{1-x}Si_x Compounds Prepared by Spark Plasma Sintering,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 51, no. 11, pp. 2504804, 2015.
- [94] S. Hirt, F. Yuan, Y. Mozharivskyy, and H. Hillebrecht, “AlFe_{2-x}Co_xB₂(x = 0-0.30): T_C Tuning through Co Substitution for a Promising Magnetocaloric Material Realized by Spark Plasma Sintering,” *Inorg. Chem.*, vol. 55, no. 19, pp. 9677–9684, 2016.
- [95] W. B. Fan, Y. H. Hou, X. J. Ge, Y. L. Huang, J. M. Luo, and Z. C. Zhong, “Microstructure and improved magnetocaloric properties: LaFeSi/LaAl magnets prepared by spark plasma sintering technique,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 51, p. 115003, 2018.
- [96] R. Knight, R. W. Smith, and D. Apelian, “Application of plasma arc melting technology to processing of reactive metals,” vol. 36, no. 1, pp. 221–252, Jan. 2013.
- [97] J. E. Chamorro Guacapiña, “Estudio e implementación de técnicas en la operación de un horno de arco eléctrico para disminuir el consumo energético,” Tesis de maestría, Escuela Politécnica Nacional, 2019.
- [98] A. M. Malmoria, M. Pagnola, and M. Barone, “Estudio Magnético de Cintas de FeSiB Obtenidas mediante Melt Spinning,” *13 Congreso Interanacional en ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales*, 2013.
- [99] F.G. Chen, Y.G. Wang, X.F. Miao, H.Hong and K. Bi, “Nanocrystalline Fe₈₃P₁₆Cu₁ soft magnetic alloy produced by crystallization of its amorphous precursor,” *J. Alloys Compd.*, vol. 549, pp. 26–29, 2013.
- [100] H. Jones, “A perspective on the development of rapid solidification and nonequilibrium processing and its future,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 306, pp. 11–19, 2001.
- [101] R. Santamarta, J. Font, J. Muntasell, F. Masdeu, J. Pons, E. Cesari, and J. Dutkiewicz, “Effect of ageing on the martensitic transformation of Ni-Fe-Ga alloys,” *Scr. Mater.*, vol. 54, no. 6, pp. 1105–1109, 2006.
- [102] Y. Huajun, X. Yingmao, and S. Hong, “Influences of composition and annealing on the martensitic transformation in Ni-Fe-Ga alloys,” *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.*, vol. 27, no. 6, pp. 1038–1041, 2012.
- [103] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction, 2nd edition*, Second Edi. Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1978.
- [104] A. M. Aliev, A. B. Batdalov, I. K. Kamilov, V. V. Koledov, V. G. Shavrov, V. D. Buchelnikov, J. García, V. M. Prida and B. Hernando, “Magnetocaloric effect in ribbon samples of Heusler alloys Ni-Mn-M (M=In,Sn),” *Appl. Phys. Lett.*,

- vol. 97, p. 212505, 2010.
- [105] Y. Regaieg, F. Ayadi, J. Monnier, S. Reguer, M. Koubaa, A. Cheikhrouhou, S. Nowak, L. Sicard and S. Ammar-Merah, "Magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ produced by reactive spark plasma sintering and by conventional ceramic route," *Mater. Res. Express*, vol. 1, pp. 046105, 2015.
- [106] D. L. Schlagel, W. M. Yuhasz, K. W. Dennis, R. W. McCallum, and T. A. Lograsso, "Temperature dependence of the field-induced phase transformation in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$," *Scr. Mater.*, vol. 59, no. 10, pp. 1083–1086, 2008.
- [107] Y. B. Yang, X. B. Ma, X. G. Chen, J. Z. Wei, R. Wu, J. Z. Han, H. L. Du, C. S. Wang, S. Q. Liu, Y. C. Yang, Y. Zhang and J. B. Yang, "Structure and exchange bias of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ ribbons," *J. Appl. Phys.*, vol. 111, p. 07A916, 2012.
- [108] J. D. Santos, T. Sanchez, P. Alvarez, M. L. Sanchez, J. L. Sánchez Llamazares and B. Hernando, "Microstructure and magnetic properties of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ Heusler alloy ribbons," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 7, pp. 2006–2009, 2008.
- [109] T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, and A. Planes, "Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-Sn alloys," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 72, p. 014412, 2005.
- [110] Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, and K. Oikawa, "Magnetic and martensitic transformations of NiMnX ($X=\text{In, Sn, Sb}$) ferromagnetic shape memory alloys," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 19, pp. 4358–4360, 2004.
- [111] P.J. Brown, A.P. Gandy, K. Ishida, R. Kainuma, T. Kanomata, K.-U. Neumann, K. Oikawa, B. Ouladdiaf, and K.R.A. Ziebeck, "The magnetic and structural properties of the magnetic shape memory compound $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.44}\text{Sn}_{0.56}$," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 18, no. 7, pp. 2249–2259, 2006.
- [112] H. Zheng, W. Wang, S. Xue, Q. Zhai, J. Frenzel, and Z. Luo, "Composition-dependent crystal structure and martensitic transformation in Heusler Ni-Mn-Sn alloys," *Acta Mater.*, vol. 61, no. 12, pp. 4648–4656, 2013.
- [113] S. Esakki Muthu, N. V. Rama Rao, M. Manivel Raja, D. M. Raj Kumar, D. Mohan Radheep, and S. Arumugam, "Influence of Ni/Mn concentration on the structural, magnetic and magnetocaloric properties in $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{37+x}\text{Sn}_{13}$ Heusler alloys," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 43, p. 425002, 2010.
- [114] B. Hernando, J.L. Sánchez Llamazares, J.D. Santos, M.L. Sánchez, L.I. Escoda, J.J. Suñol, R. Varga, C. García, J. González, "Grain oriented NiMnSn and NiMnIn Heusler alloys ribbons produced by melt spinning: Martensitic transformation and magnetic properties," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, no. 7, pp. 763–768, 2009.
- [115] X. H. Tian, J. H. Sui, X. Zhang, X. H. Zheng, and W. Cai, "Grain size effect on martensitic transformation, mechanical and magnetic properties of Ni-Mn-Ga alloy fabricated by spark plasma sintering," *J. Alloys Compd.*, vol. 514, pp. 210–213, 2012.
- [116] R. Vishnoi and D. Kaur, "Size dependence of martensite transformation temperature in nanostructured Ni-Mn-Sn ferromagnetic shape memory alloy

