



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

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Estudio del efecto elastocalórico en aleaciones
cuaternarias de las familias Ni-Mn-Ti-Ga, Ni-Mn-In-
Cr y Ni-Mn-V-In a temperatura ambiente**

Tesis que presenta
Luis Angel Ascencio de la Cruz

Para obtener el grado de
Doctor en Nanociencias y Materiales

Codirectores de la Tesis:
Dr. Horacio Flores Zúñiga
Dr. Juan Pablo Ramón Camarillo García

San Luis Potosí, S.L.P., 14 de octubre 2025.



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “Estudio del efecto elastocalórico en aleaciones cuaternarias de las familias Ni-Mn-Ti-Ga, Ni-Mn-In-Cr y Ni-Mn-V-In a temperatura ambiente” presentada para obtener el Grado de Doctor en Nanociencias y Materiales fue elaborada por Luis Angel Ascencio de la Cruz y aprobada el 14 de octubre de 2025 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

Dr. Juan Pablo Ramón Camarillo García

Dr. Sergio Díaz Castañón

Dr. José Luis Sánchez Llamazares

Dr. Daniel Enrique Soto Parra



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Tratamientos Térmicos de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la codirección de los doctores Horacio Flores Zúñiga y Juan Pablo Ramón Camarillo García

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica de la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (No. 930088) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

Dedicatorias

A mi amada esposa.

A mamá, papá, y tía Salud, por su apoyo, sin ellos no hubiera llegado hasta aquí.

Agradecimientos

Expreso mi sincero agradecimiento a mis codirectores, el Dr. Horacio Flores Zúñiga y el Dr. Juan Pablo Ramón Camarillo García, por su orientación y la confianza depositada en este proyecto.

A mi comité tutorial: Dr. Sergio Díaz Castañón, Dr. José Luis Sánchez Llamazares y Dr. Daniel Enrique Soto Parra. Gracias por fortalecer con sus comentarios cada etapa de esta tesis.

Agradezco a la M. C. Beatriz Adriana Rivera Escoto, a la M. C. Ana Iris Peña Maldonado, al Dr. Ignacio Guadalupe Becerril Juárez y a la Dra. Gladis Judith Labrada Delgado por su apoyo en las caracterizaciones estructurales, así como al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) del IPICYT.

Mi agradecimiento al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica y a la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación por la beca con número de registro 930088.

Agradezco al Dr. Pablo Álvarez, al Dr. Javier García, al Dr. David Martínez y a la Dra. Cristina Echeverría, de la Universidad de Oviedo, por hacer de mi estancia una experiencia amena y académicamente enriquecedora.

Agradezco a mis compañeros de laboratorio y amigos que me acompañaron estos años de vida en el IPICYT, que además de brindarme su amistad, fueron grandes profesores en su rama de especialización.

Contenido

Resumen	VII
Abstract	VIII
1 ANTECEDENTES	1
1.1 Aleaciones con memoria de forma.....	1
1.2 Transformación Martensítica.....	1
1.2.1 Temperaturas de transformación martensítica	2
1.2.2 Histéresis térmica	4
1.2.3 Variantes de martensita.....	5
1.2.4 Termodinámica de la transformación martensítica.	6
1.2.5 Transformación martensítica termoelástica y no-termoelástica (Burst).....	6
1.3 Efectos relacionados con la transformación martensítica	7
1.3.1 Efecto tipo caucho	7
1.3.2 Superelasticidad	9
1.4 Efectos calóricos	11
1.4.1 Termodinámica del efecto calórico	13
1.4.2 Efecto elastocalórico	15
1.5 Aleaciones tipo Heusler	16
1.6 Propiedades elastocalóricas del sistema Ni-Mn-Ti.....	18
1.7 Propiedades elastocalóricas del sistema Ni-Mn-In.....	18
1.8 Hipótesis.....	20
1.8.1 Sistema Ni-Mn-Ti-Ga	20
1.8.2 Sistema Ni-Mn-In-Cr	20
1.8.2 Sistema Ni-Mn-V-In.....	20
1.9 Objetivo general.....	21
1.10 Objetivos particulares	21
2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	22
2.1 Síntesis de aleaciones	22
2.2 Tratamientos térmicos.....	25
2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	25
2.4 Difracción de rayos X	25
2.4 Análisis microestructural y elemental	26

2.4 Medición del efecto elastocalórico	27
2.5 Medición de curvas esfuerzo-deformación	27
3 RESULTADOS Y DISCUSIONES DEL SISTEMA Ni-Mn-Ti-Ga	28
3.1 Calorimetría diferencia de barrido	28
3.2 Caracterización estructural mediante microscopia electrónica de barrido.	30
3.3 Caracterización elemental mediante espectroscopia de energía dispersa.	31
3.4 Difracción de rayos X y Refinamiento Rietveld	32
3.5 Estudio del efecto elastocalórico de la composición $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_2$	36
CONCLUSIONES DEL SISTEMA Ni-Mn-Ti-Ga	40
5 PERSPECTIVAS DEL SISTEMA Ni-Mn-Ti-Ga	42
6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL SISTEMA Ni-Mn-In-Cr	43
6.1 Calorimetría diferencia de barrido	43
6.2 Caracterización estructural mediante microscopia electrónica de barrido.	45
6.3 Caracterización elemental mediante espectroscopia de energía dispersa.	46
6.4 Estudio del efecto elastocalórico de la composición $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{15}\text{Cr}_3$	47
7 CONCLUSIONES DEL SISTEMA Ni-Mn-In-Cr	51
8 PERSPECTIVAS DEL SISTEMA Ni-Mn-In-Cr	52
9 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL SISTEMA Ni-Mn-V-In	53
9.1 Calorimetría diferencia de barrido	53
9.2 Caracterización estructural mediante microscopia electrónica de barrido.	55
9.3 Análisis químico elemental mediante espectroscopia de energía dispersa.	56
9.4 Difracción de rayos X y Refinamiento Rietveld	57
9.5 Mediciones mecánicas: curvas de esfuerzo deformación a temperatura constante	60
9.6 Micrografías obtenidas por microscopio óptico metalográfico	65
8 CONCLUSIONES DEL SISTEMA Ni-Mn-V-In	68
10 CONCLUSIONES GENERALES	71
REFERENCIAS	73
ANEXOS	80

