



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

**POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

**Efecto de un cuarto elemento sobre la histéresis de la  
transformación martensítica de una aleación Ni-Mn-Ti**

Tesis que presenta  
**David Ismael Pineda Ruiz**

Para obtener el grado de  
**Maestro en Nanociencias y Materiales**

**Director de Tesis:**  
**Dr. Horacio Flores Zúñiga**

San Luis Potosí, S.L.P., Julio de 2024



## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Efecto de un cuarto elemento sobre la histéresis de la transformación martensítica una aleación Mi-Mn-Ti**” presentada para obtener el Grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **David Ismael Pineda Ruiz** y aprobada el **08 de julio de 2024** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

---

**Dr. Horacio Flores Zúñiga**  
Director/Codirectores de la tesis

---

**Dr. David Ríos Jara**  
Miembro del Comité Tutorial

---

**Dr. José Luis Sánchez Llamazares**  
Miembro del Comité Tutorial

---

**Dr. Sergio Díaz Castañon**  
Miembro del Comité Tutorial



## **Créditos Institucionales**

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

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología 954188 y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

Página en Blanco que se va a utilizar para colocar la copia del acta de examen.

## **Dedicatorias**

Dedico este trabajo a mi familia por todo el apoyo brindado durante mi estancia en esta institución, pero sobre todo a mi madre, quien a lo largo de mi vida ha sido mi principal soporte.

## Agradecimientos

Agradezco a mi familia, de quienes he recibido su apoyo durante mi estancia en el IPICYT.

Agradezco a mi asesor, el Dr. Horacio Flores Zúñiga, quien me ha orientado durante este proceso y brindado su conocimiento.

Agradezco a mi comité tutorial, los doctores David Ríos Jara, José Luis Sánchez Llamazares y Sergio Díaz Castañon por sus sugerencias y comentarios.

A la M. en C. Beatriz Adriana Rivero Escoto por apoyarme en las pruebas de difracción de rayos X; así como a la M. en C. Ana Iris Peña Maldonado y al Dr. Ignacio Guadalupe Becerril Juárez por su apoyo en microscopía electrónica de barrido.

Al laboratorio de Tratamientos Térmicos y al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) del IPICYT por facilitarme el uso de sus instalaciones.

Agradezco al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, así como también al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología por la beca otorgada No. 954188.

Agradezco a mis compañeros de trabajo, Margarita López Medina, Luis ángel Ascencio de la Cruz por su orientación y paciencia brindados.

También agradezco a mis compañeros Araceli Chávez, Luis Escobedo, Jesús Avilés, Pedro Rodríguez, Jessica Muños, Pedro de la rosa, Daniel Guerra y Adriana Vázquez por los momentos compartidos durante mi estancia de maestría en esta institución.

# Contenido

Constancia de aprobación de la tesis.....	ii
Créditos institucionales.....	iii
Acta de examen.....	iv
Dedicatorias.....	v
Agradecimientos.....	vi
Lista de tablas.....	ix
Lista de figuras.....	x
Anexos.....	xii
Resumen.....	xiv
Abstract.....	xv
1. Introducción.....	1
1.1. Aleaciones con memoria de forma.....	1
1.2. Transformación martensítica.....	1
1.3. Caracterización térmica de la transformación martensítica.....	2
1.4. Efectos relacionados con la transformación martensítica.....	4
1.5. Materiales calóricos y la refrigeración de estado sólido.....	6
1.6. Aleaciones con memoria de forma base Ni-Mn-Ti.....	7
1.7. Hipótesis.....	9
1.8. Objetivos.....	9
1. 8. 1 Objetivo general.....	9
1. 8. 2 Objetivos particulares.....	9
2. Metodología experimental.....	10
2.1. Síntesis y tratamiento térmico.....	10

2. 1. 1 Aleaciones ternarias.....	10
2. 1. 2 Aleaciones cuaternarias.....	11
2.2. Caracterización.....	11
2. 2. 1 Microscopía Óptica.....	11
2. 2. 2 Microscopía Electrónica de Barrido.....	12
2. 2. 3 Calorimetría Diferencial de Barrido.....	13
2. 2. 4 Difracción de rayos X.....	14
3. Resultados y discusión	15
3.1. Primera etapa: caracterización de la aleación ternaria.....	15
3. 1. 1 Caracterización de la transformación martensítica.....	15
3. 1. 2 Caracterización microestructural.....	17
3. 1. 3 Composición química.....	19
3. 1. 4 Difracción de rayos X.....	19
3.2. Segunda etapa: caracterización de la aleación cuaternaria.....	20
3. 2. 1 Caracterización de la transformación martensítica.....	20
3. 2. 2 Caracterización microestructural.....	23
3. 2. 3 Composición química.....	25
3. 2. 4 Difracción de rayos x.....	26
4. Conclusiones.....	27
Referencias bibliográficas.....	28
Anexos.....	31

## Lista de tablas

Tabla 3. 1. Nomenclatura de las aleaciones de la primera etapa. ....	15
Tabla 3. 2. Temperaturas características de la transformación de fase. ....	17
Tabla 3. 3. Composición química obtenida mediante EDS. ....	20
Tabla 3. 4. Temperaturas características de la transformación martensítica, entalpía y entropía de transformación. ....	23
Tabla 3. 5. Composición química de las aleaciones obtenidas mediante EDS. ....	29
Tabla 3. 6. Determinación de porcentaje de precipitados en área para la aleación ternaria $x=0$ . ....	35
Tabla 3. 7. Determinación de porcentaje de precipitados en área para la aleación cuaternaria $x=Al_2$ . ....	35
Tabla 3. 8. Determinación de porcentaje de precipitados en área para la aleación cuaternaria $x=Ga_2$ . ....	36
Tabla 3. 9. Determinación de porcentaje de precipitados en área para la aleación cuaternaria $x=In_2$ . ....	36
Tabla 3. 10. Determinación de porcentaje de precipitados en área para la aleación cuaternaria $x=In_2$ . ....	36

## Lista de figuras

Figura 1. 1. Curva de calorimetría (o termograma) de una transformación martensítica.....	3
Figura 1. 2. Fracción transformada de martensita en función de la temperatura. ...	3
Figura 1. 3. Esquema en 2D del efecto de memoria de forma a nivel microscópico. ....	5
Figura 1. 4. Descripción macroscópica de la superelasticidad. ....	5
Figura 2. 1. Diagrama de la metodología experimental. ....	10
Figura 2. 2. (a) Muestra encapsulada en resina acrílica para microscopía, (b) microscopio óptico utilizado.....	12
Figura 2. 3. Muestra montada en resina acrílica con cinta de carbono para su observación en SEM. ....	12
Figura 2. 4. Cámara de las muestras del calorímetro DSC Q200. ....	13
Figura 3. 1. Curvas de Calorimetría Diferencial de Barrido de las aleaciones sintetizadas en la primera etapa.....	16
Figura 3. 2. Gráficas de la histéresis (a), intervalos de transformación martensítica (b) e intervalo de transformación austenítica (c). ....	18
Figura 3. 3. Micrografías con ataque químico de las aleaciones ternarias de la primera etapa. ....	19
Figura 3. 4. Micrografías mediante Microscopía Electrónica de Barrido de la muestra Ni481. La señal detectada corresponde a electrones retrodispersados. .	20
Figura 3. 5. Difractogramas de las aleaciones Ni45.12 (superior) y Ni501 (inferior). ....	21
Figura 3. 6. Curvas de Calorimetría Diferencial de Barrido de las aleaciones sintetizadas en la segunda etapa. ....	22
Figura 3. 7. Efecto del cuarto elemento en la histéresis térmica .....	23
Figura 3. 8. Efecto del cuarto elemento en el intervalo de transformación martensítica (a) y el intervalo de transformación austenítica (b). ....	24

Figura 3. 9. Temperatura de inicio de la transformación martensítica (a) y temperatura de inicio de la transformación austenítica (b) en función de la relación e/a. ....	24
Figura 3. 10. Histéresis en función de e/a. ....	25
Figura 3. 11. Gráficos del intervalo de transformación martensítica (a) e intervalo de transformación austenítica (b) en función de e/a.....	25
Figura 3.12. Micrografías con ataque químico de las aleaciones sintetizadas. ....	27
Figura 3. 13. Micrografías mediante microscopía electrónica de barrido de las aleaciones sintetizadas. ....	28
Figura 3. 14. Porcentaje en área de los precipitados ricos en titanio en función del cuarto elemento.....	28
Figura 3. 15. Difractogramas obtenidos de la aleación ternaria y las cuaternarias. ....	30

## Anexos

<b>Anexo 1.</b> Determinación del porcentaje de precipitados (Figura 3. 14) mediante análisis de imagen en <i>ImageJ</i> .....	31
--	----

## Abreviaturas

<b>SMA</b>	Shape Memory Alloys
<b>SME</b>	Shape Memory Effect
<b>DSC</b>	Differential Scanning Calorimetry
<b>TMT</b>	Thermoelastic Martensitic Transformation
<b>XRD</b>	X-Ray Diffraction
<b>OM</b>	Optical Microscopy
<b>SEM</b>	Scanning Electron Microscopy
<b>EDS</b>	Energy Dispersive Spectroscopy
<b>M<sub>s</sub></b>	Inicio de la transformación martensítica
<b>M<sub>f</sub></b>	Final de la transformación martensítica
<b>A<sub>s</sub></b>	Inicio de la transformación austenítica
<b>A<sub>f</sub></b>	Final de la transformación austenítica
<b>A<sub>50%</sub></b>	Temperatura al 50% de la transformación austenítica
<b>M<sub>50%</sub></b>	Temperatura al 50% de la transformación martensítica
<b>I<sub>M</sub></b>	Intervalo de transformación martensítica
<b>I<sub>A</sub></b>	Intervalo de transformación austenítica
<b>eEC</b>	Efecto elastocalórico

# Resumen

## **Efecto de un cuarto elemento sobre la histéresis de la transformación martensítica de una aleación Ni-Mn-Ti.**

**PALABRAS CLAVE:** transformación martensítica, aleaciones Ni-Mn-Ti, histéresis térmica.

Se elaboraron aleaciones Ni-Mn-Ti, mediante fusión en horno de arco, con el fin de encontrar composiciones para una aleación monofásica; de las cuales la que básicamente presentó una fase fue  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{43}\text{Ti}_{10}$ . A partir de esta composición se elaboraron aleaciones cuaternarias sustituyendo 2 % at. de Ni por elementos del bloque p (Al, Ga, In y Sn) para estudiar el efecto en la histéresis y en los intervalos de transformación. Las aleaciones  $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{43}\text{Ti}_{10}\text{X}_2$  fueron caracterizadas mediante microscopía óptica y electrónica para estudiar su microestructura; difracción de rayos X para caracterización estructural, espectroscopía de energía dispersiva (EDS) para el análisis químico elemental; y finalmente, calorimetría diferencial de barrido para determinar las temperaturas características de la transformación martensítica. Se encontró que la adición de un cuarto elemento no incrementó la cantidad de precipitados de segunda fase ni generó una tercera. En los 4 casos, la adición del cuarto elemento provocó una reducción de la histéresis térmica en comparación con la aleación ternaria; la aleación con Ga presentó la histéresis menor, con una reducción de 11 K. Respecto a los intervalos de temperatura de transformación, en general disminuyeron con la adición del cuarto elemento, excepto con el Al. Finalmente, las cuatro temperaturas características de transformación disminuyeron con la adición del cuarto elemento, en este caso, la aleación con Sn fue la que tuvo el mayor desplazamiento con 174 K en  $M_s$ .

# Abstract

## The effect of a fourth element addition on the martensitic transformation hysteresis on a Ni-Mn-Ti alloy

**Keywords:** martensitic transformation, Ni-Mn-Ti alloys, thermal hysteresis.

Ni-Mn-Ti alloys were synthesized in an arc melting furnace to find a chemical composition leading to a single-phase alloy. From those alloys, Ni<sub>47</sub>Mn<sub>43</sub>Ti<sub>10</sub> showed essentially a single phase. Quaternary alloys were elaborated using the composition of single phase alloy and adding 2 at.% of one of four elements from p-block (Al, Ga, In and Sn), to study the effect on the thermal hysteresis and the transformation intervals. Ni<sub>45</sub>Mn<sub>43</sub>Ti<sub>10</sub>X<sub>2</sub> alloys were characterized by optical and electronic microscopy to study the alloy microstructure, X-ray diffraction to study the structure, energy dispersive spectroscopy to obtain the chemical composition, and differential scanning calorimetry to find the characteristic temperatures of martensitic transformation. Results demonstrate that the fourth element addition does not increase the amount of second-phase precipitates or a third-phase precipitation. Moreover, this addition produces a hysteresis reduction of martensitic transformation with any of the fourth elements; a remarkable reduction of 11 K was obtained with Ga. Regarding the transformation temperature intervals, a decrease was observed with the addition of the fourth element, except for Al. Finally, the addition of the fourth element resulted in a decrease of characteristic transformation temperatures, and the principal reduction was observed in the alloy with Sn, about 174 K for M<sub>s</sub> temperature.

## **1. Introducción**

### **1.1. Aleaciones con memoria de forma**

Desde la década de 1930 se han reportado resultados relacionados con comportamientos pseudoelásticos (o superelásticos). Sin embargo, fue en 1949 cuando se publicó un estudio detallado de termoelasticidad en una aleación Cu-Zn y en 1954 se descubrió que también una aleación de In-Tl tenía dicho comportamiento [1]. Realmente estas aleaciones no atrajeron demasiado interés científico; pero sí una aleación del sistema Ni-Ti la cual fue patentada en 1965 por Buehler y Wiley del Laboratorio de Artillería Naval de E.E. U.U., de la cual se reportó que cuando era deformada plásticamente era capaz de regresar a su forma original mediante un calentamiento [1]. Hoy en día se conocen otras aleaciones con comportamientos similares las cuales se desarrollarán más adelante.