- thin films,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 23, pp. 3773–3782, 2010.
- [117] R. Ahamed, R. Ghomashchi, Z. Xie, and L. Chen, “Powder Metallurgy Synthesis of Heusler Alloys : Effects of Process Parameters,” *Materials*, vol. 12, p. 1596, 2019.
- [118] K. Ito, W. Ito, R. Y. Umetsu, I. Karaman, K. Ishida, and R. Kainuma, “Mechanical and shape memory properties of $\text{Ni}_{43}\text{Co}_7\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ alloy compacts fabricated by pressureless sintering,” *Scr. Mater.*, vol. 63, no. 12, pp. 1236–1239, 2010.
- [119] W. Maziarz, A. Wojcik, R. Chulist, M. J. Szczerba, M. Kowalczyk, P. Czaja, E. Cesari, and J. Dutkiewicz, “The evolution of microstructure and magneto-structural properties of heat treated Ni-Mn-Sn-In heusler alloys sintered by vacuum hot pressing,” *Arch. Metall. Mater.*, vol. 64, no. 2, pp. 727–732, 2019.
- [120] Z. R. Zhao, T. Jing, G. F. Wang, B. Y. Yang, and X. F. Zhang, “Influences of Sintering Temperature on the Microstructure and Magnetocaloric Effect of $\text{Mn}_{1.15}\text{Fe}_{0.85}\text{P}_{0.65}\text{Si}_{0.13}\text{Ge}_{0.2}\text{B}_{0.02}$ Prepared by Spark Plasma Sintering,” *2018 IEEE Int. Magn. Conf.*, pp. 1–5, 2018.
- [121] J. D. Navarro-García, J. L. Sánchez Llamazares, and J. P. Camarillo-Garcia, “Synthesis of highly dense spark plasma sintered magnetocaloric Ni-Mn-Sn alloys from melt-spun ribbons,” *Mater. Lett.*, vol. 295, p. 129857, 2021.
- [122] J. D. N. García, “Efecto elastocalórico en una aleación Ni-Fe-Ga-Mn anisotrópica elaborada por sinterizado por descarga de plasma (SPS),” Tesis de maestría, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C, 2018.
- [123] L. Mañosa and A. Planes, “Materials with Giant Mechanocaloric Effects: Cooling by Strength,” *Adv. Mater.*, vol. 29, p. 1603607, 2017.
- [124] K. Oikawa, T. Omori, Y. Sutou, H. Morito, R. Kainuma, and K. Ishida, “Phase Equilibria and Phase Transition of the Ni–Fe–Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloy System,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 38, pp. 767–776, 2007.
- [125] T. Omori, N. Kamiya, Y. Sutou, K. Oikawa, R. Kainuma, and K. Ishida, “Phase transformations in Ni-Ga-Fe ferromagnetic shape memory alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 378, pp. 403–408, 2004.
- [126] J. Q. Li, Z. H. Liu, H. C. Yu, M. Zhang, Y. Q. Zhou, and G. H. Wu, “Martensitic transition and structural modulations in the Heusler alloy Ni_2FeGa ,” *Solid State Commun.*, vol. 126, pp. 323–327, 2003.
- [127] C. Jiang, Y. Muhammad, L. Deng, W. Wu, and H. Xu, “Composition dependence on the martensitic structures of the Mn-rich NiMnGa alloys,” *Acta Mater.*, vol. 52, pp. 2779–2785, 2004.
- [128] Y. Xu, B. Lu, W. Sun, A. Yan, and J. Liu, “Large and reversible elastocaloric effect in dual-phase $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ superelastic alloys,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, p. 201903, 2015.
- [129] H. J. Yu, X. T. Zu, H. Fu, X. Y. Zhang, and Z. G. Wang, “Effect of annealing and heating/cooling rate on the transformation temperatures of NiFeGa alloy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 470, pp. 237–240, 2009.
- [130] Y. Li, C. Jiang, T. Liang, Y. Ma, and H. Xu, “Martensitic transformation and magnetization of Ni-Fe-Ga ferromagnetic shape memory alloys,” *Scr. Mater.*, vol. 48, pp. 1255–1258, 2003.