Resumen

Estudio del efecto elastocalórico en aleaciones cuaternarias de las familias Ni-Mn-Ti-Ga, Ni-Mn-In-Cr y Ni-Mn-V-In a temperatura ambiente

En esta investigación se analizó el efecto elastocalórico en aleaciones cuaternarias de los sistemas Ni-Mn-Ti, Ni-Mn-In y Ni-Mn-V, a través de la incorporación parcial de Mn por Ga, Cr y Ni. El objetivo general fue sintetizar y caracterizar aleaciones con memoria de forma de los sistemas Ni-Mn-Ti-Ga, Ni-Mn-In-Cr y Ni-Mn-V-In y , determinando la magnitud del efecto elastocalórico en aquellas aleaciones con transformación martensítica cercana a la temperatura ambiente.

Las aleaciones se sintetizaron mediante la fusión en un horno de arco eléctrico de los elementos puros en atmósfera inerte, y posteriormente usando tratamientos térmicos para homogeneizar y disminuir las tensiones. Se emplearon técnicas de caracterización como la calorimetría diferencial de barrido (DSC), la difracción de rayos X (XRD) combinada con el refinamiento Rietveld, la microscopía electrónica de barrido (SEM) con análisis EDS, pruebas mecánicas y finalmente la medición del efecto elastocalórico.

En el sistema Ni-Mn-Ti-Ga, la incorporación de Ga redujo las temperaturas características de transformación y modificó la histéresis térmica. El análisis estructural reveló fases B2 y Ni₃Ti, con aumento del contenido de B2 al incrementar el contenido de Ga. La aleación Ni₅₀Mn₃₂Ti₁₆Ga₂ presentó transformación martensítica en un intervalo cercano a la temperatura ambiente y un cambio de entropía isotérmico (ΔS_{ISO}) máximo de 23.0 J·kg⁻¹·K⁻¹ durante el calentamiento a 160 MPa.

En el sistema Ni-Mn-In-Cr, la adición de Cr permitió mantener la fase austenita dentro de los límites de solubilidad y ajustar la transformación martensítica. La aleación Ni₅₀Mn₃₂In₁₅Cr₃ mostró un ΔS_{ISO} máximo de 9.4 J·kg⁻¹·K⁻¹ a 100 MPa.

En la serie de composiciones obtenidas del sistema Ni-Mn-V-In las aleaciones Ni₅₁Mn₃₂V₁₀In₇ y Ni₅₂Mn₃₁V₁₀In₇ mostraron una inhibición parcial de la transformación martensítica después de la liberación del esfuerzo mecánico, atribuida a la deformación plástica producida durante la carga, con una disminución del 30% en la entalpía de transformación detectada en DSC. El estudio estructural reveló la presencia simultánea de las fases L2₁ y FCC, la última con una mayor proporción de Ni.

En síntesis, los hallazgos demuestran, en cada caso, el efecto de la composición química en las temperaturas de transformación y el efecto elastocalórico en aleaciones con transformación martensítica cercanas a la temperatura ambiente.

Abstract

Study of the elastocaloric effect in quaternary alloys of the Ni-Mn-Ti-Ga, Ni-Mn-In-Cr, and Ni-Mn-V-In families at room temperature

In this research, the elastocaloric effect was analyzed in quaternary alloys of the Ni-Mn-Ti, Ni-Mn-In, and Ni-Mn-V systems through the partial substitution of Mn with Ga, Cr, and Ni. The main objective was to synthesize and characterize shape memory alloys from the Ni-Mn-Ti-Ga, Ni-Mn-In-Cr, and Ni-Mn-V-In systems, determining the magnitude of the elastocaloric effect in those alloys exhibiting martensitic transformation near room temperature.

The alloys were synthesized by melting pure elements in an electric arc furnace under an inert atmosphere, followed by heat treatments to homogenize the microstructure and relieve internal stresses. Characterization techniques included differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD) combined with Rietveld refinement, scanning electron microscopy (SEM) with energy-dispersive spectroscopy (EDS), mechanical testing, and ultimately the measurement of the elastocaloric effect.

In the Ni-Mn-Ti-Ga system, the addition of Ga reduced the characteristic transformation temperatures and modified the thermal hysteresis. Structural analysis revealed B2 and Ni₃Ti phases, with an increase in the B2 phase content as Ga concentration increased. The Ni₅₀Mn₆₂Ti₁₆Ga₂ alloy exhibited martensitic transformation within a temperature range close to room temperature and a maximum isothermal entropy change (ΔS_{ISO}) of 23.0 J·kg⁻¹·K⁻¹ during heating at 160 MPa.

In the Ni-Mn-In-Cr system, the addition of Cr allowed the austenite phase to remain within solubility limits and enabled adjustment of the martensitic transformation. The Ni₅₀Mn₃₂In₁₅Cr₃ alloy exhibited a maximum ΔS_{ISO} of 9.4 J·kg⁻¹·K⁻¹ at 100 MPa.

In the set of compositions from the Ni-Mn-V-In system, the Ni₅₁Mn₃₂V₁₀In₇ and Ni₅₂Mn₃₁V₁₀In₇ alloys showed partial inhibition of the martensitic transformation after mechanical unloading, attributed to plastic deformation induced during loading, with a 30% decrease in transformation enthalpy detected by DSC. Structural analysis revealed the simultaneous presence of L2₁ and FCC phases, the latter with a higher Ni content.

In summary, the findings demonstrate that the selected substitutions allowed to tune transformation temperatures and enhance the elastocaloric effect in alloys undergoing martensitic transformation near room temperature, providing valuable data for their potential use in solid-state refrigeration.