Las aleaciones con memoria de forma (SMA por sus siglas en inglés) son aquellas que, tras haber sido sufrido una deformación aparentemente plástica, recuperan su forma original tras calentarlas a cierta temperatura [1], [2], [3]. Otro fenómeno relacionado es la superelasticidad, en la cual un material obtiene una deformación elástica extraordinaria, pero esta elasticidad no es lineal [3].

Los fenómenos macroscópicos anteriormente descritos (superelasticidad y efecto de memoria de forma) se deben a una transformación de fase en estado sólido denominada transformación martensítica.

### **1.2. Transformación martensítica**

Esta transformación de fase está principalmente relacionada con los aceros. De hecho, el nombre “martensita” fue originalmente usado para referirse a la fase encontrada en los aceros después de un tratamiento térmico de templado; sin embargo, ocurre también en aleaciones no ferrosas, metales puros, cerámicos, minerales, compuestos inorgánicos y polímeros [4], [5].

La transformación martensítica es una transformación de fase de primer orden en estado sólido (lo que implica un cambio en la entalpía y entropía [6]) y displaciva, es decir, sin difusión atómica. En ésta, la red cristalina original, de nombre austenita, sufre una deformación homogénea, en donde los átomos tienen un desplazamiento no mayor a una distancia interatómica y, por tanto, la fase madre y el producto tienen la misma composición química [7]. Su velocidad de nucleación es muy grande

(aproximadamente 1000 m/s) debido a que no depende de la difusión atómica, por lo que se considera independiente del tiempo.

La austenita es la fase estable a alta temperatura y tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, por lo que posee una alta simetría, mientras que la martensita es estable a menor temperatura y puede tener una estructura cristalina tetragonal, ortorrómbica o monoclinica, por lo que presenta una baja simetría [8].

Se ha observado que la interfase entre la austenita y la martensita es plana, se le denomina *plano de hábito* y tiene la característica de ser un plano invariante y móvil que permite el crecimiento de la estructura martensítica [3], [6]. Las martensitas pueden presentarse en forma de agujas, las cuales tienen en su interior una alta densidad de dislocaciones, o de placas, que tienen una alta densidad de maclas [5].

### **1.3. Caracterización térmica de la transformación martensítica**

La transformación martensítica puede ser caracterizada mediante análisis térmico, siendo la calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) la técnica más empleada. En ésta técnica se aplica o retira calor (con cierta potencia) para que durante el calentamiento (o enfriamiento) dos portamuestras, uno vacío y otro con la muestra deben permanecer a la misma temperatura. Si la muestra se transforma, se generará una diferencia de temperatura, y el equipo calienta o enfría con mayor potencia a ésta para mantener  $\Delta T=0$ . El termograma tiene entonces como ejes la temperatura y la potencia por unidad de masa.

La Figura 1. 1 muestra una curva de calorimetría de una transformación martensítica. Si se parte de la fase austenita y comienza a descender la temperatura de la muestra, la transformación martensítica comenzará en la temperatura  $M_s$  y terminará en la temperatura  $M_f$ ; este proceso se acompaña por la liberación de calor (exotérmico) y es este pico generado en el *termograma* el que se usa para determinar estas temperaturas. A este proceso se le conoce como transformación martensítica directa. Por el contrario, si se parte de la fase martensita y se eleva la temperatura, la transformación austenítica comenzará en la temperatura  $A_s$  y terminará en  $A_f$ , proceso denominado transformación martensítica inversa (endotérmica).

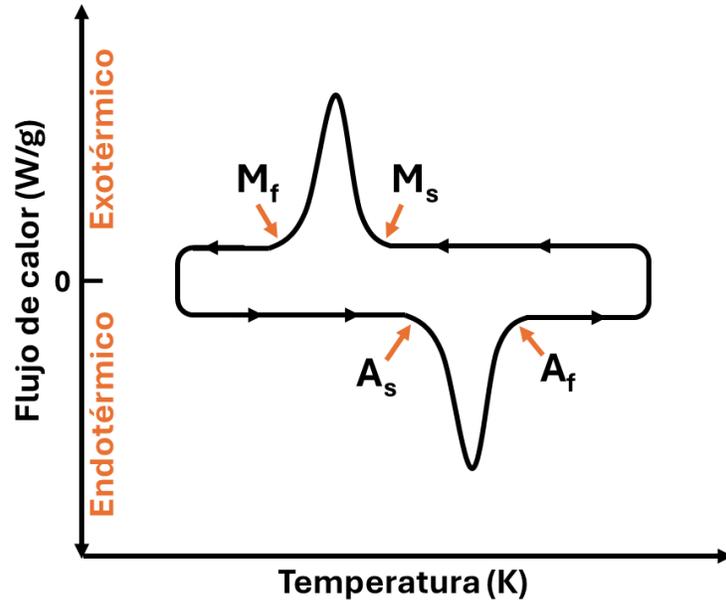


Figura 1. 1. Curva de calorimetría (o termograma) de una transformación martensítica

En este trabajo las temperaturas características se determinaron a partir de la integración de los picos de transformación, considerando que el área barrida de estos corresponde a la fracción transformada. A partir de las gráficas de porcentaje de fase transformada se determinan las *temperaturas características* de la siguiente forma:  $M_s$  y  $A_s$  indican que ha transformado un 5% de la fase martensita y austenita respectivamente; mientras que  $M_f$  y  $A_f$  indican que ha transformado un 95% de las fases correspondientes, tal como se observa en la Figura 1. 2.

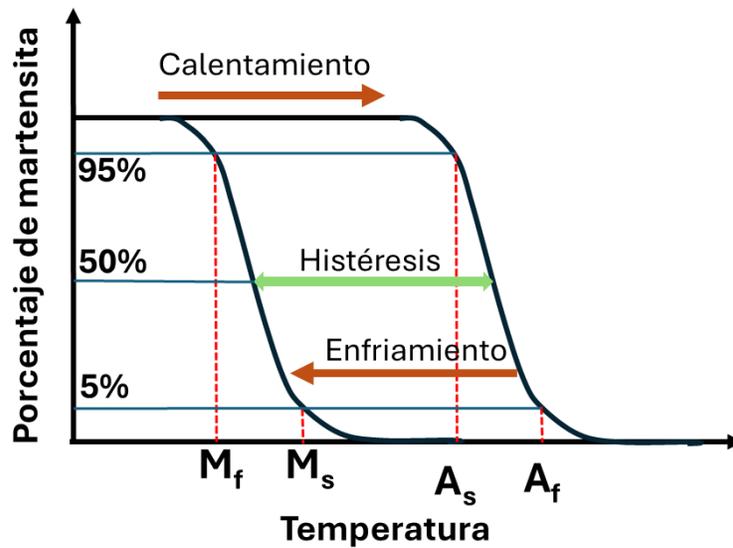


Figura 1. 2. Fracción transformada de martensita en función de la temperatura.

La transformación martensítica y la transformación austenítica no ocurren en el mismo intervalo de temperaturas ya que la fase austenítica requiere almacenar suficiente energía elástica para que la transformación tenga lugar. Por otro lado, la relación e/a, llamada concentración electrónica (basada en la composición química), está relacionada en diferentes estudios con la estabilidad de las fases y las temperaturas de transformación [9]. Por lo tanto, la histéresis térmica debe estar relacionada con el módulo elástico de la aleación (o bien las constantes elásticas), así como la relación e/a. También hay que tener en cuenta que las temperaturas de transformación pueden ser fuertemente afectadas por el historial mecánico, debido a que la muestra podría tener energía mecánica almacenada [10].

La histéresis, la cual está esquematizada en la Figura 1. 2 y que nos da un indicio sobre la reversibilidad de la transformación, se determina de la siguiente forma:

$$\text{Histéresis} = A_{50\%} - M_{50\%}$$

En donde:

$A_{50\%}$ = temperatura al 50% de la transformación austenítica

$M_{50\%}$ = temperatura al 50% de la transformación martensítica

Las entalpías de transformación se determinan integrando el área bajo las curvas de calorimetría, mientras que las entropías de transformación se determinan dividiendo la entalpía de transformación entre la temperatura a la cual ha ocurrido un 50% de la transformación de fase.

Así mismo, es importante conocer el intervalo de transformación martensítica ( $I_M$ ) y austenítica ( $I_A$ ), los cuales se determinan como sigue:

$$I_M = |M_f - M_s|$$

En donde:

$M_f$ =Temperatura final de la transformación martensítica

$M_s$  = Temperatura inicial de la transformación austenítica

$$I_A = |A_f - A_s|$$

$A_f$  = Temperatura final de la transformación austenítica

$A_s$  = Temperatura inicial de la transformación austenítica

#### 1.4. Efectos relacionados con la transformación martensítica

Las aleaciones con memoria de forma presentan diferentes efectos que están relacionados con la transformación martensítica. Dos de estos efectos son el *efecto de memoria de forma* y la *superelasticidad* [11], [12].

Para comprender el mecanismo físico que da origen al efecto de memoria de forma, consideremos el esquema de la Figura 1. 3, en el que se muestra el mecanismo

microscópico. Partiendo de la fase austenítica, al enfriar por debajo de la temperatura  $A_f$  se obtendrá martensita “maclada”. Posteriormente, cuando se aplica un esfuerzo a la martensita “maclada” las fronteras de maclado se moverán, dando origen a una martensita “desmaclada” o deformada. Finalmente, cuando se retira el esfuerzo y se calienta hasta a la temperatura  $A_f$ , la martensita “desmaclada” se transformará en austenita, recuperando su forma inicial [2].

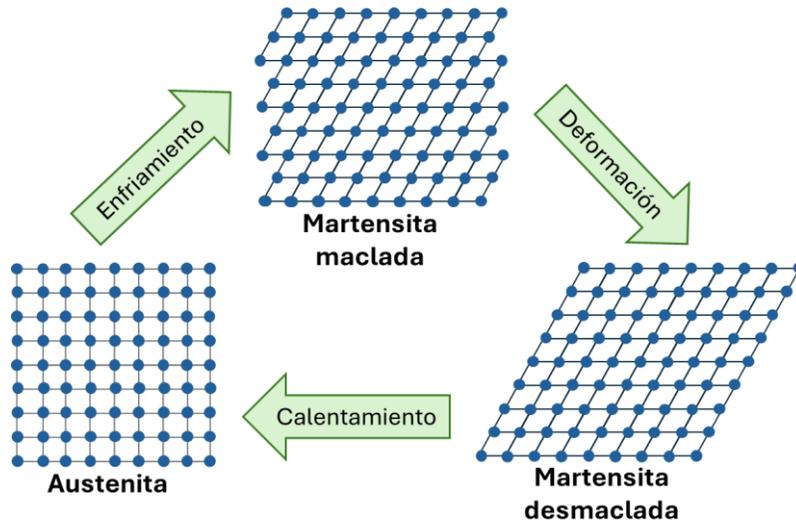


Figura 1. 3. Esquema en 2D del efecto de memoria de forma a nivel microscópico.

Además del efecto de memoria de forma, otro efecto relacionado con la transformación martensítica es la superelasticidad. En este caso, la transformación martensítica se induce por la aplicación de un esfuerzo a una temperatura mayor a  $A_f$  y recibe el nombre de martensita inducida por tensión [13].

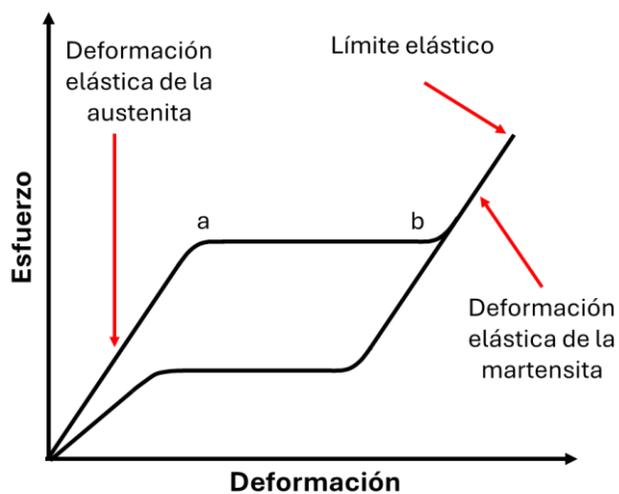


Figura 1. 4. Descripción macroscópica de la superelasticidad.

El fenómeno de superelasticidad está esquematizado en la Figura 1. 4. Cuando a un material austenítico se le aplica un esfuerzo se deforma elásticamente hasta el punto “a”, en el que comienza a aparecer la martensita inducida por tensión. Del punto “a” al punto “b” ocurre la transformación martensítica prácticamente sin incrementar el esfuerzo. Posteriormente, al incrementar el esfuerzo, comenzará la deformación elástica de la martensita, debido al movimiento de las fronteras de maclado, hasta obtener una martensita “desmaclada” (tal como lo mostrado en la Figura 1. 3). Si en este punto, antes del límite elástico de la martensita, se retira el esfuerzo, la deformación se recuperará totalmente [2].

### **1.5. Materiales calóricos y la refrigeración de estado sólido**

La contaminación y el calentamiento global son temas muy discutidos en la actualidad debido al efecto perjudicial en los seres vivos. Hoy en día la demanda de energía es muy grande y se estima que los sistemas de refrigeración y aire acondicionado requieren aproximadamente el 20% de la energía total mundial consumida [14]. Por otro lado, la principal tecnología de refrigeración se basa en la compresión de vapor, en la cual se usa el calor latente de la transformación líquido-gas de los refrigerantes químicos [15]. Los principales problemas de esta tecnología son que la mayoría de los sistemas de refrigeración tienen una eficiencia por debajo del 30% y que los gases refrigerantes podrían fugarse a la atmósfera causando un daño ambiental [16]. Si bien es cierto que sustancias como los clorofluorocarbonos han sido prohibidos desde 1989 [17], también lo es que éstos han sido sustituidos mayormente por hidrofluorocarbonos, los cuales provocan un importante efecto invernadero y, por tanto, ya están sujetos a prohibición [16].