- [131] F. Alvarado-Hernández, D. E. Soto-Parra, R. Ochoa-Gamboa, P. O. Castillo-Villa, H. Flores-Zúñiga, and D. Ríos-Jara, "Thermal and structural study of Ni-Fe-Ga ferromagnetic shape memory alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 462, no. 1–2, pp. 442–445, 2008.
- [132] R. F. Hamilton, H. Sehitoglu, C. Efstathiou, and H. J. Maier, "Inter-martensitic transitions in Ni-Fe-Ga single crystals," *Acta Mater.*, vol. 55, no. 14, pp. 4867–4876, 2007.
- [133] N. Ozdemir, I. Karaman, N. A. Mara, Y. I. Chumlyakov, and H. E. Karaca, "Size effects in the superelastic response of Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₇ shape memory alloy pillars with a two stage martensitic transformation," *Acta Mater.*, vol. 60, no. 16, pp. 5670–5685, 2012.
- [134] J. E. Ulibarri, "Propiedades magnetoelásticas de aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma," Tesis de grado, Universidad del País Vasco, 2013.
- [135] R. Ducher, R. Kainuma, and K. Ishida, "Phase equilibria in the Ni-Fe-Ga alloy system," *J. Alloys Compd.*, vol. 463, no. 1–2, pp. 213–219, 2008.
- [136] D. Pal and K. Mandal, "Magnetocaloric effect and magnetoresistance of Ni-Fe-Ga alloys," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 43, p. 455002, 2010.
- [137] H. X. Yan Li, C. Jiang, T. Liang, and Y. Ma, "Martensitic transformation and magnetization of Ni–Fe–Ga ferromagnetic shape memory alloys," *Scr. Mater.*, vol. 48, no. 9, pp. 1255–1258, 2003.
- [138] S. K. Sarkar, A. Biswas, P.D. Babu, S.D. Kaushik, A. Srivastava, V. Siruguri, and M. Krishnan, "Effect of partial substitution of Fe by Mn in Ni₅₅Fe₁₉Ga₂₆ on its microstructure and magnetic properties," *J. Alloys Compd.*, vol. 586, pp. 515–523, 2014.
- [139] J. Liu, N. Scheerbaum, D. Hinz, and O. Gutfleisch, "A high-temperature coupling of martensitic and magnetic transformations and magnetic entropy change in Ni-Fe-Ga-Co alloys," *Scr. Mater.*, vol. 59, no. 10, pp. 1063–1066, 2008.
- [140] Y. Q. Huo and J. G. Li, "Influence of Al addition on martensitic transformation and magnetic properties of Ni-Fe-Ga ferromagnetic shape memory alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 485, no. 1–2, pp. 300–303, 2009.
- [141] R. F. Hamilton, H. Sehitoglu, C. Efstathiou, and H. J. Maier, "Mechanical response of NiFeGa alloys containing second-phase particles," *Scr. Mater.*, vol. 57, no. 6, pp. 497–499, 2007.
- [142] S. Kustov, M. Corró, and E. Cesari, "Stress-induced magnetization in polycrystalline Ni-Fe-Ga ferromagnetic shape memory alloy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, p. 141907, 2007.
- [143] J. I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, C. Gómez-Polo, C. Seguí, E. Cesari, and J. Dutkiewicz, "Magnetic behavior in Ni-Fe-Ga martensitic phase," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 481–482, pp. 318–321, 2008.
- [144] Z.H. Liu, H. Liu, X.X. Zhang, M. Zhang, X.F. Dai, H.N. Hu, J.L. Chen, and G.H. Wu, "Martensitic transformation and magnetic properties of Heusler alloy Ni-Fe-Ga ribbon," *Phys. Lett. A*, vol. 329, pp. 214–220, 2004.
- [145] X. H. Tian, J. H. Sui, X. Zhang, X. Feng, and W. Cai, "Martensitic transformation, mechanical property and magnetic-field-induced strain of Ni-Mn-Ga alloy fabricated by spark plasma sintering," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 10, pp. 4081–4083, 2011.

- [146] N. M. Bruno, "The magnetocaloric and elastocaloric effects in magnetic shape memory alloys," Tesis doctoral, Texas A&M University, 2015.
- [147] "ICDD 04-014-5690," in *International Centre for Diffraction Data*, 2015, pp. 2–3.
- [148] J. D. Navarro-García, J. P. Camarillo-García, F. Alvarado-Hernández, J. L. Sánchez Llamazares, and H. Flores-Zúñiga, "Elastocaloric and magnetocaloric effects through the martensitic transformation in bulk $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Mn}_7\text{Ga}_{27}$ alloys produced by arc-melting and spark plasma sintering," *Metals*, vol. 12, p. 273, 2022.
- [149] Y. Sutou, N. Kamiya, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, and K. Oikawa, "Stress-strain characteristics in Ni-Ga-Fe ferromagnetic shape memory alloys," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 8, pp. 1275–1277, 2004.
- [150] J.-P. Camarillo, H. Flores-Zúñiga, and D. Ríos-Jara, "Large and reversible elastocaloric effect near room temperature in a Ga-doped Ni–Mn–In metamagnetic shape-memory alloy," *Funct. Mater. Lett.*, vol. 10, p. 1740007, 2017.
- [151] T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, and A. Planes, "Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-In alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 17, p. 174413, 2006.
- [152] T. Kanomata, T. Yasuda, S. Sasaki, H. Nishihara, R. Kainuma, W. Ito, K. Oikawa, K. Ishida, K. U. Neumann, and K.R.A. Ziebeck, "Magnetic properties on shape memory alloys $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x}$," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, no. 7, pp. 773–776, Apr. 2009.
- [153] S. Kaufmann, U. K. Rößler, O. Heczko, M. Wuttig, J. Buschbeck, L. Schultz, and S. Fähler, "Adaptive modulations of martensites," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, no. 14, pp. 1–4, 2010.
- [154] S Kaufmann, R Niemann, T Thersleff, U K Rößler, O Heczko, J Buschbeck, B Holzappel, L Schultz and S Fähler, "Modulated martensite: Why it forms and why it deforms easily," *New J. Phys.*, vol. 13, p. 053029, 2011.
- [155] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, E. Suard and B. Ouladdiaf, "Magnetic superelasticity and inverse magnetocaloric effect in Ni-Mn-In," *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 104414, 2007.
- [156] A. Planes, L. Mañosa, X. Moya, T. Krenke, M. Acet, and E. F. Wassermann, "Magnetocaloric effect in Heusler shape-memory alloys," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 310, no. 2, pp. 2767–2769, Mar. 2007.
- [157] V. K. Sharma, M. K. Chattopadhyay, and S. B. Roy, "Large inverse magnetocaloric effect in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 7, pp. 1869–1873, 2007.
- [158] E. Stern-Taulats, P. O. Castillo-Villa, Lluís Mañosa, C. Frontera, S. Pramanick, S. Majumdar, and A. Planes, "Magnetocaloric effect in the low hysteresis Ni-Mn-In metamagnetic shape-memory Heusler alloy," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, p. 173907, 2014.
- [159] A. Díaz-García, L. M. Moreno-Ramírez, J. Y. Law, F. Albertini, S. Frabbrici, and V. Franco, "Characterization of thermal hysteresis in magnetocaloric NiMnIn Heusler alloys by Temperature First Order Reversal Curves (TFORC)," *J. Alloys Compd.*, vol. 867, p. 159184, Jun. 2021.
- [160] M. K. Chattopadhyay, V. K. Sharma, A. Chouhan, P. Arora, and S. B. Roy,