1 ANTECEDENTES

1.1 Aleaciones con memoria de forma

Las aleaciones de memoria de forma, abreviado como SMA por sus siglas en inglés “Shape Memory Alloy” son aquellas aleaciones metálicas que tras sufrir una deformación aparentemente plástica pueden regresar a su forma original tras someterse a un calentamiento. Este fenómeno se conoce como efecto de memoria de forma (Shape Memory Effect), SME por sus siglas en inglés, por lo que todas aquellas aleaciones que presentan efecto de memoria de forma se clasifican como aleaciones de memoria de forma [1], [2], [3].

El efecto de memoria de forma fue descrito por primera vez en 1932 por Ölander [4], un físico sueco que observó que las aleaciones de oro-cadmio (Au-Cd) pueden ser deformadas plásticamente a baja temperatura, y regresar a su configuración original al ser calentadas. Posteriormente, en 1938 Greninger y Mooradian observaron por primera vez el efecto de memoria de forma en las aleaciones de cobre-zinc (Cu-Zn) [5]. El efecto memoria es caracterizado por el comportamiento termoelástico de la martensita que fue extensamente explicado una década más tarde por Kurdjumov y Khandros y también por Chang y Read [3]. El efecto de memoria de forma se debe a que las SMA presentan una transformación de tipo martensítica.

1.2 Transformación Martensítica

Inicialmente este término fue utilizado en los aceros, una transformación de tipo martensítica se obtiene cuando una fase madre de alta temperatura y simetría (austenita) se enfría rápidamente para obtener una fase hija de baja temperatura y menor simetría (martensita), en este tipo de transformación no existe la difusión atómica y la transformación ocurre por una deformación homogénea de la red que cambia la estructura cristalina; en los aceros el cambio se produce de una estructura FCC (cúbica centrada en las caras) a una BCT (tetragonal centrada en el cuerpo). Este término se utiliza para otras aleaciones y materiales cerámicos en donde ocurre un cambio de fase con dichas características.

De manera más general la transformación martensítica se define como cualquier transición de fase estructural de **primer orden** que tiene lugar en estado sólido, donde no existe difusión atómica, es **displaciva** y está caracterizada por una deformación homogénea de la red constituida principalmente por un corte [6], [7].

El movimiento cooperativo que pueden presentar los átomos durante la transformación sin difusión se aprecia en la Figura 1, notemos que en (a) existe deformación homogénea en la fase madre y en (b) hay un desplazamiento de los

átomos centrales de la red denominado como *Shuffle*, aunque también se pueden presentar ambos desplazamientos simultáneamente, como se observa en la Figura 1-c.

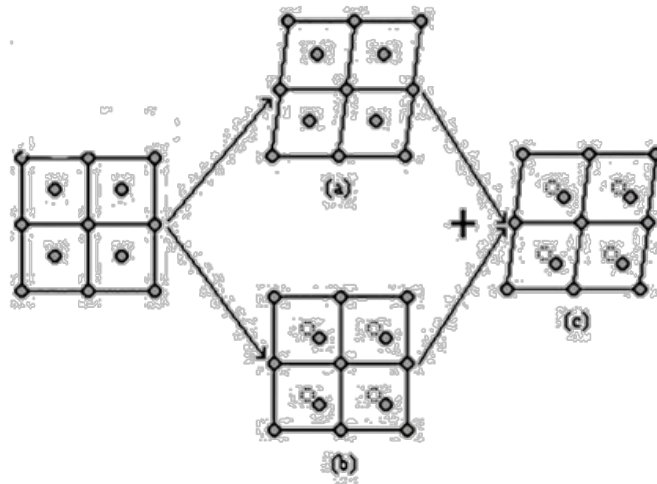


Figura 1. Representación del movimiento de átomos en una transformación de fase sin difusión; (a) Deformación homogénea de la red, (b) Shuffle y (c) Deformación homogénea de la red más Shuffle [8].

Una transformación de primer orden se caracteriza por presentar una discontinuidad en las cantidades físicas relacionadas con las primeras derivadas de los potenciales termodinámicos, específicamente, para la transformación martensítica existen una discontinuidad en el volumen $(dG/dP)_T$ y/o en la deformación $(dU/dS)_{T,S}$ [9], [10]. Esto se ve reflejado por la existencia de una interfase que separa las fases madre e hija durante la transformación, denominada plano de hábito, otra característica de la transformación de primer orden es la existencia de una entalpía de transformación y de una histéresis térmica [11].

1.2.1 Temperaturas de transformación martensítica

Existe la convención de llamar transformación martensítica directa a la que ocurre cuando se transforma por enfriamiento la austenita en martensita. Por otro lado, se le llama transformación martensítica inversa a la obtenida durante el calentamiento que produce el cambio de la martensita a austenita. Dichas transformaciones de fase suceden en un intervalo de temperaturas, denominadas temperaturas características de transformación, descritas en la Figura 2 en una curva de deformación en función de temperatura a esfuerzo constante. Primeramente, se observa **M_s** (martensite start), la temperatura de inicio de la transición directa, **M_f** (Martensite finish) es la temperatura de fin de la transformación. **A_s** (Austenite start)

es la temperatura de inicio de la transformación inversa, y por último **A_f** (Austenite finish) es la temperatura de fin de transformación inversa.

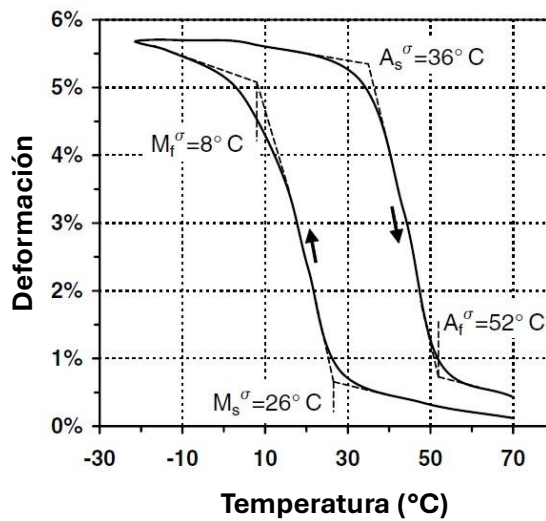


Figura 2. Temperaturas características de la transformación martensítica en el diagrama de ϵ vs. T [12].