Debido a lo anterior, en las últimas décadas se han desarrollado las llamadas tecnologías de enfriamiento calórico, o refrigerantes de estado sólido, las cuales han demostrado ser una buena alternativa a la tecnología de enfriamiento por compresión de vapor [16]. Estos materiales exhiben un cambio reversible de temperatura cuando se les aplica un campo externo, que puede ser magnético (efecto magnetocalórico), eléctrico (efecto electrocalórico), presión hidrostática (efecto barocalórico) o un esfuerzo uniaxial (elastocalórico) [18]. Se estima que este tipo de refrigerantes podría tener una eficiencia teórica superior al 50% [19], además de estar libre de vibración y ruido [16].

De estas tecnologías, la más desarrollada es la magnetocalórica, sin embargo, a pesar de que ya hay varios prototipos alrededor del mundo [19], [20], en más de 20 años de investigación no se ha podido lograr un avance que permita la sustitución de la tecnología tradicional [16].

Es por esto por lo que el efecto elastocalórico toma relevancia, es decir, la posibilidad de extraer energía a través de una transformación martensítica inducida por un esfuerzo mecánico a una aleación que tenga transformación martensítica termoelástica (TMT por sus siglas en inglés) [21]. De hecho, se cree que la tecnología de enfriamiento a través del efecto elastocalórico es una alternativa muy prometedora a la refrigeración por compresión de vapor [22], esto según el Departamento de Energía de E.E.U.U. [23] y la Comisión Europea [24].

### **1.6. Aleaciones con memoria de forma base Ni-Mn-Ti**

Entre los materiales que presentan efecto elastocalórico se encuentran los tradicionales (aleaciones base Ni-Ti, base Cu y base Fe) y los ferromagnéticos (base Ni-Mn-X donde X=Ga, In o Sn); sin embargo, las aleaciones Ni-Mn-Ti, conocidas como all-d metal Heusler ya que todos sus elementos pertenecen al bloque d, están tomando recientemente gran relevancia [21]. La ventaja de este sistema de aleaciones es que no son frágiles en comparación con las ferromagnéticas que presentan una hibridación de orbitales p-d. En el caso del sistema Ni-Mn-Ti se da una hibridación de orbitales d-d y los electrones de valencia están uniformemente distribuidos, dando lugar a un enlace metálico [25]. Otra ventaja de estas aleaciones es que, durante la transformación martensítica inducida por esfuerzo, la celda unitaria experimenta un cambio de volumen significativo, lo cual genera un gran cambio de entropía y, por tanto, un mayor efecto elastocalórico [26].

La desventaja de las aleaciones Ni-Mn-Ti frente a las tradicionales y las ferromagnéticas es que presentan una histéresis térmica grande y altas temperaturas características de transformación, lo cual es desfavorable para su uso como refrigerante de estado sólido. Además, se ha observado la presencia de los precipitados  $(\text{Ni,Mn})_3\text{Ti}$ , que podrían afectar la estabilidad cíclica [27] y/o actuar como barreras energéticas para la transformación martensítica [28]. Dado que estos precipitados no experimentan transformación martensítica, el efecto elastocalórico (eEC) se ve afectado negativamente, de tal manera que el eEC corresponde sólo a un porcentaje de la aleación. Por lo tanto, se espera que en una aleación monofásica del sistema Ni-Mn-Ti se obtengan mayores valores del efecto elastocalórico.

Por un lado, resulta especialmente interesante encontrar composiciones químicas que den como resultado una aleación Ni-Mn-Ti libre de precipitados. Por otro lado, la adición de pequeñas cantidades de un cuarto elemento del bloque p a dicha aleación podría reducir la histéresis térmica y las temperaturas características de la transformación martensítica, sin deteriorar sus propiedades mecánicas. La

reducción de la histéresis térmica conduce a una mayor reversibilidad del efecto elastocalórico. Finalmente, si una aleación tiene un efecto elastocalórico altamente reversible, es más apropiada para su aplicación en refrigeración de estado sólido.

## **1.7. Hipótesis**

Al agregar un cuarto elemento del bloque p a una aleación monofásica del sistema Ni-Mn-Ti se logrará disminuir la histéresis y las temperaturas de transformación sin que se genere otra fase.

## **1.8. Objetivos**

### **1. 8. 1 Objetivo general**

Estudiar el comportamiento de la histéresis de la transformación martensítica en una aleación monofásica del sistema Ni-Mn-Ti al agregar un cuarto elemento del bloque p.

### **1. 8. 2 Objetivos particulares**

1. Encontrar composiciones químicas del sistema Ni-Mn-Ti que presenten una sola fase.
2. Obtención de aleaciones monofásicas del sistema Ni-Mn-Ti dopadas con 2% atómico de un cuarto elemento del bloque p.
3. Estudiar la composición química, microestructura, estructura cristalina y temperaturas de transformación de las aleaciones mediante diferentes técnicas experimentales como SEM, XRD, OM y DSC.
4. Determinar el efecto del cuarto elemento en las temperaturas de transformación en las aleaciones elaboradas de Ni-Mn-Ti-X. Así como en la microestructura y en la estructura cristalina.
5. Determinar el efecto del cuarto elemento en la histéresis y en los intervalos de transformación.

## 2. Metodología experimental

La metodología experimental consta de dos etapas: en la primera se detalla la síntesis y caracterización de la aleación monofásica ternaria; en la segunda etapa se describe la síntesis y caracterización de la aleación obtenida en la primera etapa con la adición de un cuarto elemento al 2 % at. sustituyendo el Ni. En la Figura 2. 1 se observa un diagrama detallando el proceso experimental.

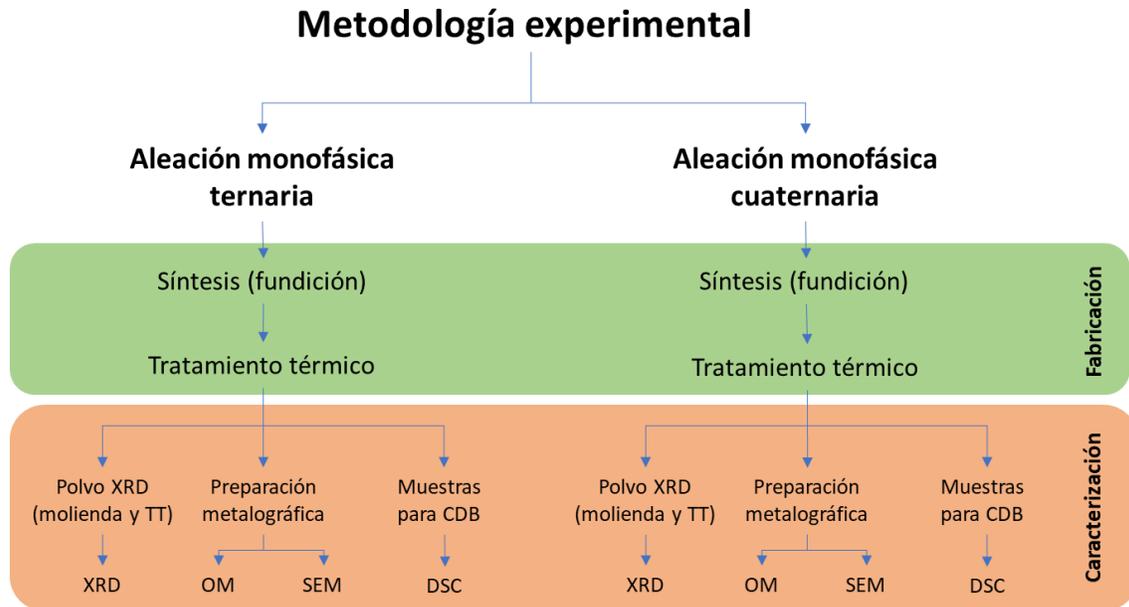


Figura 2. 1. Diagrama de la metodología experimental.

### 2.1. Síntesis y tratamiento térmico

#### 2. 1. 1 Aleaciones ternarias

Para la obtención de una aleación ternaria monofásica se planteó la síntesis de tres aleaciones del sistema Ni-Mn-Ti. Dos de estas aleaciones fueron propuestas con base en la revisión de artículos [9], [29], los cuales no presentaban información sobre la microestructura de las aleaciones. La otra aleación se propuso con base en la composición química de la matriz obtenida en resultados preliminares de otro estudio. Las composiciones químicas en porcentaje atómico son las siguientes:  $Ni_{48}Mn_{36}Ti_{16}$ ,  $Ni_{45.1}Mn_{44.9}Ti_{8.5}$  y  $Ni_{50}Mn_{37.5}Ti_{12.5}$ .

Cada aleación propuesta fue sintetizada por duplicado. Esta síntesis se realizó mediante fusión en horno de arco eléctrico a partir de los elementos de alta pureza. El proceso se realizó en un horno de arco eléctrico de la marca *Materials Research*

*furnances inc.*, alimentado por una fuente de poder *Miller Gold Star 452*, donde se utilizó una corriente de 400 A. Para garantizar la homogeneidad del material, las muestras fueron fundidas 8 veces en total; cada 2 fusiones la muestra era partida en 4 pedazos. Antes de cada fundición se realizaron 3 purgas con gas argón de 8 min cada una para de “garantizar” una atmósfera inerte y así evitar la oxidación.

Para el tratamiento térmico, todas las muestras fueron encapsuladas en un tubo de cuarzo con una atmósfera inerte; para conseguirlo, se realizaron tres purgas hasta que la presión llegara aproximadamente a  $9 \times 10^{-3}$  atm, después se introdujo argón hasta una presión de 0.67 atm. Posteriormente el tubo fue sellado utilizando una mezcla de gases de butano y oxígeno. El tratamiento térmico consistió en llevar las muestras hasta 900 °C y mantenerlas durante 24 horas para posteriormente templar en agua a temperatura ambiente.

### **2. 1. 2 Aleaciones cuaternarias**

Una vez seleccionada la aleación de la primera etapa, se procede a la síntesis de las aleaciones cuaternarias con la estequiometría  $Ni_{45}Mn_{43}Ti_{10}X_2$ , donde X se refiere a alguno de los siguientes elementos: Al, Ga, In o Sn.

El proceso de síntesis, es decir, fundición y tratamiento térmico, fue igual al de la sección 2. 1. 1.

## **2.2. Caracterización**

Para la caracterización de las aleaciones sintetizadas se recurrió a las siguientes técnicas: difracción de rayos x, microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y calorimetría diferencial de barrido. A continuación, se detallarán las características del análisis y el procedimiento de preparación de muestras para cada una de ellas.

### **2. 2. 1 Microscopía Óptica**

Para observar la microestructura se empleó microscopía óptica. Para ello se tomó parte de cada muestra y se encapsuló en resina acrílica, tal como se observa en el inciso “a” de la Figura 2. 2 . Posteriormente se fue desbastando con lijas de carburo de silicio de los grados 120, 320, 400, 600, 800, 1200, 2400 y 4000. Finalmente se realizó el pulido espejo en un paño tipo *microcloth*, primero con alúmina de 0.3  $\mu m$  y después con alúmina de 0.05  $\mu m$ . Para la determinación del porcentaje de precipitados se tomaron imágenes sin ataque químico y se utilizó el software *ImageJ*.

El microscopio empleado fue el Nikon Eclipse MA200 (inciso “b” de la Figura 2. 2) con una cámara digital acoplada modelo Infinity 1.

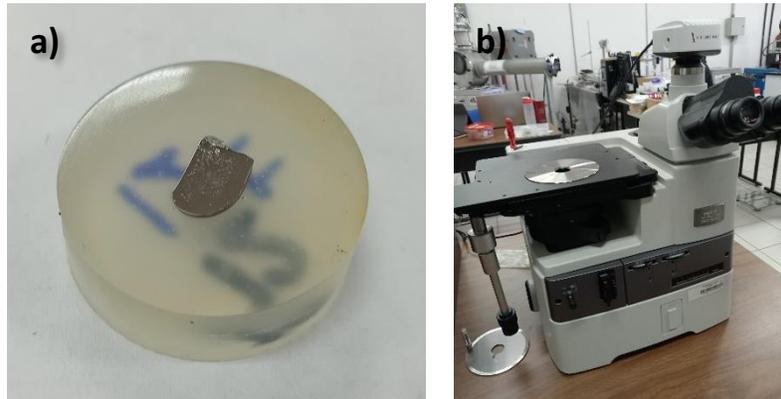


Figura 2. 2. (a) Muestra encapsulada en resina acrílica para microscopía, (b) microscopio óptico utilizado.

### 2. 2. 2 Microscopía Electrónica de Barrido

Para la determinación de la composición química, tanto de la matriz como de los precipitados, se empleó la técnica espectroscopía por dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés) en microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés). El microscopio utilizado fue el EFEM QUANTA 200 de la marca FEI.

Para esta técnica se utilizaron las muestras encapsuladas mencionadas en la sección anterior. Se les colocó cinta de carbono, de forma que se tocara la aleación (tal como se observa en la Figura 2. 3), para evitar la carga electrónica debido a la falta de conductividad eléctrica de la resina.



Figura 2. 3. Muestra montada en resina acrílica con cinta de carbono para su observación en SEM.

Para cada muestra se realizaron 10 análisis de EDS a una magnificación de 250 procurando barrer toda el área de la muestra para obtener una determinación representativa de la composición química. Al igual, se realizaron análisis puntuales en los precipitados observados.

### 2. 2. 3 Calorimetría Diferencial de Barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) es una técnica que permite medir la diferencia del flujo de calor entre una muestra y una referencia en función de la temperatura. Por ello, esta técnica nos permite determinar las características térmicas de una transformación de fase, como lo son las temperaturas características, así como la entalpía y entropía de transformación.