- “Combined effect of hydrostatic pressure and magnetic field on the martensitic transition in the $\text{Ni}_{49}\text{CuMn}_{34}\text{In}_{16}$ alloy,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 84, p. 064417, 2011.
- [161] X. Tang, Y. Feng, H. Wang, and P. Wang, “Enhanced elastocaloric effect and cycle stability in B and Cu co-doping Ni-Mn-In polycrystals,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 114, p. 033901, 2019.
- [162] X. M. Huang, Y. Zhao, H. L. Yan, N. Jia, S. Tang, J. Bai, B. Yang, Z. Li, Y. Zhang, C. Esling, X. Zhao, and L. Zuo, “A multielement alloying strategy to improve elastocaloric and mechanical properties in Ni–Mn-based alloys via copper and boron,” *Scr. Mater.*, vol. 185, pp. 94–99, 2020.
- [163] V. K. Sharma, M. K. Chattopadhyay, A. Khandelwal, and S. B. Roy, “Martensitic transition near room temperature and the temperature- and magnetic-field-induced multifunctional properties of $\text{Ni}_{49}\text{CuMn}_{34}\text{In}_{16}$ alloy,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 82, no. 17, pp. 1–4, 2010.
- [164] I. Dincer, E. Yüzüak, and Y. Elerman, “The effect of the substitution of Cu for Ni on magnetoresistance and magnetocaloric properties of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 3, pp. 794–799, 2011.
- [165] M. Kaya, S. Yildirim, E. Yüzüak, I. Dincer, R. Ellialtioglu, and Y. Elerman, “The effect of the substitution of Cu for Mn on magnetic and magnetocaloric properties of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 368, pp. 191–197, 2014.
- [166] J. Liu, X. Fei, Y. Gong, and F. Xu, “Phase transition and magnetocaloric properties of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35-x}\text{In}_{15}\text{Cu}_x$ bulk alloys and ribbons,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 51, no. 11, pp. 18–21, 2015.
- [167] J. L. Sánchez Llamazares, B. Hernando, C. García, J. González, L. Escoda, and J. J. Suñol, “Martensitic transformation in $\text{Ni}_{50.4}\text{Mn}_{34.9}\text{In}_{14.7}$ melt spun ribbons,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 42, p. 045002, 2009.
- [168] V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, V. Sánchez-Alarcos, V. Zablotskii, E. Cesari, and S. Kustov, “Entropy change linked to the martensitic transformation in metamagnetic shape memory alloys,” *Acta Mater.*, vol. 60, no. 6–7, pp. 3168–3175, 2012.
- [169] W. Ito, K. Ito, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Koyama, K. Watanabe, A. Fujita, K. Oikawa, K. Ishida, and T. Kanomata, “Kinetic arrest of martensitic transformation in the NiCoMnIn metamagnetic shape memory alloy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, p. 021908, 2008.
- [170] E. Stern-Taulats, A. Planes, P. Lloveras, M. Barrio, J. L. Tamarit, S. Pramanick, S. Majumdar, S. Yüce, B. Emree, C Frontera, and L. Mañosa, “Tailoring barocaloric and magnetocaloric properties in low-hysteresis magnetic shape memory alloys,” *Acta Mater.*, vol. 96, pp. 324–332, 2015.

ANEXOS

Anexo 3.1. Micrografías SEM de una cinta de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ precursora.