Otra de las técnicas que permite determinar las temperaturas de transformación es la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) con la cual se obtiene una curva como se muestra en la Figura 3. Comúnmente las temperaturas de transición se determinan con el método de intersección de tangentes entre el pico y la línea base. Esta metodología puede observarse en la Figura 3, donde la intersección de las líneas punteadas color amarillo corresponden a las temperaturas características de transformación A_S, A_F, M_S y M_F, anteriormente descritas. Asimismo, considerando que el pico de la transformación puede ser irregular se puede optar por determinar dichas temperaturas realizando la integración de la curva y considerando que el porcentaje de área barrida a cada temperatura corresponde al porcentaje de la fase

transformada, de manera que el 5 y el 95 % de la transformación corresponde al inicio y fin de ésta.

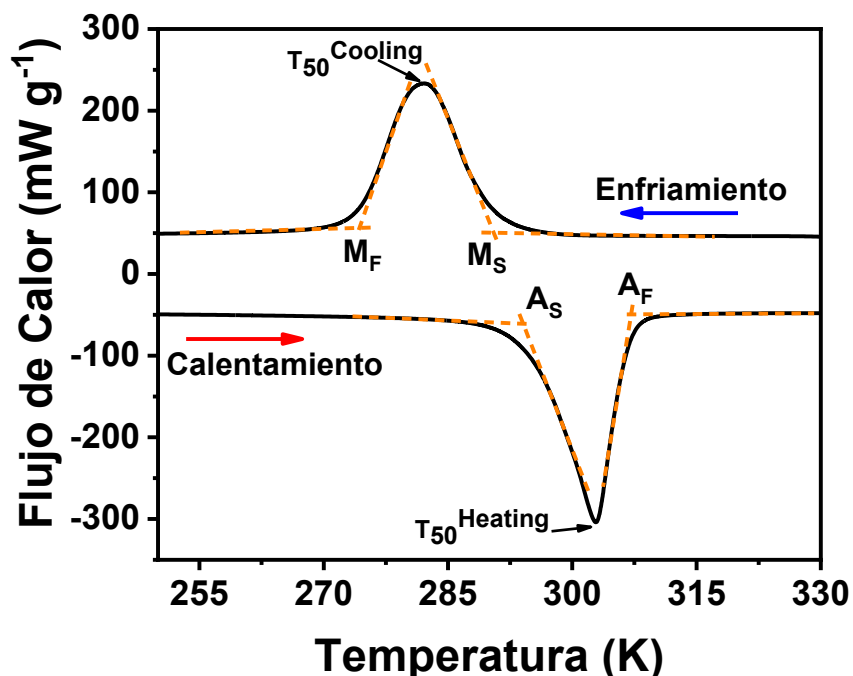


Figura 3. Curva típica de la calorimetría, flujo de calor en función de la temperatura, que muestra las transformaciones martensítica directa e inversa, donde se señalan las temperaturas características. Calorimetría de la muestra correspondiente a la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_2$ obtenida en esta investigación

1.2.2 Histéresis térmica

La transformación de martensita inversa sucede en un intervalo de temperaturas ligeramente más alto que el presentado por la transformación directa. A esta diferencia se le llama histéresis térmica y gráficamente se puede estimar con la diferencia de temperatura que existe entre los picos T_{50}^{heating} y T_{50}^{cooling} de la Figura 3 [6], [13]. Aunque este método está limitado por la falta de simetría en los picos de transformación. Por otro lado, considerando que el área barrida por el pico es proporcional al porcentaje de fase transformada, la histéresis térmica es la diferencia entre las temperaturas en donde se obtiene el 50% de fase transformada en calentamiento y enfriamiento respectivamente, como se observa en la Figura 4.

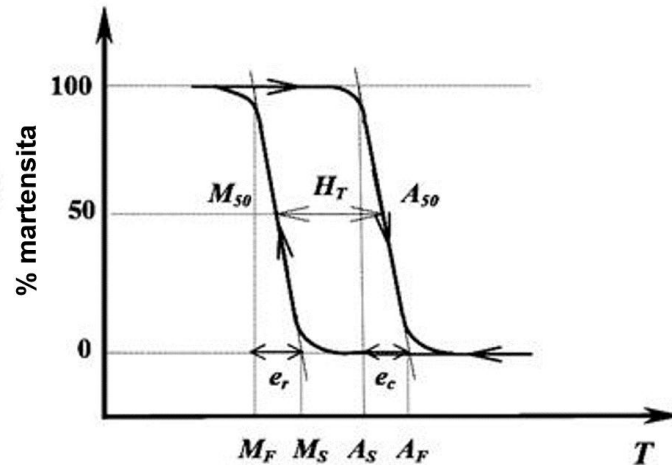


Figura 4. Curva típica del porcentaje de transformación, donde se aprecian las temperaturas características de una transformación martensítica y la histeresis [8].

1.2.3 Variantes de martensita

Durante la transformación martensítica generan las llamadas variantes, que pueden ser de dos tipos: martensita maclada (*twinned*) (M^t) y desmaclada (*detwinned*) (M^d). La primera está formada por la combinación de variantes martensíticas “*autocomodadas*”, mientras que la segunda está compuesta por una variante dominante, es decir, una martensita en la que predomina cierta orientación [12]. Cada variante posible de martensita corresponde a una deformación homogénea de la red cúbica de la austenita en una dirección $\langle 100 \rangle$, dando un total de 24 posibles variantes.

El término *autoacomodo* o *autoacomodante* se refiere al fenómeno de la formación de martensita en variantes (o maclas) las cuales tienen orientaciones en una configuración tal que la deformación de una variante es compensada con la formación de variantes vecinas. Este fenómeno ocurre en ausencia de esfuerzo aplicado y cuya manifestación es la ausencia de deformación macroscópica. Las variantes de martensita autoacomodantes se esquematizan en la Figura 5.