Para ello, se toma una pequeña muestra de la aleación con una masa de aproximadamente 30 gramos, procurando que tenga una base plana, si no es así, se desbasta hasta obtener una base plana. Dicha muestra se coloca dentro de un porta muestras de aluminio; este se coloca dentro de la cámara del calorímetro junto con otro portamuestras del mismo material, el cual funciona como referencia, tal como se observa en la Figura 2. 4. Se utiliza una rampa de calentamiento/enfriamiento de 10 K/min. El equipo utilizado es TA Instruments modelo DSC Q200.



Figura 2. 4. Cámara de las muestras del calorímetro DSC Q200.

Para determinar las temperaturas características de la transformación martensítica, así con la entalpía y entropía de transformación, se integran las curvas de calorimetría. Para las temperaturas de inicio de transformación ( $M_s$  y  $A_s$ ) se toma un criterio del 5% de fase transformada; mientras que para las temperaturas de fin de transformación ( $M_f$  y  $A_f$ ) el criterio es de 95% de fase transformada.

#### **2. 2. 4 Difracción de rayos X**

Con la finalidad de evitar los efectos de textura cristalográfica en la medición de difracción de rayos X; se molió un segmento de la aleación de forma manual y en un mortero de ágata. Posteriormente, este polvo fue encapsulado en un tubo de cuarzo a una presión de 0.67 atm de argón y se sometió a un tratamiento térmico de liberación de esfuerzos residuales a 500° C durante 30 minutos.

Los análisis se realizaron en un intervalo de ángulo  $2\theta$  de 20 a 100°. Los parámetros de medición son los siguientes: paso de 0.02° y tiempo de colección de datos de 0.85 s/paso.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Primera etapa: caracterización de la aleación ternaria

A continuación, se describen y discuten los resultados correspondientes a la primera etapa: síntesis de una aleación ternaria monofásica. Para facilitar su identificación, se utilizará la siguiente nomenclatura: las aleaciones  $\text{Ni}_{45.1}\text{Mn}_{44.9}\text{Ti}_{10}$  primera y segunda serie serán referidas como  $\text{Ni}_{45.11}$  y  $\text{Ni}_{45.12}$ , respectivamente. Lo mismo aplica para las demás composiciones químicas, tal como se observa en la Tabla 3. 1.

Tabla 3. 1. Nomenclatura de las aleaciones de la primera etapa.

Composición Química Nominal	Serie	Nomenclatura
$\text{Ni}_{45.1}\text{Mn}_{44.9}\text{Ti}_{10}$	1	$\text{Ni}_{45.11}$
	2	$\text{Ni}_{45.12}$
$\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{36}\text{Ti}_{16}$	1	$\text{Ni}_{481}$
	2	$\text{Ni}_{482}$
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37.5}\text{Ti}_{12.5}$	1	$\text{Ni}_{501}$
	2	$\text{Ni}_{502}$

##### 3. 1. 1 Caracterización de la transformación martensítica

La Figura 3. 1 muestra las curvas de calorimetría obtenidas por DSC. La muestra  $\text{Ni}_{45.11}$  muestra picos más altos y angostos que las otras aleaciones, esto probablemente está relacionado con la ausencia de precipitados ricos en níquel (como se verá en la caracterización microestructural).

Mediante calorimetría diferencial de barrido se determinaron las temperaturas características de la transformación martensítica, así como la entalpía y entropía asociadas a ésta mediante la integración de los picos de transformación que se observan en la Figura 3. 1.

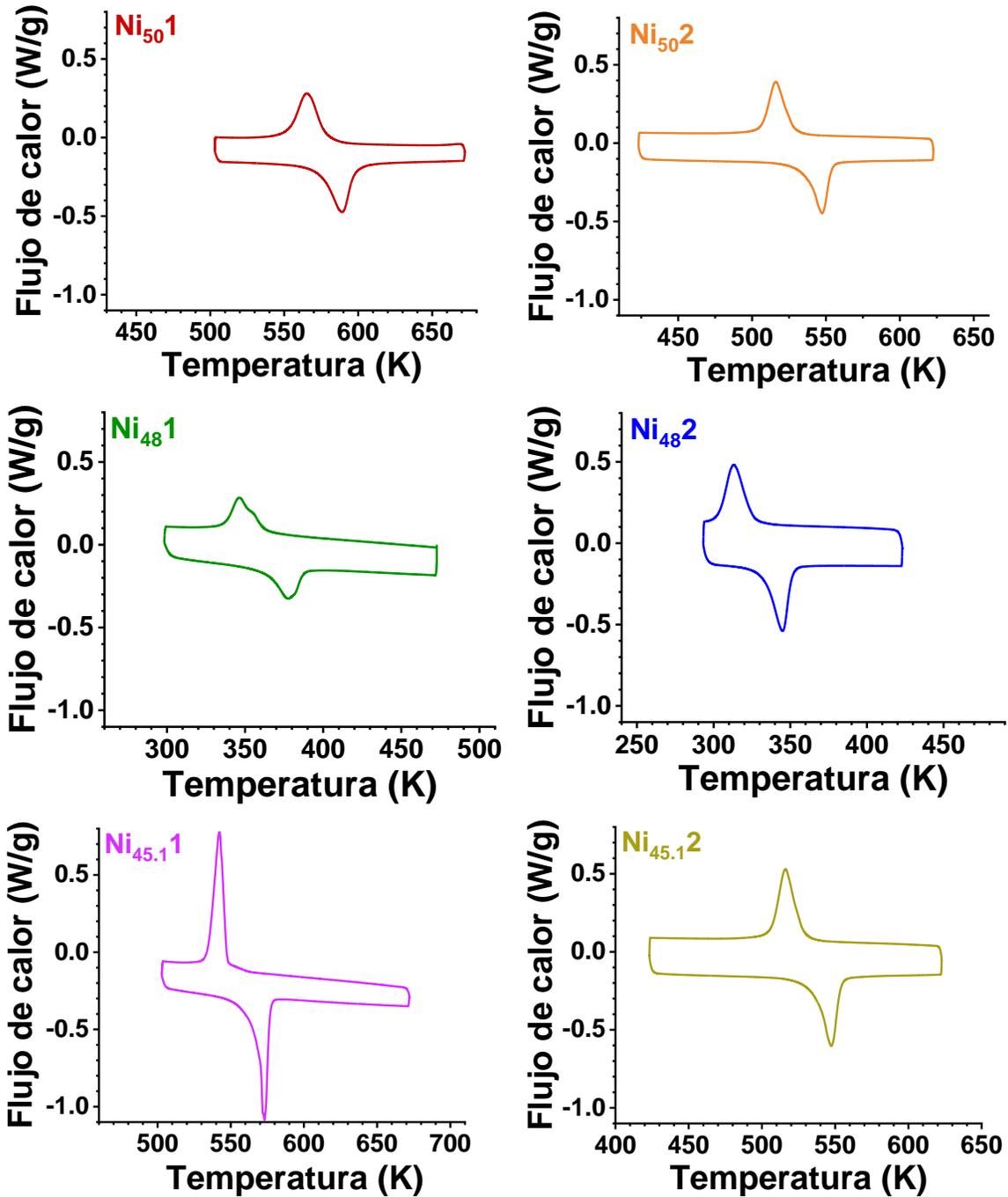


Figura 3. 1. Curvas de Calorimetría Diferencial de Barrido de las aleaciones sintetizadas en la primera etapa.

En la Tabla 3. 2 se presentan las temperaturas características de la transformación de fase, así como la entalpía y entropía. La muestra con menor temperatura de transformación  $M_s$  es la Ni<sub>48.2</sub>, lo cual es congruente con lo reportado en la literatura, en donde se menciona que para un sistema Ni<sub>50</sub>Mn<sub>50-x</sub>Ti<sub>x</sub>, a mayor x, la

transformación martensítica ocurrirá a menor temperatura [26]. En cuanto a la histéresis térmica, la que tuvo menor valor fue la aleación Ni<sub>50</sub>1.

Tabla 3. 2. Temperaturas características de la transformación de fase.

Muestra	M <sub>f</sub> (K)	M <sub>s</sub> (K)	A <sub>s</sub> (K)	A <sub>f</sub> (K)	ΔH <sub>M</sub> (J/g)	ΔS <sub>M</sub> (J/g K)	ΔH <sub>A</sub> (J/g)	ΔS <sub>A</sub> (J/g K)	Histéresis (K)
Ni <sub>45.1</sub> 1	535	547	557	575	41.2	76.1	-36.7	-64.4	29
Ni <sub>45.1</sub> 2	504	528	528	552	38.5	74.5	-33.8	-62.3	27.9
Ni <sub>48</sub> 1	338	362	360	384	18.11	51.84	-15.1	-40.4	27
Ni <sub>48</sub> 2	306	325	332	350	17.7	56.1	-17.8	-52.1	27.8
Ni <sub>50</sub> 1	552	580	573	597	30.86	54.49	-26	-44.4	20
Ni <sub>50</sub> 2	506	528	527	552	25.3	48.8	-23.2	-42.8	28

La relación e/a (electrones de valencia por átomo) en ocasiones puede correlacionarse con las temperaturas características de la transformación de fase. Por este motivo se analizó la correlación de e/a con la histéresis de la transformación, así como con los intervalos de transformación martensítica y transformación austenítica.

La relación e/a se calcula de la siguiente forma:

$$e/a = \sum_{1}^{i} x_i n_i$$

En donde:

$x_i$ =fracción molar del elemento  $i$

$n_i$ =número de electrones de valencia del elemento  $i$

En la Figura 3. 2 se observa que no hay una tendencia apreciable entre el valor de e/a y la histéresis. En el caso de los intervalos de transformación tampoco se observa una correlación entre estos y el factor e/a.

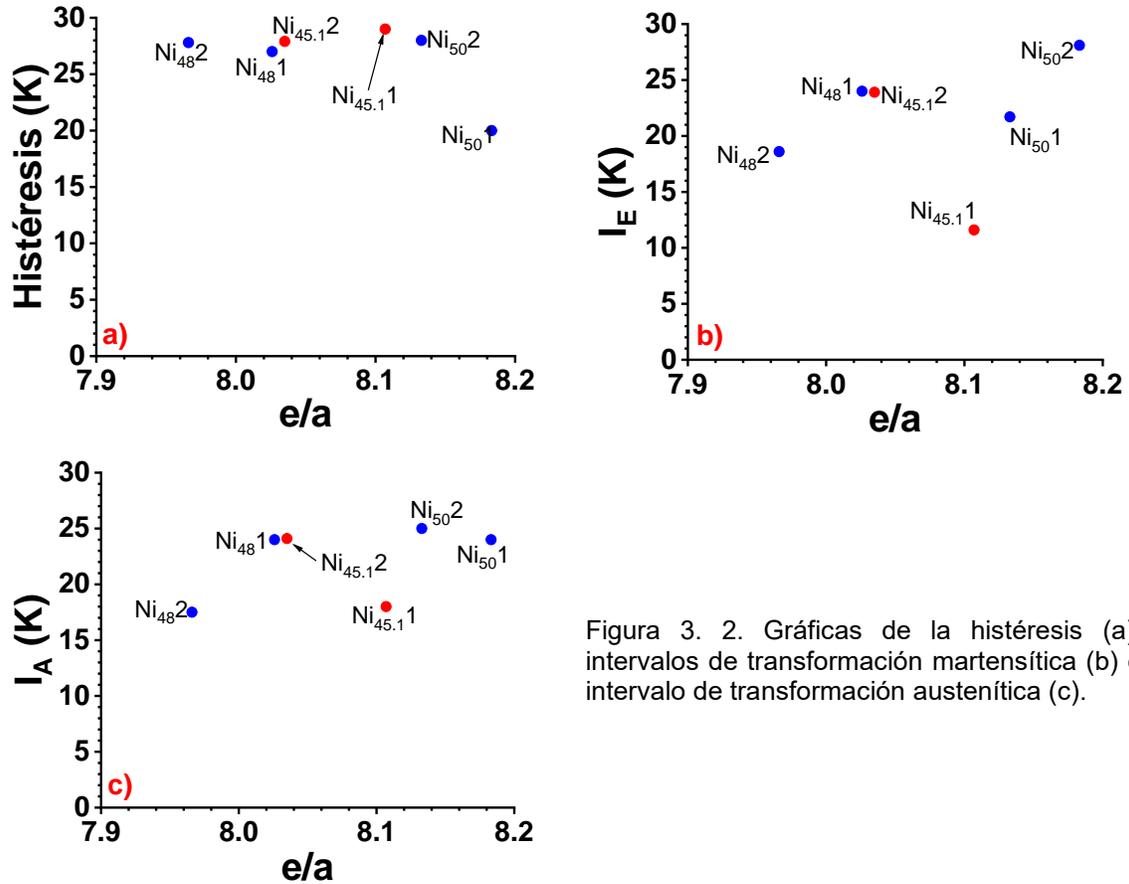
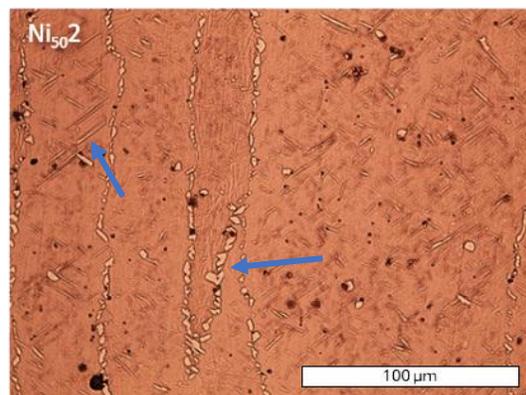
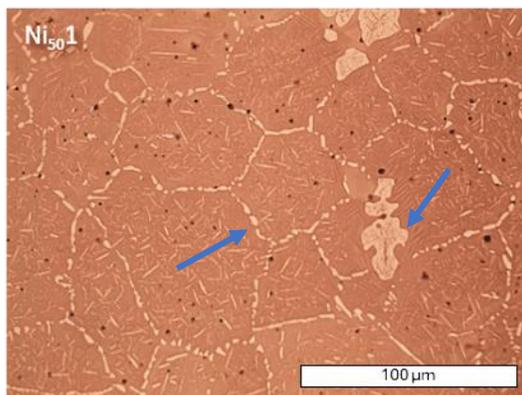


Figura 3. 2. Gráficas de la histéresis (a), intervalos de transformación martensítica (b) e intervalo de transformación austenítica (c).