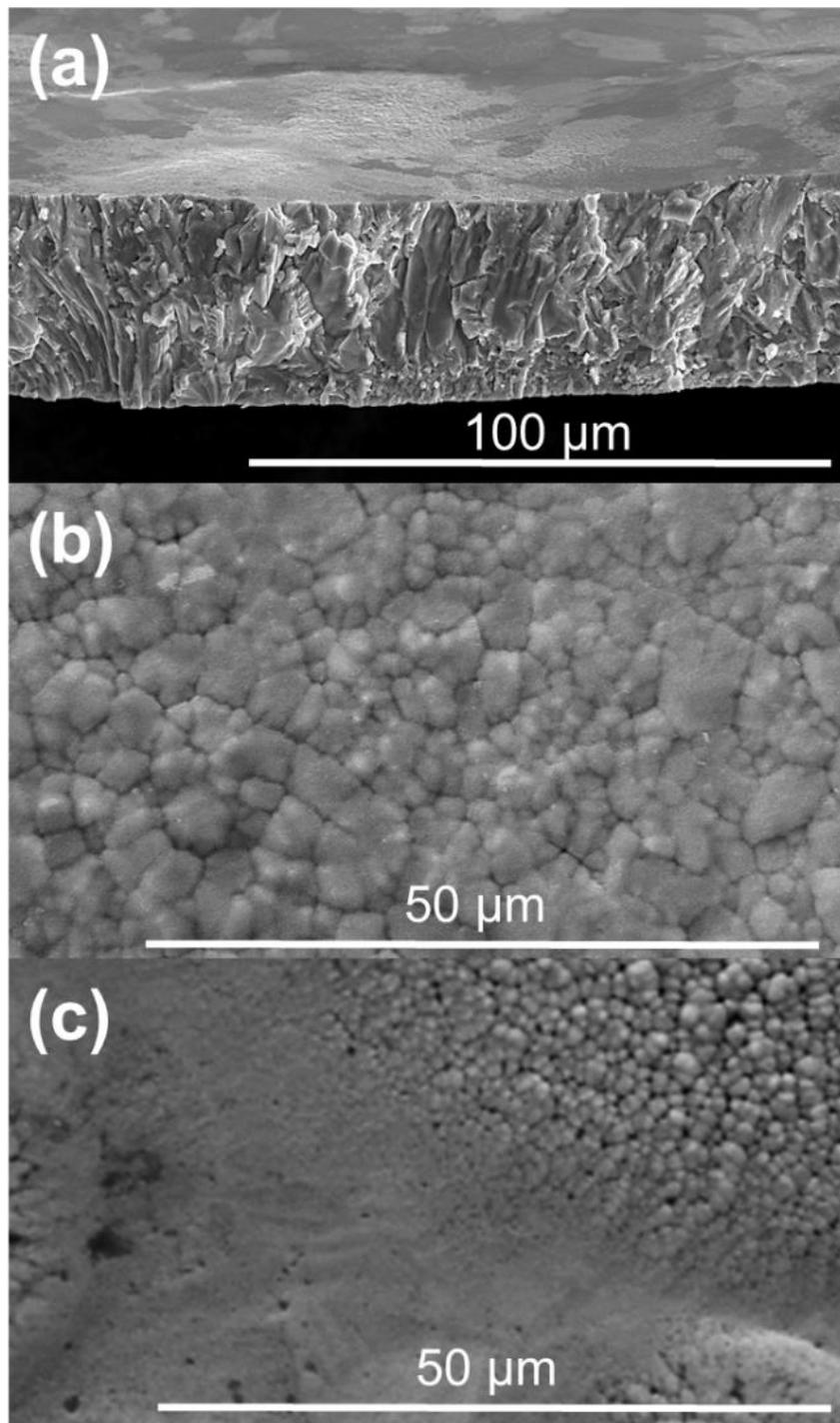


Figura 3.1A. Micrografías SEM de una cinta de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ precursora: (a) sección transversal, (b) superficie libre y (c) superficie de contacto con la rueda.

Anexo 3.2. Micrografías SEM del consolidado SPS-cintas de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$

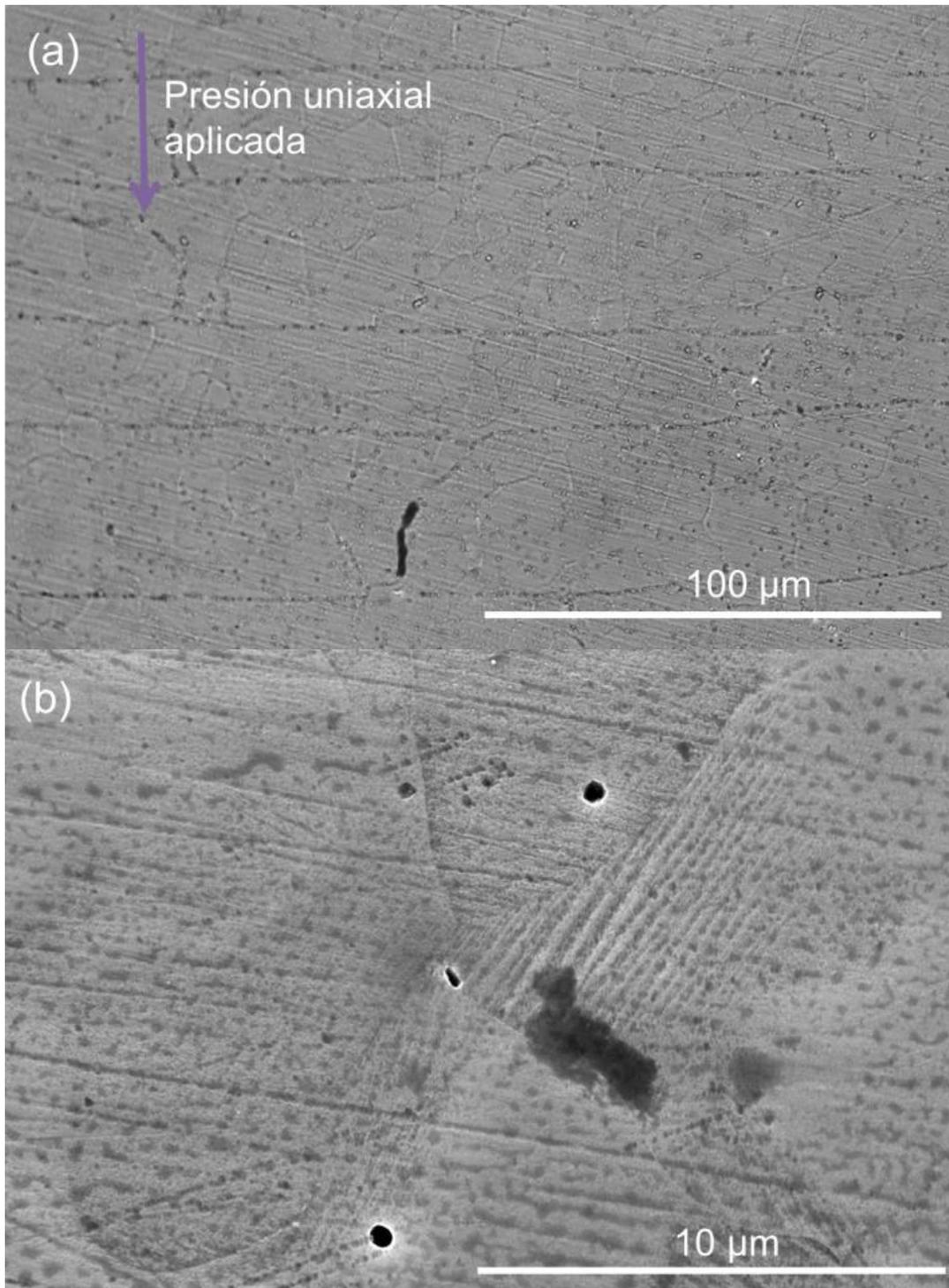


Figura 3.2A. Micrografías SEM del consolidado SPS-cintas de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$: (a) corte transversal paralelo a la dirección de aplicación del esfuerzo, (b) superficie superior de cilindro consolidado.