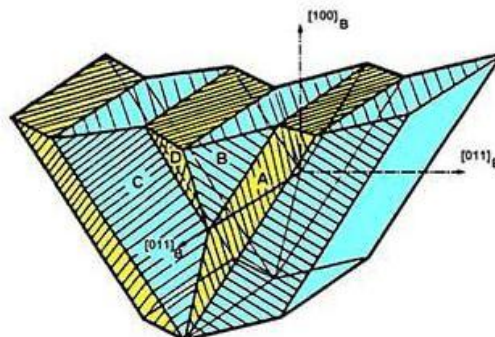


Figura 5. Variantes autoacomodantes de martensita producidas durante una transformación martensítica directa en ausencia de esfuerzo aplicado [8].

1.2.4 Termodinámica de la transformación martensítica.

La transformación martensítica puede ser considerada como una transición de fase de un sistema de un solo componente, así la transformación de la fase austenita (A) a la fase martensítica (M) requiere que la energía libre de la martensita a una temperatura dada sea menor que la de la austenita. Es decir, ya que la fuerza motriz que impulsa la transformación es $\Delta G^{A \rightarrow M} = G_M - G_A$ [14], esta diferencia debe ser negativa para que la transformación ocurra de forma espontánea.

En la Figura 6 se presenta la transformación martensítica considerando esta aproximación y en ella podemos observar que existe una temperatura de equilibrio T_0 , a la cual las energías libres de la martensita y de la austenita son iguales. Si $T > T_0$ la austenita es más estable que la martensita ya que $G^A < G^M$. En cambio, si la temperatura se encuentra por debajo de T_0 , es decir $T < T_0$, se favorece la transformación martensítica.

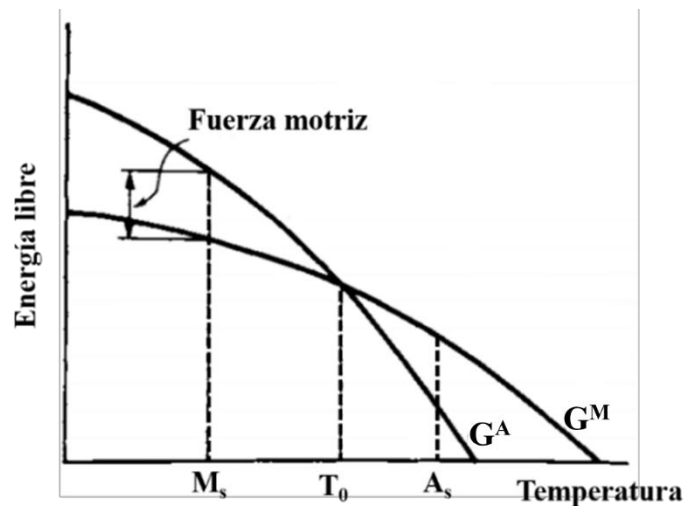


Figura 6. Variación de la energía libre de la fase madre G^A y de la martensita G^M durante la transformación de fase [15].

1.2.5 Transformación martensítica termoelástica y no-termoelástica (Burst)

La transformación martensítica termoelástica se caracteriza por que el crecimiento y la contracción de las placas de la martensita está controlado por la disminución o aumento de la temperatura, respectivamente [16]. Si el enfriamiento cesa, el

proceso de nucleación y crecimiento de las plaquetas martensíticas se detiene, sin embargo, las plaquetas ya formadas no desaparecen. Por otra parte, si la temperatura aumenta se obtiene una transformación inversa y la martensita desaparece dando paso a la austenita [17].

La transformación termoelástica de la martensita además de ser reversible, sólo implica deformaciones elásticas y son la base del efecto de memoria de forma de algunas aleaciones no ferrosas. No obstante, es importante señalar que la termoelasticidad no es una condición obligatoria para que las aleaciones presenten el efecto de memoria de forma, pero es necesaria una reversibilidad cristalográfica completa. Otro parámetro característico de la transformación termoelástica es la baja histéresis térmica ($<100^{\circ}\text{C}$). Una comparación entre una transformación termoelástica y la no termoelástica (burst) se muestra en la Figura 7, donde se aprecia la diferencia entre las histéresis de dos aleaciones de los sistemas: Au-Cd (termoelástica) y Fe-Ni (no termoelástica).

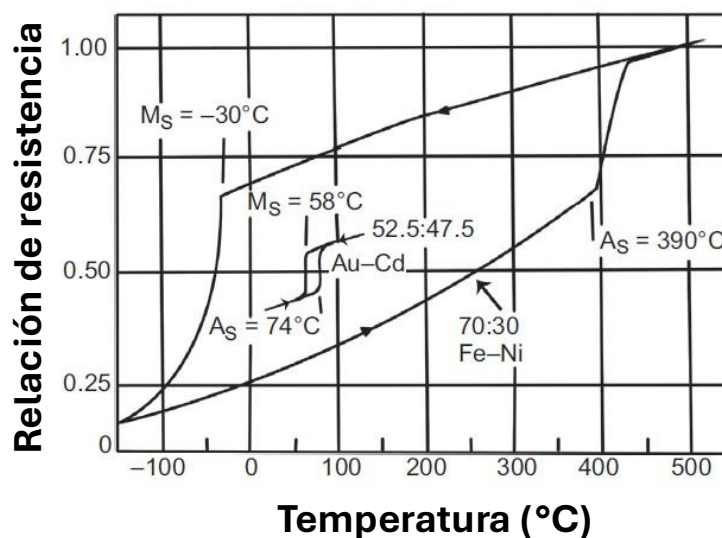


Figura 7. Cambio de la resistencia eléctrica durante el calentamiento y enfriamiento de una aleación de Au-Cd y Fe-Ni, evidenciado un comportamiento termoelástico y no-termoelástico, respectivamente [18].