### 3. 1. 2 Caracterización microestructural

Mediante microscopía óptica se obtuvieron las micrografías de la Figura 3. 3 , para lo cual las muestras fueron atacadas con una solución ácida. Se observa que todas las aleaciones presentan una fase martensítica (lo esperado según los resultados de DSC), aunque en las aleaciones con 45.1 % at de níquel las placas de martensita se ven mejor y de mayor tamaño.



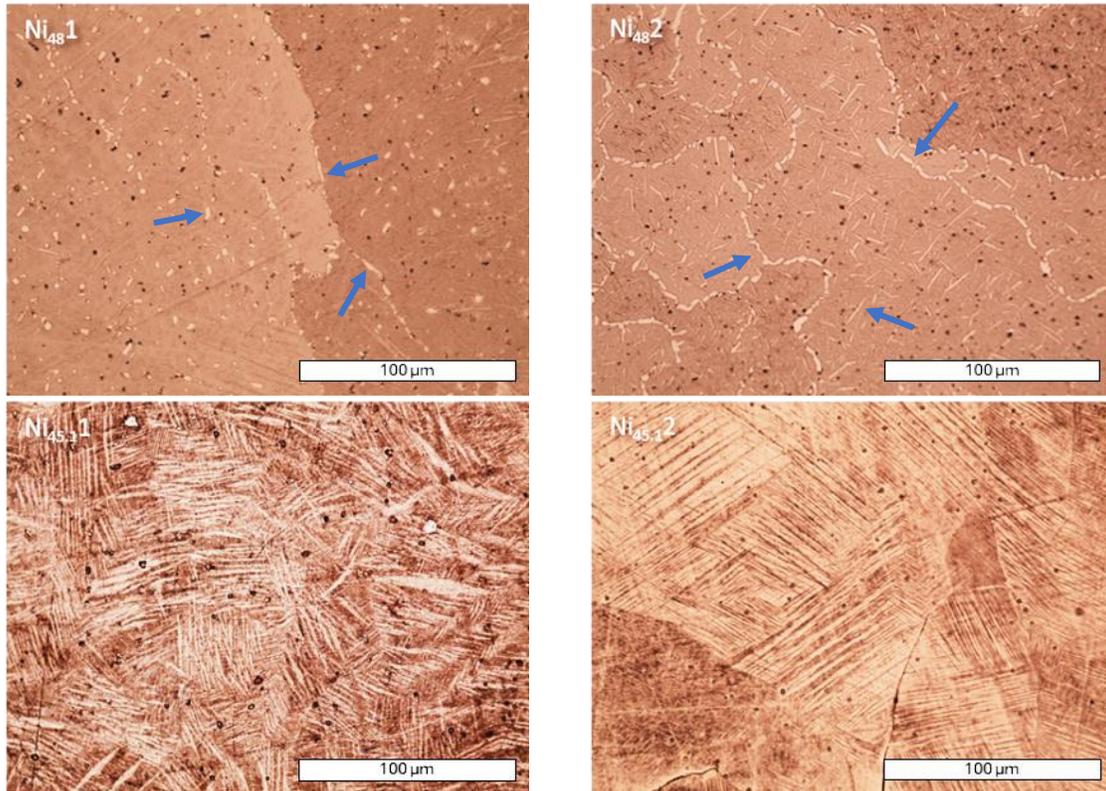


Figura 3. 3. Micrografías con ataque químico de las aleaciones ternarias de la primera etapa.

Las muestras con 50 y 48 % de níquel tienen precipitados claros que se encuentran en la frontera de los granos y dentro del mismo (señalados con flechas azules). Por otro lado, también se observan pequeñas partículas oscuras en todas las aleaciones, las cuales se han reportado como impurezas ricas en titanio [30]. Estos precipitados fueron cuantificados por análisis de imagen utilizando el software *ImageJ*, dando como resultado en un porcentaje en área menor a 1.

La Figura 3. 4 muestra las micrografías por MEB de la aleación Ni<sub>48</sub>1, en ellas se observan los dos tipos de precipitados, los cuales están señalados con flechas verdes y azules. En la imagen b) se observan dichas partículas a una mayor magnificación; en esta imagen se observa un poro en una circunferencia roja, mostrando la diferencia entre una cavidad y los precipitados señalados con flechas verdes.

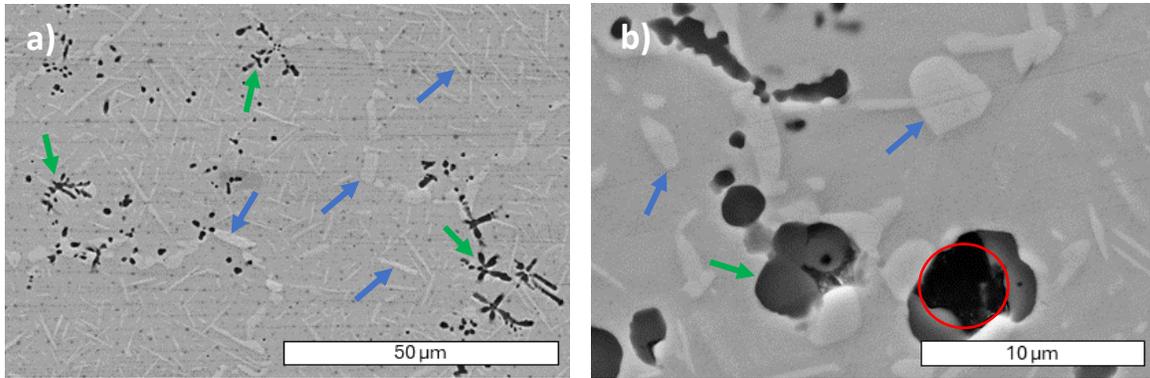


Figura 3. 4. Micrografías mediante Microscopía Electrónica de Barrido de la muestra Ni<sub>48</sub>1. La señal detectada corresponde a electrones retrodispersados.

### 3. 1. 3 Composición química

Se determinó la composición química de la muestra mediante espectroscopía de energía dispersiva en un microscopio electrónico de barrido. En la tabla Tabla 3. 3 se muestra la composición química promedio de las muestras. Se observa que en general, un porcentaje de Mn se pierde, sin embargo, la pérdida para cada aleación es diferente, por lo cual no se puede determinar un porcentaje de pérdida por elemento.

Tabla 3. 3. Composición química obtenida mediante EDS.

Nominal	Muestra	Obtenida
Ni <sub>50</sub> Mn <sub>37.5</sub> Ti <sub>12.5</sub>	Ni <sub>50</sub> 1	Ni <sub>51.5±0.4</sub> Mn <sub>36.3±0.4</sub> Ti <sub>12.1±0.2</sub>
	Ni <sub>50</sub> 2	Ni <sub>50.5±0.4</sub> Mn <sub>36.9±0.3</sub> Ti <sub>12.7±0.1</sub>
Ni <sub>48</sub> Mn <sub>36</sub> Ti <sub>16</sub>	Ni <sub>48</sub> 1	Ni <sub>51.2±0.2</sub> Mn <sub>31.8±0.3</sub> Ti <sub>17±0.2</sub>
	Ni <sub>48</sub> 2	Ni <sub>49.4±0.3</sub> Mn <sub>33.4±0.3</sub> Ti <sub>17.2±0.2</sub>
Ni <sub>45.1</sub> Mn <sub>44.9</sub> Ti <sub>10</sub>	Ni <sub>45.1</sub> 1	Ni <sub>47±0.2</sub> Mn <sub>42.9±0.3</sub> Ti <sub>10.2±0.1</sub>
	Ni <sub>45.1</sub> 2	Ni <sub>44.8±0.5</sub> Mn <sub>44.9±0.4</sub> Ti <sub>10.3±0.1</sub>

También se realizaron EDS puntuales en los precipitados observados en las micrografías (Figura 3. 3 y Figura 3. 4), Los precipitados señalados en azul tienen la siguiente composición química en porcentaje atómico Ni<sub>69.9±0.6</sub>Mn<sub>6.4±0.4</sub>Ti<sub>23.7±0.2</sub>, mientras que los precipitados señalados en verde tienen la siguiente composición química Ni<sub>15.3±5.8</sub>Mn<sub>12.2±6.3</sub>Ti<sub>72.5±12.1</sub>. La composición de los precipitados ricos en titanio presenta una desviación estándar significativa, sin embargo, esto puede deberse a que, por su tamaño, parte de la señal proviene de la matriz.

### 3. 1. 4 Difracción de rayos X

Con la finalidad de identificar la fase rica en Ni (precipitados claros), se realizaron análisis de difracción de rayos X en polvo a dos de las aleaciones sintetizadas, una con los precipitados ricos en Ni y la otra sin ellos (según lo observado por microscopía). Estos difractogramas se muestran en la Figura 3. 5, donde con líneas punteadas en color azul se identifican los picos correspondientes a la fase  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ , según los datos de la carta cristalográfica PDF Card 04-007-1577. El pico difractado con mayor intensidad de la fase  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  es el correspondiente al plano (202), el cual se observa claramente en el difractograma de la aleación  $\text{Ni}_{50}1$  mientras que no está presente en la aleación  $\text{Ni}_{45.1}2$ . Debido a la poca cantidad de los precipitados ricos en titanio, no se espera que aparezcan sus reflexiones en los difractogramas. Por otra parte, debido a que las temperaturas de transformación están por encima de la temperatura ambiente, todas las muestras se encuentran en fase martensita, tal como se observa en las micrografías. Los picos no identificados en la Figura 3. 5 corresponden a dicha fase y se discutirá en la segunda etapa.

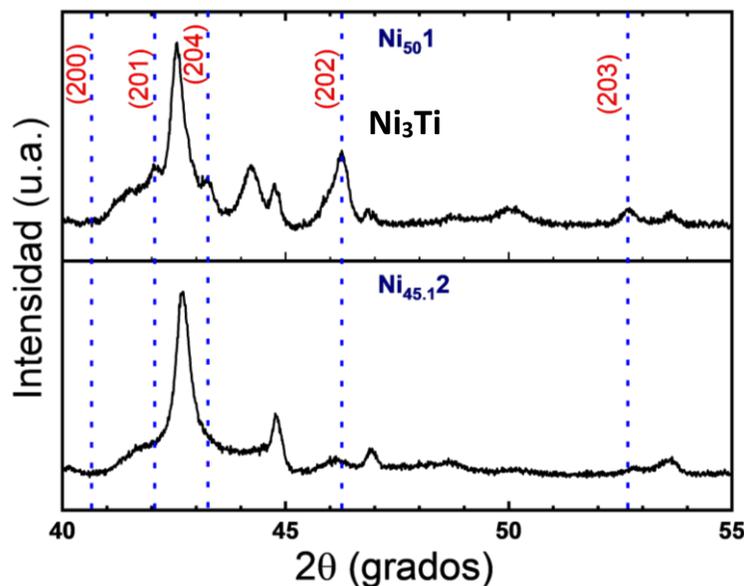


Figura 3. 5. Difractogramas de las aleaciones  $\text{Ni}_{45.1}2$  (superior) y  $\text{Ni}_{50}1$  (inferior).

De acuerdo con los resultados obtenidos, las aleaciones  $\text{Ni}_{45.1}1$  y  $\text{Ni}_{45.1}2$  son prácticamente monofásicas al no tener los precipitados  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  y presentar menos del uno por ciento de los precipitados ricos en titanio. Es por esto por lo que se toma la composición química  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{43}\text{Ti}_{10}$  como base para las síntesis de las aleaciones cuaternarias, en donde 2% at. de Ni será sustituido por algún elemento del bloque p (Al, Ga, In o Sn).

### 3.2. Segunda etapa: caracterización de la aleación cuaternaria.

A continuación, se describen los resultados obtenidos durante la segunda etapa de la experimentación, en la cual, a la aleación ternaria obtenida en la primera etapa, se le sustituye un 2 % at. de Ni por alguno de los siguientes elementos: Al, Ga, In o Sn. Es decir, la composición química en % at. es  $Ni_{45}Mn_{43}Ti_{10}X_2$  donde X es alguno de los elementos antes mencionados. Para fines prácticos, se utilizará la siguiente nomenclatura  $X=Al_2$ ,  $X=Ga_2$ ,  $X=In_2$  y  $X=Sn_2$ , según el cuarto elemento agregado, mientras que la aleación ternaria será referida como  $X=0$ .

#### 3. 2. 1 Caracterización de la transformación martensítica

En la Figura 3. 6 se observan las curvas obtenidas por calorimetría diferencial de barrido. En dicha figura se aprecia que, al agregar cualquiera de los cuatro elementos del bloque p a la aleación ternaria, la transformación martensítica se desplaza a menores temperaturas; siendo el estaño el elemento que tiene el mayor efecto.

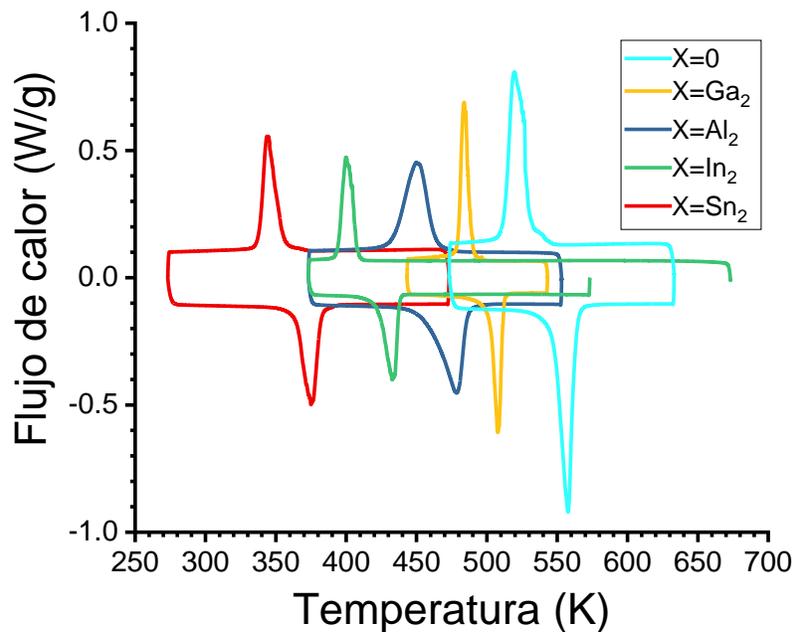


Figura 3. 6. Curvas de Calorimetría Diferencial de Barrido de las aleaciones sintetizadas en la segunda etapa.