Anexo 3.3. Curvas de DSC para las muestras de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$.

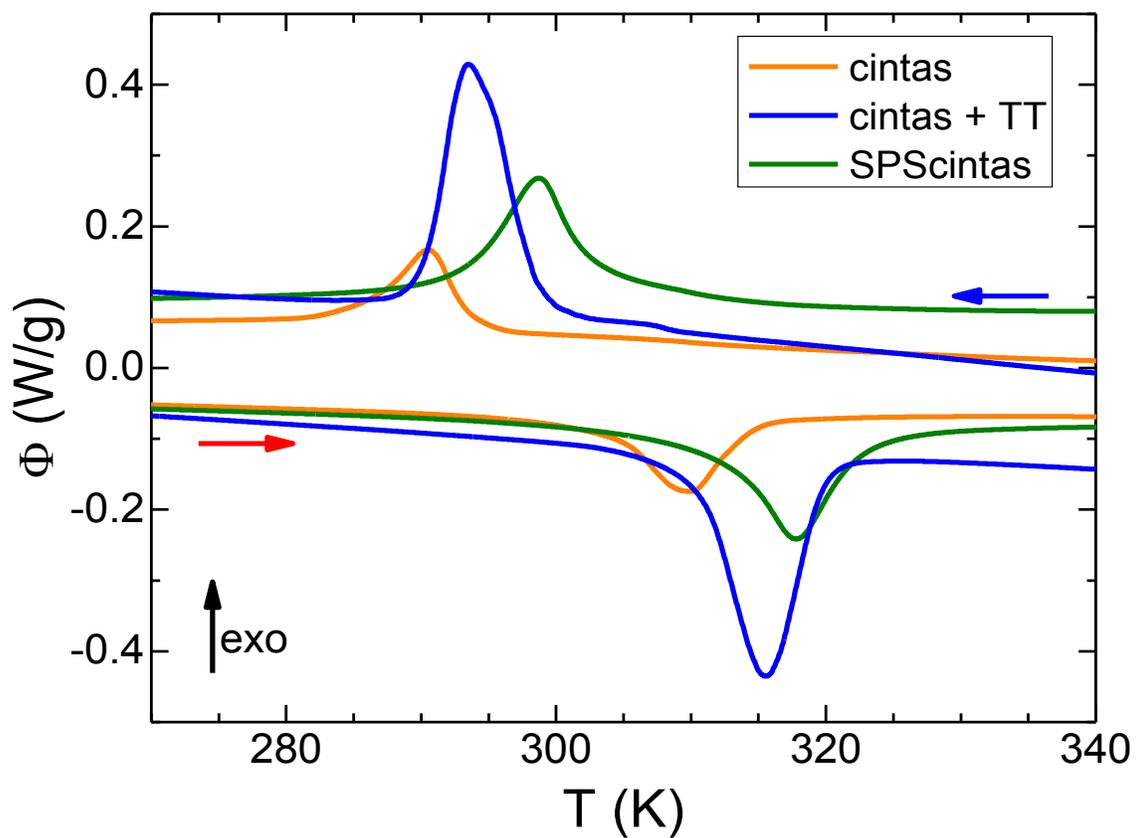


Figura 3.3A. Curvas de DSC para las muestras de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$. Cintas precursoras (naranja), cintas tratadas térmicamente 1 h a 1200 K (azul; 927 °C) y consolidado por SPS (verde).

Anexo 3.4. Isotermas de magnetización $M(\mu_0H)$ y curvas $\Delta S_M(T)$ de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$.