1.3 Efectos relacionados con la transformación martensítica

1.3.1 Efecto tipo caucho

Algunas aleaciones de sistemas como el Au-Cu-Zn, Cu-Al-Ni y Cu-Zn-Al en fase martensítica presentan un comportamiento pseudoelástico denominado “efecto caucho” (*rubber like behavior*). El efecto caucho ocurre cuando las variantes martensíticas son reorientadas debido a un esfuerzo aplicado, si el esfuerzo es

retirado esta reorientación de variantes recupera parcialmente a su estado original, es decir hay una recuperación parcial de la deformación. Debido a este comportamiento elástico particular se le llamo comportamiento pseudoelástico. [19][20].

El efecto caucho puede observarse en una gráfica de esfuerzo contra deformación. Notemos en la Figura 8 que al aplicar un esfuerzo inicial (1-2) se deforma, no obstante, al retirar el esfuerzo la trayectoria de la curva cambia y regresa de 2 a 3 liberando energía en forma de calor. Si nuevamente se aplica una carga la trayectoria de la curva será de 3 a 2, y al retirarla regresará de 2 a 3, por lo que al someter a la aleación a un ciclo de carga-descarga implica que hay absorción y una liberación de energía en el ciclo.

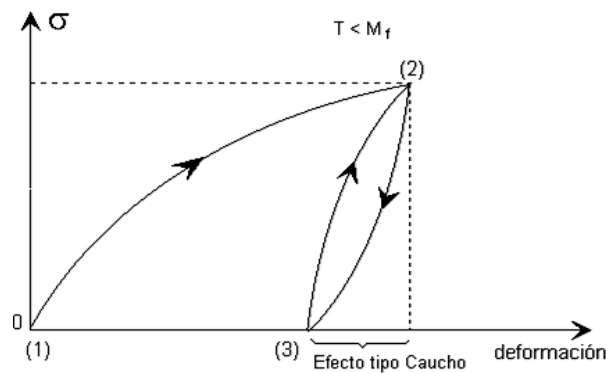


Figura 8. Curva de esfuerzo deformación que muestra el efecto tipo caucho [21].

Es importante mencionar que durante este proceso de carga y descarga no existe transformación de fase, ya que la aleación se encuentra en su estado martensítico, y solamente se debe a la orientación de las variantes en dirección del esfuerzo aplicado, así como a la recuperación parcial de su orientación original.

1.3.1.1 Capacidad de amortiguamiento

La capacidad de amortiguamiento (damping capacity), se define como la medida de la capacidad de un material para disipar la energía (en forma de calor) producida por la deformación elástica que se produce durante una vibración mecánica o una propagación de ondas dentro del material [22]. También se puede definir como la eficiencia de un sistema para disipar la energía mecánica proveniente de vibraciones [23].

La alta capacidad de amortiguamiento es una característica que presentan las aleaciones con memoria de forma, sin embargo, este efecto no es muy notable funcionalmente hablando [24]. Durante la transformación martensítica termoelástica

existe fricción interna que se relaciona directamente con la capacidad de amortiguamiento, y durante el intervalo de temperaturas (M_s y M_f) de transformación presenta un máximo amortiguamiento. La máxima capacidad de amortiguamiento que se presenta durante la transformación martensítica está fuertemente relacionada con el desplazamiento de la interfaz austenita/martensita, y con la concentración de defectos como las vacancias, las dislocaciones, límites de grano y los precipitados) [25].

1.3.2 Superelasticidad

El efecto superelástico se presenta cuando la transformación martensítica se induce mediante un esfuerzo y es completamente recuperable al retirar el esfuerzo porque ocurre la transformación inversa [16]. Es decir, presenta la capacidad de recuperar su forma original al retirar el esfuerzo.

El efecto superelástico se puede observar en una curva de esfuerzo contra deformación como la que se aprecia en la Figura 9. Notemos que inicialmente el material en austenita, al someterse a un esfuerzo, experimenta una deformación lineal acorde al módulo de Young hasta σ_s , punto donde da inicio la transformación directa inducida por esfuerzo. Una vez completada la transformación en M_f , al retirar el esfuerzo la curva no regresará por el mismo camino, regresará por una trayectoria de menor esfuerzo hasta regresar al origen de la gráfica ($\sigma = 0$ y $\varepsilon = 0$).

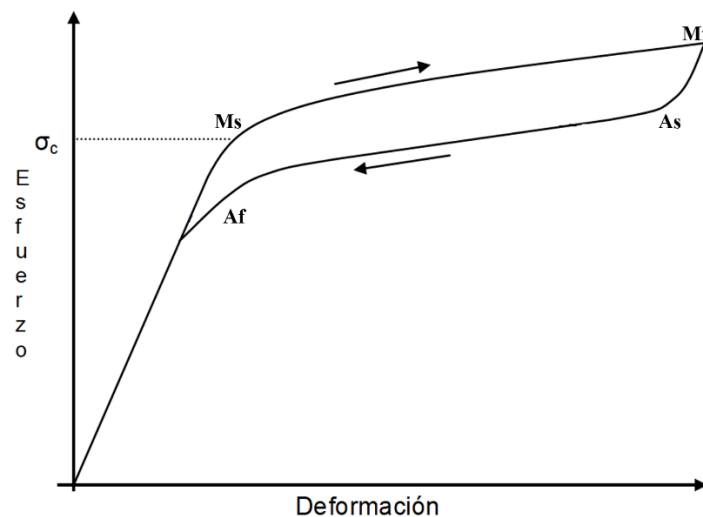


Figura 9. Curva esfuerzo-deformación mostrando el efecto superelástico en una aleación que presenta una transformación martensítica termoelástica.

Esta transformación inducida por esfuerzo aplicado permite obtener martensita desmaclada (con variantes preferenciales) a partir de austenita. Esto quiere decir que el esfuerzo aplicado proporciona la fuerza motriz necesaria para que la transformación martensítica ocurra y el crecimiento de las variantes dentro de la austenita comiencen a orientarse en la dirección del esfuerzo. Al obtener martensita desmaclada ocurre una deformación macroscópica durante la transformación [6].

Para que este fenómeno ocurra se necesita que la aleación se encuentre a temperaturas mayores a A_f y menores a una temperatura crítica (donde el esfuerzo aplicado provoque deformación plástica en la austenita en vez de inducción de fase).