En la Tabla 3. 4 se observan las temperaturas características de la transformación de fase, así como la entalpía, entropía e histéresis térmica. La aleación ternaria ( $X=0$ ) es la que tiene la mayor entalpía y entropía de transformación, sin embargo, también tiene las temperaturas de transformación más altas y la mayor histéresis. La aleación con Ga destaca entre las aleaciones cuaternarias, pues tuvo una

reducción de 33.5% en la histéresis térmica en comparación con la ternaria. El Sn fue el elemento que más desplazó la transformación martensítica a menores temperaturas, aproximadamente 180 K. Sin embargo, la histéresis sólo disminuyó 18%.

Tabla 3. 4. Temperaturas características de la transformación martensítica, entalpía y entropía de transformación.

Muestra	M <sub>f</sub> (K)	M <sub>s</sub> (K)	A <sub>s</sub> (K)	A <sub>f</sub> (K)	ΔH <sub>M</sub> (J/g)	ΔS <sub>M</sub> (J/g K)	ΔH <sub>A</sub> (J/g)	ΔS <sub>A</sub> (J/g K)	Histéresis (K)
X=0	514	534	545	562	50.4	96.4	-46.2	-83.3	33
X=Al <sub>2</sub>	435	462	454	484	40.2	89.4	-38.1	-80.7	24
X=Ga <sub>2</sub>	480	489	498	511	39.9	82.4	-36.5	-72	22
X=In <sub>2</sub>	396	407	420	436	34.6	86.2	-32.3	-75.1	30
X=Sn <sub>2</sub>	340	356	364	381	28.9	83.2	-27.5	-73.7	27

En la Figura 3. 7 se observa el efecto del cuarto elemento sobre la histéresis térmica. Después del Ga, el Al es el elemento que tiene un mayor efecto sobre esta. Por el contrario, el elemento que tuvo un menor efecto fue el In.

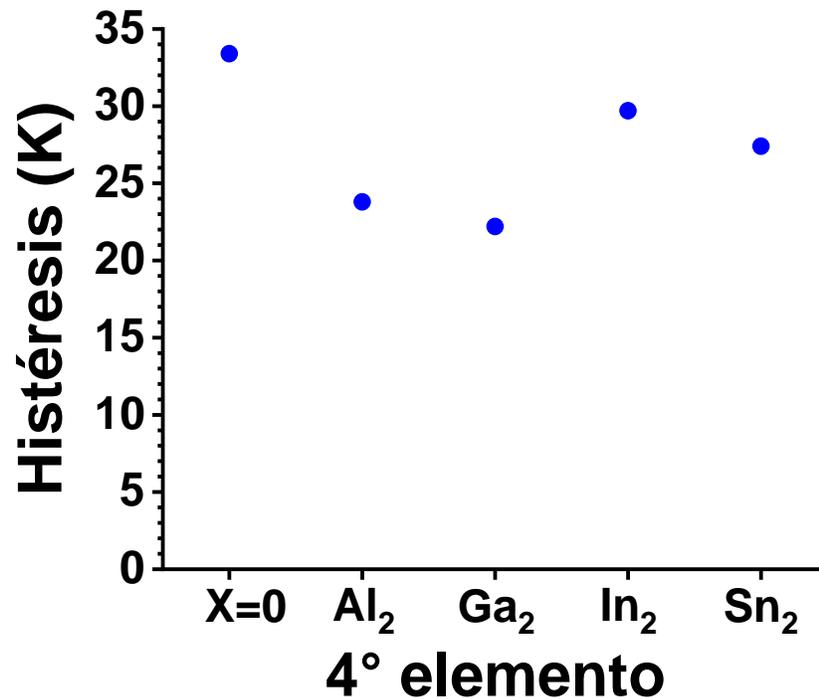


Figura 3. 7. Efecto del cuarto elemento en la histéresis térmica

En la Figura 3. 8 se observa el efecto del cuarto elemento sobre los intervalos de transformación. El galio, al igual que en el caso de la histéresis, es el elemento que provocó una mayor disminución. Por el contrario, el Al fue el único elemento que incrementó los intervalos de transformación.

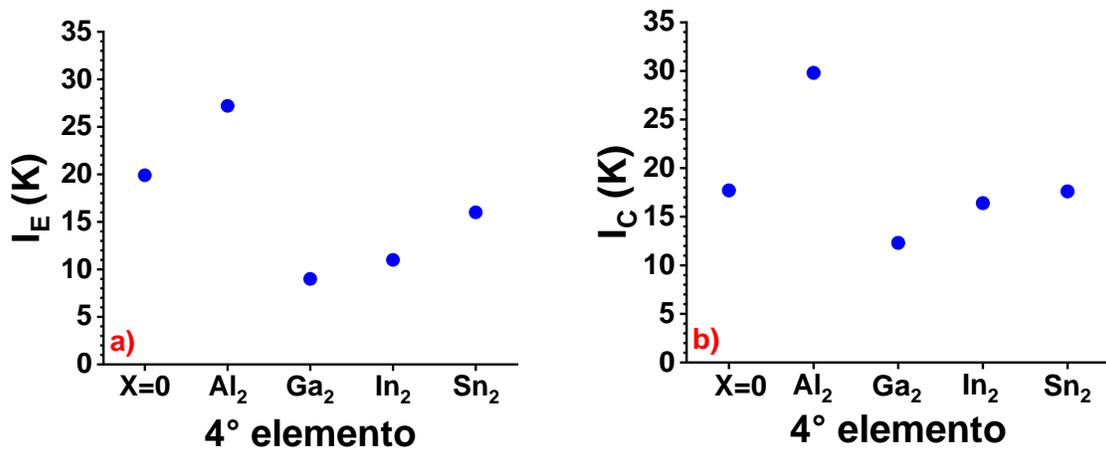


Figura 3. 8. Efecto del cuarto elemento en el intervalo de transformación martensítica (a) y el intervalo de transformación austenítica (b).

De acuerdo con la Figura 3. 9, la aleación ternaria, que tiene el mayor valor de  $e/a$ , es la que tiene las mayores temperaturas  $M_s$  y  $A_s$ . En cambio, las aleaciones cuaternarias, cuyo valor de  $e/a$  es menor que el de la aleación ternaria, también presentan menores temperaturas de transformación. Sin embargo, es importante destacar que, debido a la dispersión de los resultados, no se observa una correlación clara.

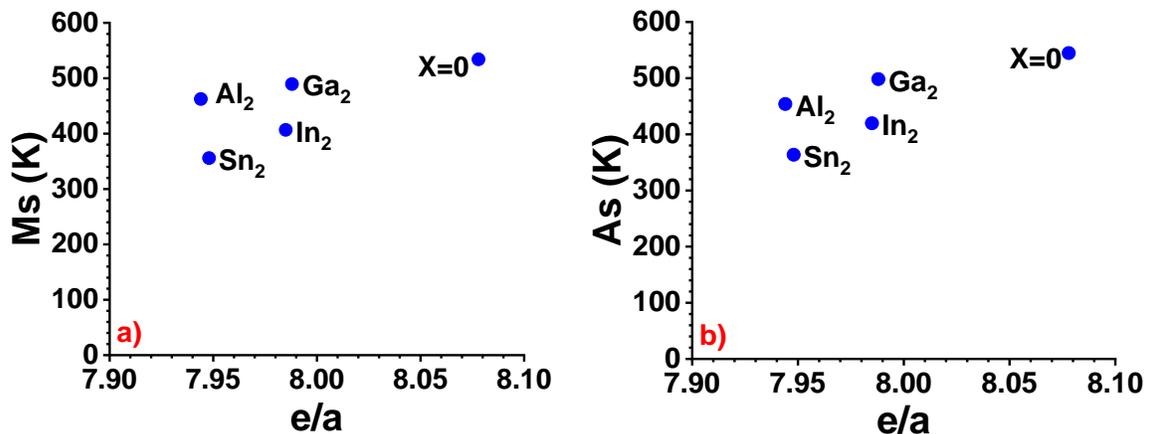


Figura 3. 9. Temperatura de inicio de la transformación martensítica (a) y temperatura de inicio de la transformación austenítica (b) en función de la relación  $e/a$ .

En el caso de la histéresis térmica (Figura 3. 10) también se observa que un menor valor de  $e/a$  con respecto a la aleación ternaria, tendrá menor histéresis, sin embargo, tampoco se observa una tendencia de la histéresis con respecto a  $e/a$ .

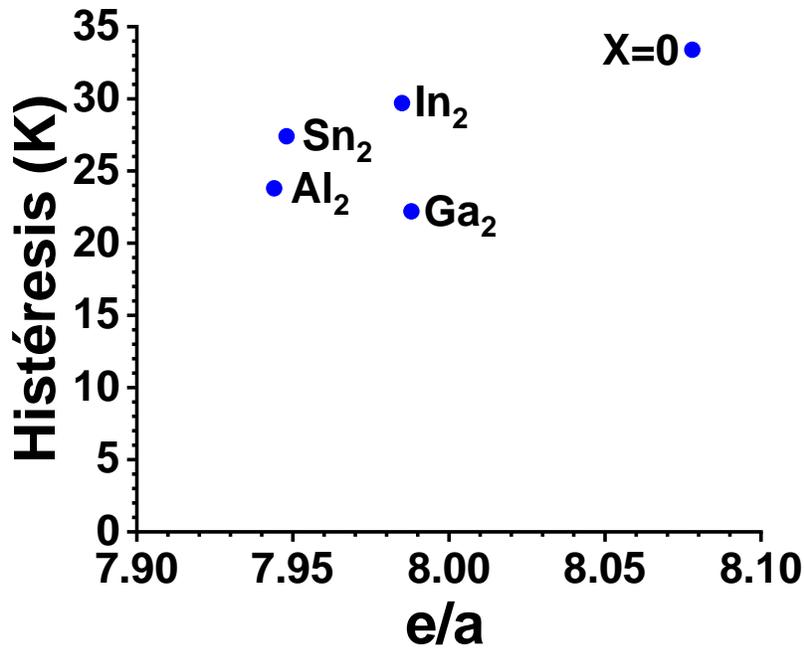


Figura 3. 10. Histéresis en función de  $e/a$ .

En la Figura 3. 11, se aprecia que, en el caso del Al, a pesar de tener un menor valor de  $e/a$ , los intervalos de transformación martensítica y austenítica son mayores que los de la aleación ternaria. Por el contrario, el Ga es el elemento que tuvo un mayor efecto sobre estos intervalos.

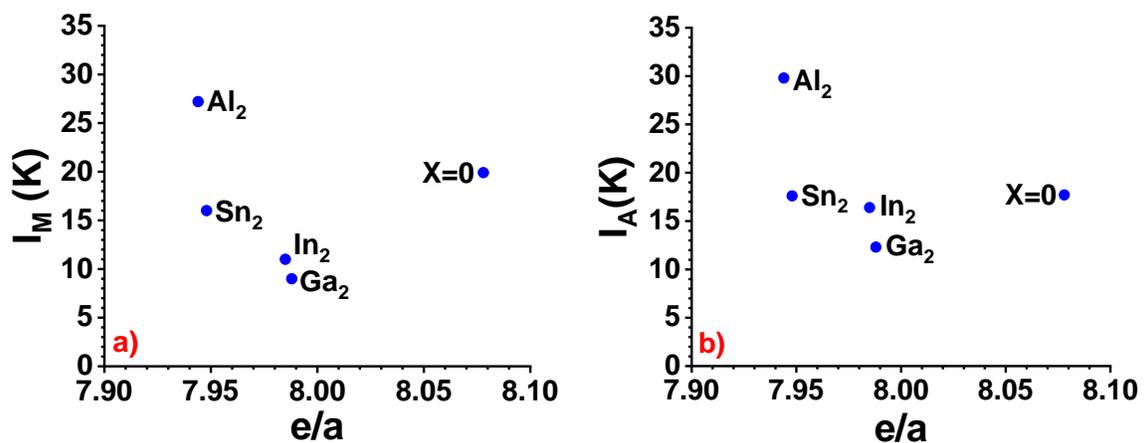
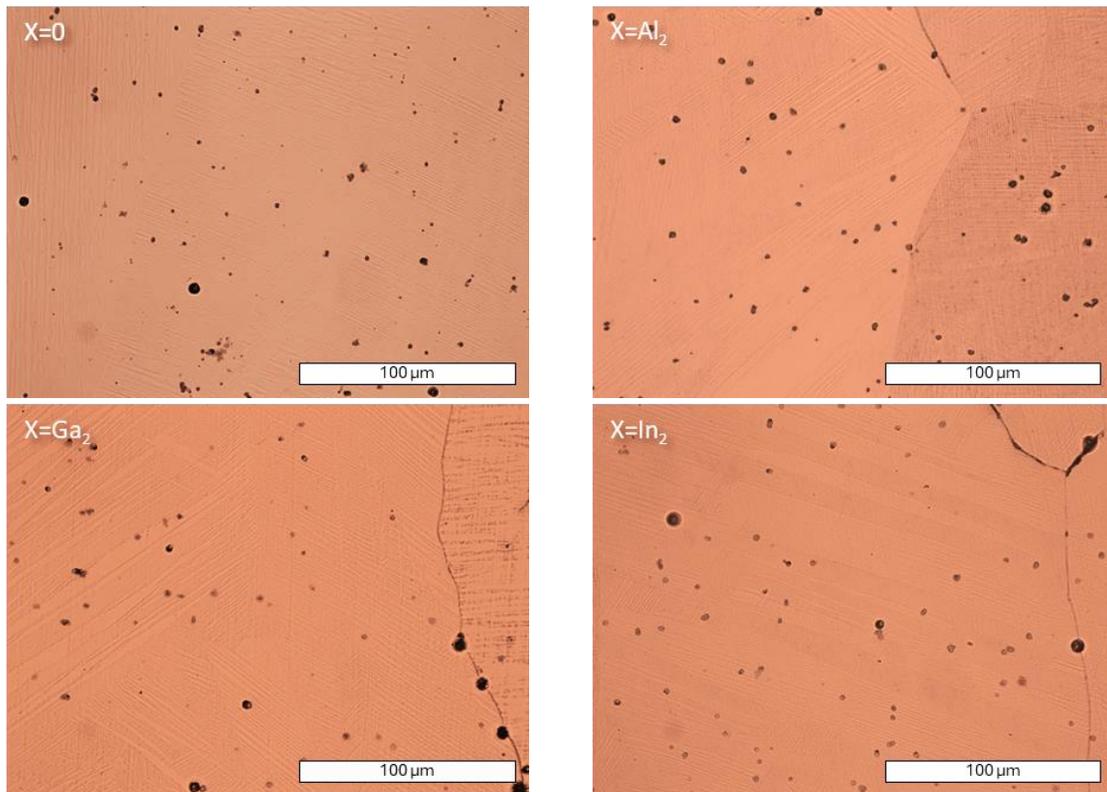


Figura 3. 11. Gráficos del intervalo de transformación martensítica (a) e intervalo de transformación austenítica (b) en función de  $e/a$ .