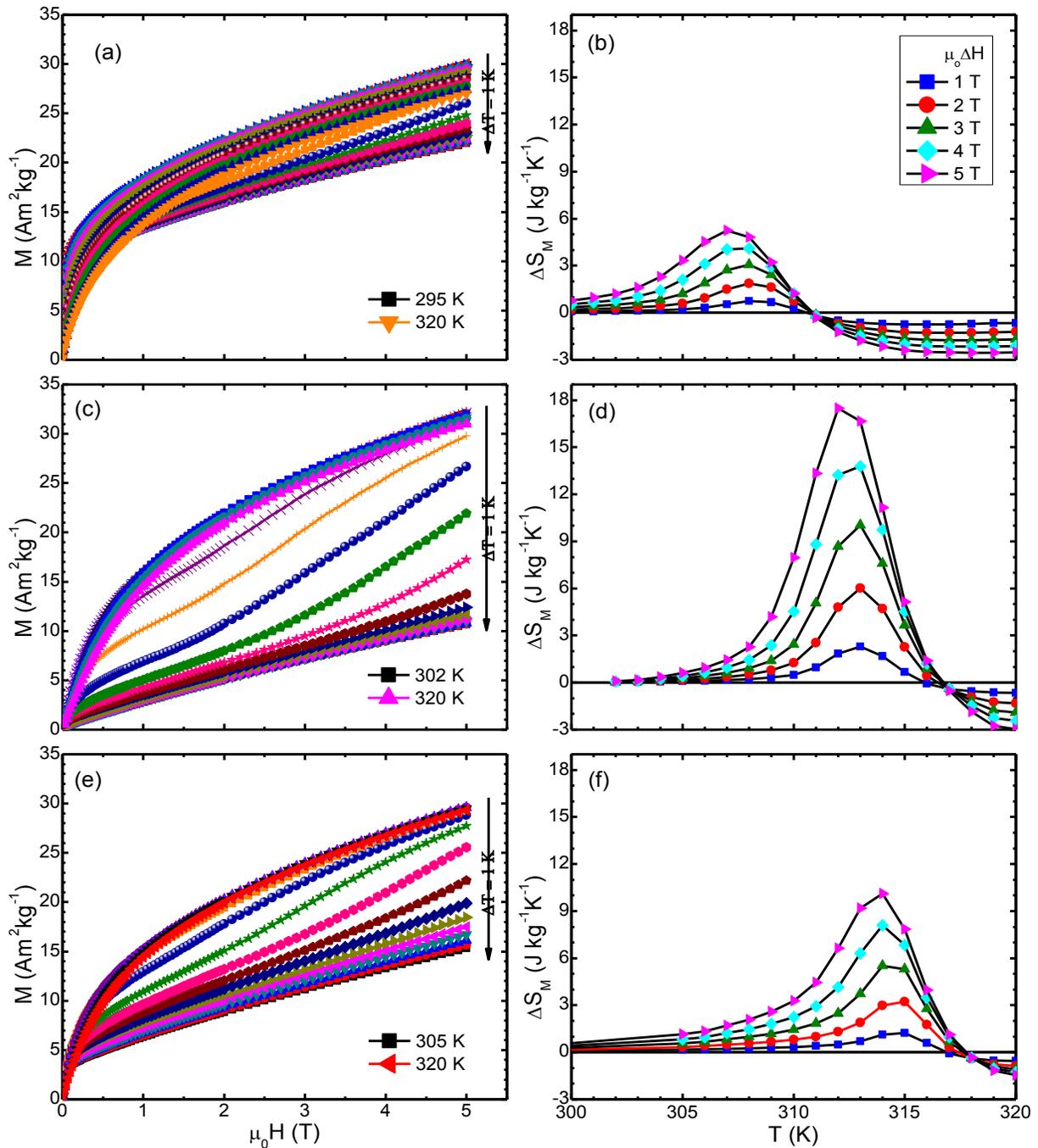


Figura 3.4A. Isotermas de magnetización $M(\mu_0H)$ medidas en la región de la transición $\text{MST} \rightarrow \text{AST}$ y curvas $\Delta S_M(T)$ para las cintas recién solidificadas [(a) y (b)], las cintas tratadas térmicamente 1 h a 1200 K (927 °C) [(c) y (d)], y el consolidado obtenido por SPS [(e) y (f)] de la aleación

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$.

Anexo 3.5. Portada de la publicación referente a la aleación Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃.

Materials Letters 295 (2021) 129857



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mlblue



Synthesis of highly dense spark plasma sintered magnetocaloric Ni-Mn-Sn alloys from melt-spun ribbons



J.D. Navarro-García^a, J.L. Sánchez Llamazares^{a,*}, J.P. Camarillo-García^b

^a Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C, Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4^o, San Luis Potosí S.L.P. 78216, Mexico

^b Universidad Autónoma de Zacatecas, Eucalipto 111 Col. Universitaria, Zacatecas 98000, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 January 2021

Received in revised form 4 April 2021

Accepted 5 April 2021

Available online 9 April 2021

Keywords:

Ni-Mn-Sn magnetic shape memory Heusler alloys

Spark plasma sintering

Magnetocaloric effect

ABSTRACT

In this work, polycrystalline melt-spun ribbons of the magnetocaloric Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃ Heusler alloy were used as precursor material in order to fabricate a nearly 98% dense piece by means of spark plasma sintering. SEM and XRD data show that consolidation was achieved through ribbons surfaces preserving the structural and microstructural properties. Structural transformation temperatures and magnetic properties for the as-sintered SPS sample remained similar to the precursor. A moderate shifting in the martensitic transformation to higher temperatures (8 K) for the sintered piece was observed. Furthermore, higher values of maximum entropy change were calculated for the sintered sample (10.1 Jkg⁻¹K⁻¹ at 5 T), which basically doubles that of the precursor ribbons.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Currently, the investigation of giant magnetocaloric effect (MCE) in magnetic solids associated to first-order phase transitions is a subject of intense investigation owing to the necessity of replacing the present conventional refrigeration technology by a solid-state one being environmentally friendly and of superior energy efficiency [1]. Among the great variety of materials investigated to be used as room temperature (RT) magnetocaloric (MC) coolants, Ni-rich Heusler-type alloys derived from the Ni-Mn-X systems, with X = In and Sn, contend with the two other most promising ones derived from La-Fe-Si and Mn-Fe-P systems [2]. The discovery of a sizable inverse MCE around RT for Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃ alloy [3], soon replicated in Ni-Mn-X alloys with X = In and Sb [4], triggered the investigation of magnetothermal properties in these alloys. This magnetic-field-induced effect is linked to a coupled martensitic-like magnetostructural transformation from a weak magnetic martensite (MST) with orthorhombic or monoclinic crystal structure to a cubic L2₁-type ferromagnetic (FM) austenite (AST). The crystal structure change modifies interatomic Mn-Mn distances leading to an abrupt magnetization change; for a magnetic field change $\mu_0\Delta H$ of 2 T the Ni_{45.7}Mn_{36.6}In_{13.5}Co_{4.2} alloy shows a maximum absolute value of the magnetic entropy $|\Delta S_M^{\max}|$ and the reversible temperature ΔT_{ad}^{\max} changes of 10.5 Jkg⁻¹K⁻¹ and 3 K, respectively [5].