El esfuerzo aplicado puede modificar las temperaturas de transformación. Como observamos en la Figura 10 a temperaturas mayores a M_s el esfuerzo necesario para que ocurra la transformación directa (Figura 9) aumenta de manera lineal con la temperatura. En este caso, el esfuerzo actúa como una variable termodinámica, relacionada con la ecuación de Clausius-Clayperon entre el esfuerzo aplicado σ y la temperatura de equilibrio T_0 [8]. La ecuación de Clausius-Clayperon para este caso está dada por:

$$\frac{d\sigma}{dT_0} = - \frac{\Delta H^{A \rightarrow M} \cdot \rho}{T_0 \cdot \Delta \varepsilon} \quad 1$$

Donde $H^{A \rightarrow M}$ es la entalpía de la transformación directa, ρ la densidad, ε la deformación macroscópica asociada a la transformación directa para una transformación total.

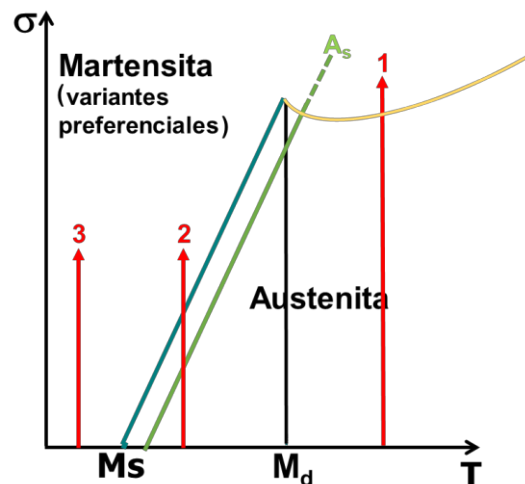


Figura 10. La relación de Classius-Clapeyron en una curva de esfuerzo contra temperatura. Esquema elaborado a partir de la referencia [26] para ilustrar el comportamiento de la M_s con el incremento del esfuerzo.

Mediante esta ecuación podemos describir los diferentes comportamientos en un mismo material relacionado con la transformación martensítica. Como vemos en la Figura 11, si el material se encuentra a $T > M_d$ se comportará como un material convencional (1), si el esfuerzo se aplica entre M_s y M_d se tendrá el efecto superelástico mediante la transformación directa e inversa de la martensita (2). Cuando el esfuerzo se aplica en la fase martensita (3), es decir, a $T < M_s$, se presentará el efecto tipo caucho [8]. Cada efecto presentará distinta forma en su curva de esfuerzo contra deformación.

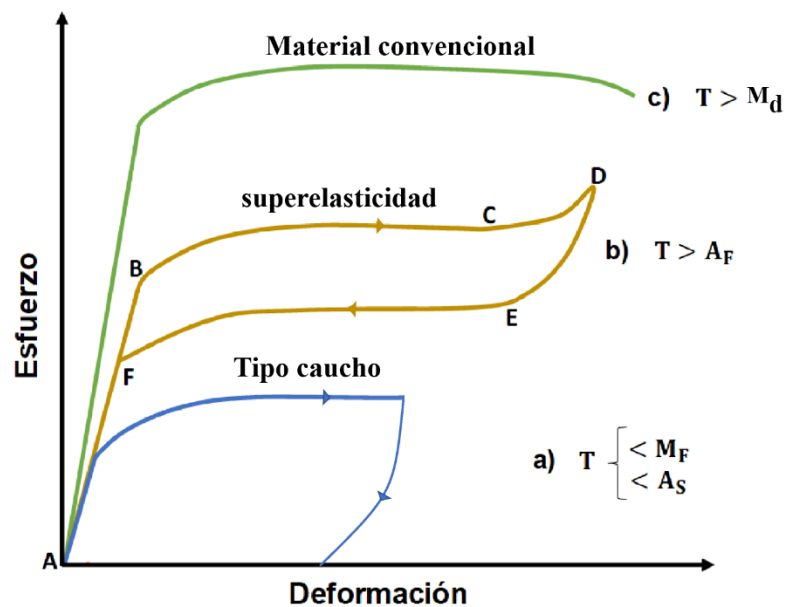


Figura 11. Efecto de la temperatura en las curvas de esfuerzo contra deformación. Esquema elaborado a partir de la referencia [27].

1.4 Efectos calóricos

El total de consumo eléctrico mundial, el 20 % corresponde a las necesidades de refrigeración y de aire acondicionado. El 50% de éste está dedicado a uso doméstico [28], [29]. La refrigeración en estado sólido representa una alternativa interesante para ahorrar energía, ya que respecto a la refrigeración convencional que presenta en general un 40 % de eficiencia, la de estado sólido alcanza 60% en el caso de la magnética [30], [31]. Este tipo de refrigeración aprovecha un efecto calórico, que en el caso magnético ocurre cuando se le aplica un campo magnético lo cual se manifiesta como un cambio de temperatura [32] .

Los materiales que presentan efectos calóricos necesitan ser sometidos a cambios repentinos de campos externos, los cuales pueden ser eléctricos, mecánicos

(esfuerzo uniaxial y presión hidrostática) y magnéticos. A esta propiedad se le denomina efecto calórico y puede ser medido mediante el cambio de temperatura adiabático (ΔT_{ad}) o por un cambio de entropía isotérmico (ΔS_{iso}) que sucede al aplicar y/o retirar el campo [33].

De manera general, el proceso para obtener el efecto calórico se esquematiza en la Figura 12. Primeramente, se aplica un campo de forma adiabática (1) provocando el incremento de la temperatura del material y propiciando la transformación de fase directa. Posteriormente, se permite que el material alcance la temperatura del entorno a campo constante, transfiriendo calor a un reservorio (contenedor) (2). En la tercera etapa se retira el campo adiabáticamente provocando que el material baje su temperatura por debajo del ambiente (3). Por último, el material absorbe calor del ambiente del depósito frío, ocasionando que el depósito se enfríe aún más, y regresando al estado inicial (4), es decir, la temperatura ambiente o bien la original [33], [34].