### 3. 2. 2 Caracterización microestructural

Las micrografías obtenidas mediante microscopía óptica se muestran en la Figura 3.12. En ellas, el ataque químico revela que todas tienen una matriz martensítica (lo cual es congruente con lo obtenido mediante DSC). Así mismo, en todas se observan las impurezas ricas en titanio, sin embargo, la cantidad de estos precipitados no presenta un cambio apreciable entre la aleación ternaria y las cuaternarias. Es decir, que la adición del 2% del cuarto elemento no provocó aumento en la cantidad de precipitados (como se verá más adelante), o bien, la precipitación de otra (tercera) fase. Cabe señalar que, para revelar la microestructura, se realiza un ataque químico que tiene un mayor efecto en la interfase entre estos precipitados y la matriz, dando una apariencia de mayor tamaño que generalmente se aprecia conforme aumenta el tiempo de ataque químico.



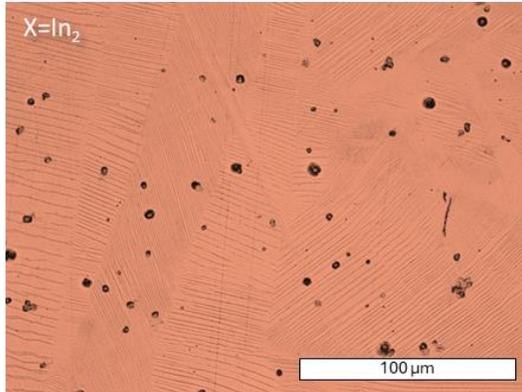
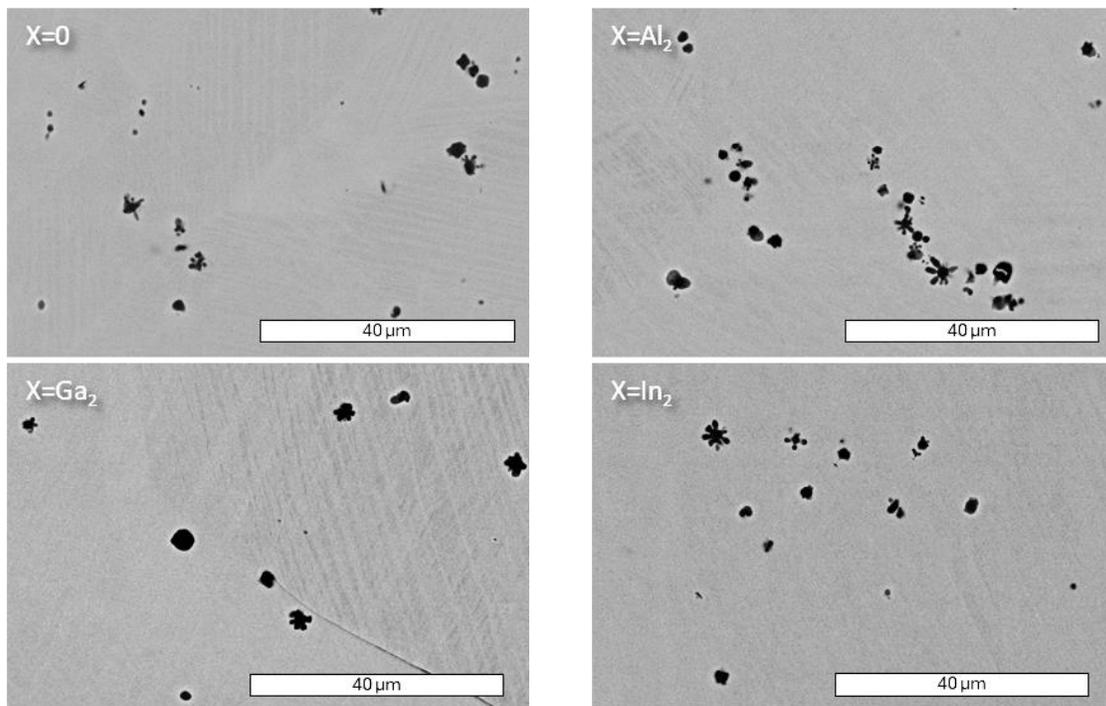


Figura 3.12. Micrografías con ataque químico de las aleaciones sintetizadas.

En la Figura 3.13 se muestran las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido, éstas corresponden a la señal de electrones retrodispersados. En ellas se aprecian los precipitados mostrados en la figura anterior, los cuales fueron analizados mediante EDS. El resultado fue que estos precipitados son ricos en titanio. También se observa que en general su tamaño es menor a 5 μm.



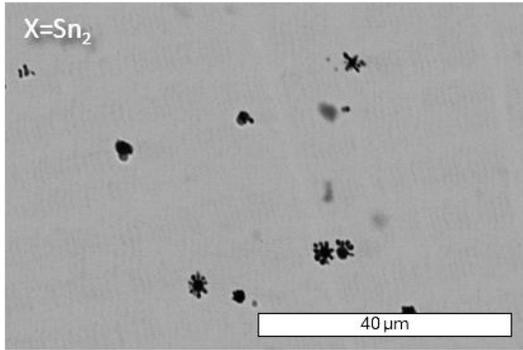


Figura 3. 13. Micrografías mediante microscopía electrónica de barrido de las aleaciones sintetizadas.

Se determinó el porcentaje en área de los precipitados ricos en Ti utilizando imágenes de microscopía óptica sin ataque químico y mediante el uso del software *ImageJ*, estos resultados pueden verse en el anexo 1. El gráfico de la Figura 3. 14 muestra que el indio es el único elemento que presenta un porcentaje mayor a 1, en cambio, todas las otras aleaciones se encuentran por debajo de este valor. El galio es el elemento que presenta un menor porcentaje de precipitados.

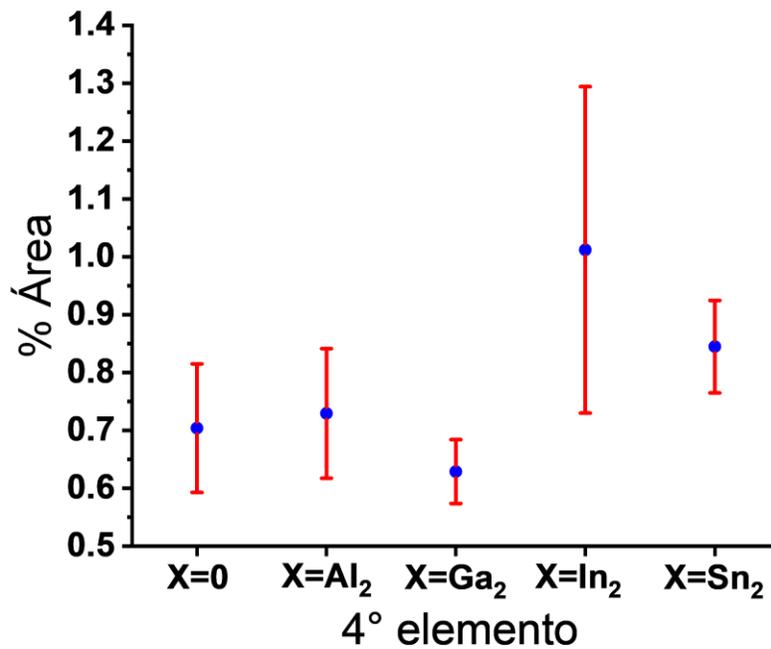


Figura 3. 14. Porcentaje en área de los precipitados ricos en titanio en función del cuarto elemento.

### 3. 2. 3 Composición química

La Tabla 3. 5 muestra las composiciones químicas obtenidas para cada aleación. Se realizaron 10 mapeos de EDS a una magnificación de 250 aumentos a cada una de las aleaciones con la finalidad de cubrir la mayor área posible y así determinar su composición química global. En dicha tabla se observa que en tres de las aleaciones hay una menor cantidad de Mn, lo que probablemente se debe a la oxidación paulatina conforme se realizan las fusiones para elaborar la aleación.

Los análisis químicos puntuales realizados a las partículas oscuras que se observan en la Figura 3. 13 muestran que están constituidas principalmente por titanio. Es relevante resaltar que los resultados muestran una gran desviación estándar, lo cual posiblemente se debe a que, por su tamaño, parte de la señal captada por el detector pertenece a la matriz, es decir, la martensita.

Tabla 3. 5. Composición química de las aleaciones obtenidas mediante EDS.

Nominal	Nomenclatura	Obtenida
Ni <sub>47</sub> Mn <sub>43</sub> Ti <sub>10</sub>	X=0	Ni <sub>46.3±0.2</sub> Mn <sub>43.2±0.2</sub> Ti <sub>10.6±0.1</sub>
Ni <sub>45</sub> Mn <sub>43</sub> Ti <sub>10</sub> Al <sub>2</sub>	X=Al <sub>2</sub>	Ni <sub>45.2±0.2</sub> Mn <sub>42±0.2</sub> Ti <sub>10±0.1</sub> Al <sub>2.8±0.4</sub>
Ni <sub>45</sub> Mn <sub>43</sub> Ti <sub>10</sub> Ga <sub>2</sub>	X=Ga <sub>2</sub>	Ni <sub>45.8±0.3</sub> Mn <sub>42±0.3</sub> Ti <sub>10.2±0.1</sub> Ga <sub>2±0.3</sub>
Ni <sub>45</sub> Mn <sub>43</sub> Ti <sub>10</sub> In <sub>2</sub>	X=In <sub>2</sub>	Ni <sub>45.6±0.2</sub> Mn <sub>42.1±0.5</sub> Ti <sub>10.6±0.4</sub> In <sub>1.8±0.1</sub>
Ni <sub>45</sub> Mn <sub>43</sub> Ti <sub>10</sub> Sn <sub>2</sub>	X=Sn <sub>2</sub>	Ni <sub>44.3±0.2</sub> Mn <sub>43±0.2</sub> Ti <sub>10.6±0.1</sub> Sn <sub>2.1±0.0</sub>

### 3. 2. 4 Difracción de rayos x

En la Figura 3. 15 se observan los difractogramas obtenidos para la aleación ternaria y las cuaternarias. En diversos estudios se ha reportado que las aleaciones del sistema Ni-Mn-Ti presentan una estructura modulada 5M, es decir, con estructura monoclinica [31], [32]. Los picos indexados en la Figura 3. 15 corresponden a los reportados por Wei [32]. Además, se tomó como referencia la carta cristalográfica PDF Card-04-015-2979 la cual corresponde a una aleación Ni<sub>50</sub>Mn<sub>28.75</sub>Ga<sub>21.25</sub> con una estructura 5M. A pesar de que los difractogramas presentan los mismos picos, estos experimentan un ligero desplazamiento, posiblemente debido a que al estar dopados con diferentes elementos aleantes, los parámetros de red cambian. Por otro lado, Cabe destacar que no están presentes los picos correspondientes a la fase Ni<sub>3</sub>Ti, lo cual es coherente con lo observado en las micrografías.

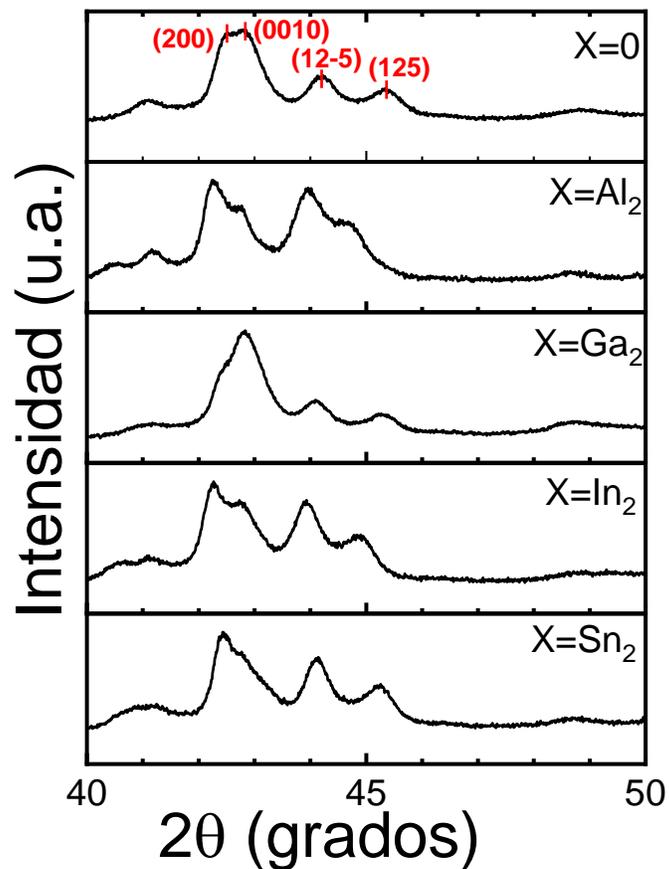


Figura 3. 15. Difractogramas obtenidos de la aleación ternaria y las cuaternarias.