Lab scale synthesis of (Ni,Mn)-based MC Heusler alloys is performed in bulk form by arc or induction melting followed by a long-term annealing, or as rapidly solidified ribbon flakes by melt spinning that directly crystallize into a single phase [6,7]. However, the significant brittleness and poor machinability of these alloys is a severe limitation for their conformation into elements to be used in a MC regenerator (the core of any magnetic refrigeration device) i.e., a porous structure that maximizes the amount of the MC material exposed to the $\mu_0\Delta H$ allowing the appropriate circulation of the heat exchange fluid. Sintering and spark plasma sintering (SPS) are two widely used powder metallurgy techniques implemented both at lab and industrial scales to consolidate a powdered precursor into highly dense solid pieces with defined shapes [8,9]. SPS is a pressure-assisted sintering process that combines uniaxial force with a pulsed high-intensity direct current passing through a powdered sample inside a graphite die. Compared with conventional sintering, SPS allows the consolidation in a much shorter time and at a much lower temperature [10]. Starting from a powdered alloy as precursor conventional sintering [11,12] and SPS [13,14] have been used to consolidate (Ni-Mn-X)-based alloys (X = In, Sn). However, a recent work has demonstrated the potential of using single-phase melt-spun ribbons instead of powders to obtain by SPS a highly textured Ni-Mn-In-Co alloy with improved mechanical properties to compressive stress and large shape recovery [15]. This work explores the consolidation by SPS of Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃ melt spun ribbons. Microstructure, phase transition characteristics and $\Delta S_M(T)$ curves through the MST-to-AST transition were studied for both precursors and as-sintered sample.

* Corresponding author.

E-mail address: jose.sanchez@ipicyt.edu.mx (J.L. Sánchez Llamazares).

Anexo 4.1. Portada de la publicación referente a la aleación Ni₅₀Mn₃₅In₁₅.



Article

Elastocaloric and Magnetocaloric Effects Linked to the Martensitic Transformation in Bulk Ni₅₅Fe₁₁Mn₇Ga₂₇ Alloys Produced by Arc Melting and Spark Plasma Sintering

J. D. Navarro-García ^{1,*}, J. P. Camarillo-García ², F. Alvarado-Hernández ², J. L. Sánchez Llamazares ^{1,*} and H. Flores-Zúñiga ¹

¹ Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C., Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4 Section, San Luis Potosí 78216, Mexico; horacio.flores@ipicyt.edu.mx

² Unidad Académica de Ingeniería I, Universidad Autónoma de Zacatecas, Ramón López Velarde 801, Col. Centro, Zacatecas 98000, Mexico; jp.camarillo.garcia@uaz.edu.mx or jp.camarillo.garcia@gmail.com (J.P.C.-G.); ingenierofah@gmail.com (F.A.-H.)

* Correspondence: daniel.navarro@ipicyt.edu.mx (J.D.N.-G.); jose.sanchez@ipicyt.edu.mx (J.L.S.L.); Tel.: +52-444-8342000 (J.L.S.L.)

Abstract: The investigation of caloric effects linked to first-order structural transitions in Heusler-type alloys has become a subject of considerable current interest due to their potential utilization as refrigerants in solid-state cooling devices. This study is mainly motivated by the possibility of developing refrigeration devices of improved energy efficiency with a reduced environmental impact. We produced partially textured and isotropic bulk samples of the Heusler-type magnetic shape memory alloy Ni₅₅Fe₁₁Mn₇Ga₂₇ by arc melting and spark plasma sintering (SPS), respectively. Their structural, microstructural, and phase transition characteristics and magnetocaloric and elastocaloric effects, associated with first-order martensitic transformation (MT), were studied. The elemental chemical compositions of both samples were close to nominal, and a martensitic-like structural transformation appeared around room temperature with similar starting and finishing structural transition temperatures. At room temperature, austenite exhibited a highly ordered L2₁-type crystal structure. The partial grain orientation and isotropic nature of the arc-melted and SPS samples, respectively, were revealed by X-ray diffraction and SEM observations of the microstructure. For the arc-melted sample, austenite grains preferentially grew in the (100) direction parallel to the thermal gradient during solidification. The favorable effect of the texture on the elastocaloric response was demonstrated. Finally, due to its partial grain orientation, the arc-melted bulk sample showed superior values of maximum magnetic entropy change ($|\Delta S_M|^{max} = 18.6 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ at 5 T) and elastocaloric adiabatic temperature change ($|\Delta T_{ad}^{me}|^{max} = 2.4 \text{ K}$ at 120 MPa) to those measured for the SPS sample ($|\Delta S_M|^{max} = 8.5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and $|\Delta T_{ad}^{me}|^{max} = 0.8 \text{ K}$).

Keywords: Ni-Fe-Ga magnetic shape memory alloys; elastocaloric and magnetocaloric effects; martensitic transformation; spark plasma sintering



Citation: Navarro-García, J.; Camarillo-García, J.; Alvarado-Hernández, F.; Sánchez Llamazares, J.; Flores-Zúñiga, H. Elastocaloric and Magnetocaloric Effects Linked to the Martensitic Transformation in Bulk Ni₅₅Fe₁₁Mn₇Ga₂₇ Alloys Produced by Arc Melting and Spark Plasma Sintering. *Metals* **2022**, *12*, 273. <https://doi.org/10.3390/met12020273>

Academic Editor: Alexander V. Shelyakov

Received: 24 December 2021

Accepted: 27 January 2022

Published: 2 February 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The recent interest in the development of solid-state refrigeration devices as a more efficient alternative to conventional gas compression refrigeration has encouraged the investigation of the caloric effects linked to first-order phase transitions in different families of solids [1]. Among them, (Ni,Mn)-based Heusler-type alloys undergoing a diffusion-less martensitic transformation (MT) have been the subject of considerable interest due to their multifunctional nature [1]. Elastocaloric (eC) and magnetocaloric (MC) effects are thermal responses to external stimuli, mechanical or magnetic, respectively, characterized by the adiabatic temperature change ΔT_{ad} or the isothermal entropy change ΔS due to the application of a change in the stress $\Delta\sigma$ or the magnetic field $\mu_0\Delta H$ [2]. Martensitic