De acuerdo con los datos obtenidos durante esta etapa experimental, las aleaciones son prácticamente monofásicas debido a que, en general, los precipitados están en un porcentaje de área menor al 1. Además, ni las micrografías ni los difractogramas muestran la presencia de los precipitados  $Ni_3Ti$ . Por otro lado, el Ga es el elemento que tiene un mayor efecto sobre la histéresis térmica y los intervalos de transformación.

#### 4. Conclusiones

1. De las aleaciones ternarias de Ni-Mn-Ti sintetizadas en este trabajo, se encontró una composición que prácticamente sólo contiene una fase. Dicha composición fue  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{43}\text{Ti}_{10}$  con un tratamiento térmico de  $1173^\circ\text{C}$  durante 24 horas y temple en agua a temperatura ambiente.
2. La sustitución de 2% atómico de Ni por algún elemento del bloque p (Al, In, Ga o Sn) en la aleación  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{43}\text{Ti}_{10}$  no generan precipitación de una tercera fase ni aumenta la cantidad de los precipitados ricos en Ti.
3. La adición de un cuarto elemento del bloque p desplaza la transformación martensítica de la aleación  $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{43}\text{Ti}_{10}\text{X}_2$  (donde X es el cuarto elemento) a menor temperatura.
4. La aleación con Ga fue la que presentó la menor histéresis térmica, logrando una reducción de un 33.5% con respecto a la aleación ternaria.
5. Los menores intervalos de transformación martensítica se obtuvieron para la aleación con galio.
6. La adición de 2 % atómico de Sn provocó una mayor disminución de las temperaturas de transformación que las obtenidas por la adición de Al, Ga ó In. La disminución fue en promedio 178 K.

## Referencias bibliográficas

- [1] A. Concilio y L. Lecce, “Historical background and future perspectives”, *Shape Memory Alloy Engineering: For Aerospace, Structural, and Biomedical Applications*, pp. 3–52, ene. 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-819264-1.00001-7.
- [2] M. L. Muñoz y D. Blanco, “Materiales inteligentes: aleaciones con memoria de forma (SMA)”, 2009. [En línea]. Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/258108524>
- [3] N. K. Simha, P. S. Rama Sreekanth, y S. B. Venkata Siva, “Shape-Memory Alloys”, en *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2017. doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.00874-2.
- [4] D. A. Porter, K. E. Easterling, y M. Y. Sherif, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Third Edition. Boca Raton, 2009.
- [5] E. A. Torres-López, J. J. Arbeláez-Toro, y D. A. Hincapié-Zuluaga, “Aspectos Generales acerca de la Transformación Martensítica General Aspects about the Martensitic Transformation”, [En línea]. Disponible en: [www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0123-77992013000200009#:~:text=Latransformaciónmartensíticaesunmecanismo,modifus...](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0123-77992013000200009#:~:text=Latransformaciónmartensíticaesunmecanismo,modifus...)
- [6] B. A. Carlos Espinoza Torres Dra Adriana M Condó y B. A. Carlos Espinoza Torres, “TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA Y EFECTO MEMORIA EN MATERIALES MICRO Y NANOESRUCTURADOS”.
- [7] R. W. Cahn y P. Haasen, *Physical Metallurgy*, 4a ed., vol. 2. North Holland, 1996.
- [8] V. Antonucci y A. Martone, “Phenomenology of shape memory alloys”, en *Shape Memory Alloy Engineering: For Aerospace, Structural, and Biomedical Applications*, Elsevier, 2021, pp. 115–139. doi: 10.1016/B978-0-12-819264-1.00004-2.
- [9] X. M. Huang *et al.*, “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, ago. 2020, doi: 10.1016/j.scriptamat.2020.04.001.
- [10] M. R. Ricciardi y V. Antonucci, “Experimental characterization of shape memory alloys”, en *Shape Memory Alloy Engineering: For Aerospace, Structural, and Biomedical Applications*, Elsevier, 2021, pp. 141–164. doi: 10.1016/B978-0-12-819264-1.00005-4.
- [11] Y. Zhao y J. Sun, “Study on the characteristics of phase in turning NiTi shape memory alloy”, *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 98. Elsevier Ltd, pp. 277–284, el 28 de julio de 2023. doi: 10.1016/j.jmapro.2023.05.009.
- [12] H. Gu, L. Bumke, C. Chluba, E. Quandt, y R. D. James, “Phase engineering and supercompatibility of shape memory alloys”, *Materials Today*, vol. 21, núm. 3.

Elsevier B.V., pp. 265–277, el 1 de abril de 2018. doi:  
10.1016/j.mattod.2017.10.002.

- [13] H. Yu y M. L. Young, “Effect of temperature on high strain rate deformation of austenitic shape memory alloys by phenomenological modeling”, *J Alloys Compd*, vol. 797, pp. 194–204, ago. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.05.041.
- [14] C. Aprea, A. Greco, A. Maiorino, y C. Masselli, “Solid-state refrigeration: A comparison of the energy performances of caloric materials operating in an active caloric regenerator”, *Energy*, vol. 165, pp. 439–455, dic. 2018, doi: 10.1016/j.energy.2018.09.114.
- [15] J. Chen, L. Lei, y G. Fang, “Elastocaloric cooling of shape memory alloys: A review”, *Materials Today Communications*, vol. 28. Elsevier Ltd, el 1 de septiembre de 2021. doi: 10.1016/j.mtcomm.2021.102706.
- [16] P. Kabirifar, A. Žerovnik, Ž. Ahčin, L. Porenta, M. Brojan, y J. Tušek, “Elastocaloric cooling: State-of-the-art and future challenges in designing regenerative elastocaloric devices”, *Strojniski Vestnik/Journal of Mechanical Engineering*, vol. 65, núm. 11–12. Assoc. of Mechanical Eng. and Technicians of Slovenia, pp. 615–630, 2019. doi: 10.5545/sv-jme.2019.6369.
- [17] United Nations Environment Programme, *Handbook for the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer*, Third edition. Nairobi, Kenia: Ozone Secretariat, 2019.
- [18] M. Masche, L. Ianniciello, J. Tušek, y K. Engelbrecht, “Impact of hysteresis on caloric cooling performance”, *International Journal of Refrigeration*, vol. 121, pp. 302–312, ene. 2021, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2020.10.012.
- [19] A. Kitanovski, J. Tušek, U. Tomc, U. Plaznik, M. Ožbolt, y A. Poredoš, “Green Energy and Technology Magnetocaloric Energy Conversion From Theory to Applications”. [En línea]. Disponible en: <http://www.springer.com/series/8059>
- [20] A. Greco, C. Aprea, A. Maiorino, y C. Masselli, “A review of the state of the art of solid-state caloric cooling processes at room-temperature before 2019”, *International Journal of Refrigeration*, vol. 106. Elsevier Ltd, pp. 66–88, el 1 de octubre de 2019. doi: 10.1016/j.ijrefrig.2019.06.034.
- [21] F. Villa *et al.*, “Effect of the thermal processing on the microstructural, functional and mechanical properties of cast polycrystalline NiMnTi alloys”, *J Alloys Compd*, vol. 1000, p. 175099, sep. 2024, doi: 10.1016/j.jallcom.2024.175099.
- [22] L. Mañosa y A. Planes, “Materials with Giant Mechanocaloric Effects: Cooling by Strength”, *Advanced Materials*, vol. 29, núm. 11. Wiley-VCH Verlag, el 21 de marzo de 2017. doi: 10.1002/adma.201603607.
- [23] U.S. Department of Energy, “Energy Savings Potential and RD&D Opportunities for Non-Vapor-Compression HVAC Technologies”, mar. 2014. doi: 10.2172/1220817.

- [24] VHK and ARMINES, “Commission Regulation (EC) No. 643/2009 with regard to ecodesign requirements for household refrigeration appliances and Commission Delegated Regulation (EU) No. 1060/2010 with regard to energy labelling of household refrigeration appliances”, Brussels, 2016.
- [25] Z. Y. Wei *et al.*, “Realization of multifunctional shape-memory ferromagnets in all- d -metal Heusler phases”, *Appl Phys Lett*, vol. 107, núm. 2, jul. 2015, doi: 10.1063/1.4927058.
- [26] D. Cong *et al.*, “Colossal Elastocaloric Effect in Ferroelastic Ni-Mn-Ti Alloys”, *Phys Rev Lett*, vol. 122, núm. 25, jun. 2019, doi: 10.1103/PhysRevLett.122.255703.
- [27] M. Imran y X. Zhang, “Recent developments on the cyclic stability in elastocaloric materials”, *Materials and Design*, vol. 195. Elsevier Ltd, el 1 de octubre de 2020. doi: 10.1016/j.matdes.2020.109030.
- [28] P. Chowdhury, L. Patriarca, G. Ren, y H. Sehitoglu, “Molecular dynamics modeling of NiTi superelasticity in presence of nanoprecipitates”, *Int J Plast*, vol. 81, pp. 152–167, jun. 2016, doi: 10.1016/j.ijplas.2016.01.011.
- [29] K. K. Jee, P. L. Potapov, S. Y. Song, y M. C. Shin, “SHAPE MEMORY EFFECT IN NiAl AND N&In-BASED ALLOYS”, 1997.
- [30] F. Zhang *et al.*, “The second-order magnetic phase transition and magnetocaloric effect in all-d-metal NiCoMnTi-based Heusler alloys”, *J Alloys Compd*, vol. 906, jun. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.164337.
- [31] E. S. Belosludtseva, N. N. Kuranova, N. I. Kourov, V. G. Pushin, y A. N. Uksusnikov, “Effect of titanium alloying on the structure, the phase composition, and the thermoelastic martensitic transformations in ternary Ni—Mn—Ti alloys”, *Technical Physics*, vol. 60, núm. 9, pp. 1330–1334, sep. 2015, doi: 10.1134/S1063784215090042.
- [32] Z. Y. Wei *et al.*, “Elastocaloric effect of all- d -metal Heusler NiMnTi(Co) magnetic shape memory alloys by digital image correlation and infrared thermography”, *Appl Phys Lett*, vol. 114, núm. 10, mar. 2019, doi: 10.1063/1.5077076.

## Anexos

**Anexo 1.** Determinación del porcentaje de precipitados (Figura 3. 14) mediante análisis de imagen en *ImageJ*.

En las siguientes tablas **NP** es el número de partículas contabilizadas, **APP** es el área promedio de cada partícula y **% A<sub>P/T</sub>** es el porcentaje de la suma del área de todas las partículas con respecto al área total de la muestra.

Tabla 3. 6. Determinación de porcentaje de precipitados en área para la aleación ternaria x=0.

<b>X=0</b>			
<b>Imagen</b>	<b>NP</b>	<b>APP (μm)</b>	<b>% A<sub>P/T</sub></b>
1	728	3.173	0.873
2	513	2.877	0.558
3	638	2.544	0.614
4	726	2.598	0.713
5	947	2.129	0.762
Promedio	710	2.664	0.704
Des. Est.	142	0.349	0.111

Tabla 3. 7. Determinación de porcentaje de precipitados en área para la aleación cuaternaria x=Al<sub>2</sub>.

<b>X=Al<sub>2</sub></b>			
<b>Imagen</b>	<b>NP</b>	<b>APP (μm)</b>	<b>% A<sub>P/T</sub></b>
1	394	3.548	0.531
2	501	4.234	0.806
3	473	3.771	0.678
4	478	4.519	0.821
5	478	4.462	0.811
Promedio	465	4.107	0.729
Des. Est.	37	0.384	0.112

Tabla 3. 8. Determinación de porcentaje de precipitados en área para la aleación cuaternaria  $x=Ga_2$ .

<b>X=Ga<sub>2</sub></b>			
<b>Imagen</b>	<b>NP</b>	<b>APP (μm)</b>	<b>% A<sub>P/T</sub></b>
1	477	3.192	0.576
2	484	3.8	0.695
3	416	3.81	0.599
4	444	3.435	0.577
5	483	3.814	0.696
Promedio	461	3.610	0.629
Des. Est.	27	0.254	0.055

Tabla 3. 9. Determinación de porcentaje de precipitados en área para la aleación cuaternaria  $x=In_2$ .

<b>X=In<sub>2</sub></b>			
<b>Imagen</b>	<b>NP</b>	<b>APP (μm)</b>	<b>% A<sub>P/T</sub></b>
1	568	3.745	0.804
2	548	4.095	0.848
3	899	2.596	0.882
4	930	2.745	0.965
5	502	3.822	0.725
Promedio	689	3.401	0.845
Des. Est.	185	0.609	0.080

Tabla 3. 10. Determinación de porcentaje de precipitados en área para la aleación cuaternaria  $x=Sn_2$ .

<b>X=Sn<sub>2</sub></b>			
<b>Imagen</b>	<b>NP</b>	<b>APP (μm)</b>	<b>% A<sub>P/T</sub></b>
1	568	3.745	0.804
2	548	4.095	0.848
3	899	2.596	0.882
4	930	2.745	0.965
5	502	3.822	0.725
Promedio	689	3.401	0.845
Des. Est.	185	0.609	0.080