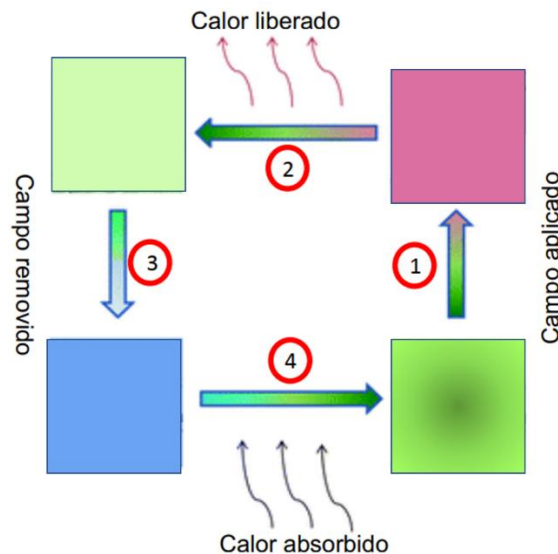


Figura 12. Esquema general del proceso de refrigeración en estado sólido [33].

Este comportamiento ha llamado la atención de la comunidad científica ya que representa una alternativa a la refrigeración convencional. además de ser favorable para el medio ambiente por su nula emisión de gases contaminantes [33].

La mayoría de la investigación de los efectos calóricos se ha concentrado en estudiar el efecto magnetocalórico [35], sin embargo, en años recientes se ha puesto la mirada en procesos calóricos que involucran la presión hidrostática, el esfuerzo y el campo eléctrico, dando lugar a los efectos barocalórico, elastocalórico y electrocalórico, respectivamente [34].

1.4.1 Termodinámica del efecto calórico

El efecto calórico puede medirse mediante el cambio de entropía isotérmico o el cambio de temperatura adiabático. A continuación, se desarrolla de forma general el origen de las fórmulas empleadas para cuantificar dicho fenómeno [36].

En un material ferromagnético la entropía puede describirse en función de las variables termodinámicas; temperatura (T), presión (P) y el campo magnético (H), mismo que se puede representar.

$$S = S(T, P, H) \quad 2$$

La entropía total de un sistema se puede expresar entonces, en forma diferencial como

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H,P} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,P} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{H,T} dP \quad 3$$

El primer término de la ecuación 3 representa a la razón de la capacidad calorífica y la temperatura. Por otra parte, la derivada parcial de la entropía respecto al campo magnético se puede relacionar con la magnetización del material y de la temperatura utilizando una relación de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,P} \quad 4$$

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{H,T} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{H,P} \quad 5$$

Tomando las definiciones de la ecuación 4 y 5, la ecuación 3 puede escribirse.

$$dS = \frac{C_{H,P}}{T} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,P} dH - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{H,P} dP \quad 6$$

De esta manera, el primer término de la ecuación 3 describe el calor latente, el segundo al efecto magnetocalórico y el tercero al efecto mecanocalórico general

(barocalórico) de un sistema dado. Utilizando esta expresión se puede determinar el comportamiento magneto- y mecanocalórico de un sistema magnético. Si al sistema se mide la entropía durante un proceso isobárico el tercer término es igual a cero, de igual manera si no existe campo magnético, o bien para un material paramagnético, el segundo término se elimina. Nótese que la entropía total del sistema para cualquiera sólido magnético se describe mediante la ecuación 3, independientemente del origen de sus interacciones magnéticas.

Como se mencionó, el efecto calórico se genera mediante la variación de campos aplicados, de manera general se considera un sistema termodinámico descrito por las variables X_i , Y_i y T , donde X_i es el desplazamiento generalizado, Y_i es el campo conjugado correspondiente (campo magnético, esfuerzo uniaxial, campo eléctrico etc.) y T la temperatura [33], [37]. El cambio de entropía de manera diferencial se define como:

$$dS = \frac{C}{T} dT + \sum_i \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{Y_j} dY_i \quad 7$$

Donde C es la capacidad calorífica específica para un campo constante. Si se utiliza la relación de Maxwell,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial Y_i} \right)_{T, Y_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{Y_j} \quad 8$$

para un cambio isotérmico de un campo dado de 0 a Y , el cambio de entropía inducido estará dado por:

$$\Delta S(T, Y) = \int_0^Y \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_Y dY \quad 9$$

Cuando el campo aplicado es de manera adiabática, el cambio de la temperatura se calcula mediante la siguiente expresión.

$$\Delta T = -\frac{T}{C} \int_0^Y \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_Y dY \quad 10$$

Las ecuaciones 9 y 10 cuantifican el efecto magnetocalórico ($Y=H$ y $X=M$), barocalórico ($Y = -p$ y $X=V$), elastocalórico ($Y=\sigma$ y $X=\epsilon$) y electrocalórico ($Y=E$ y $X=P$). Donde H es el campo magnético, M la magnetización, p la presión

hidrostática, V es el volumen, σ el esfuerzo uniaxial, ε la deformación uniaxial, E el campo eléctrico y P la polarización [33].

1.4.2 Efecto elastocalórico

Las aleaciones con memoria de forma son buenas candidatas para mostrar el efecto elastocalórico ya que presentan transformación martensítica que puede ser inducida mediante esfuerzo. El efecto elastocalórico se define como el cambio de entropía isotérmico (ΔS_{iso}) o el cambio de temperatura adiabático (ΔT_{ad}) que ocurre al aplicar y liberar un esfuerzo uniaxial en un material dado [37], [38].

En la Figura 13 se muestra el proceso del efecto elastocalórico. Inicialmente la aleación en estado austenítico se somete a un esfuerzo provocando la transformación martensítica de forma adiabática, aumentando la temperatura en la aleación, misma que al permitir el intercambio de energía con el ambiente liberará el exceso en forma de calor [39], [40]. Una vez termalizada, si el esfuerzo se retira, ocurre la transformación martensítica inversa, provocando que la aleación se enfríe, después al permitir el intercambio de calor con el entorno absorberá calor del ambiente debido al aumento de la entropía.

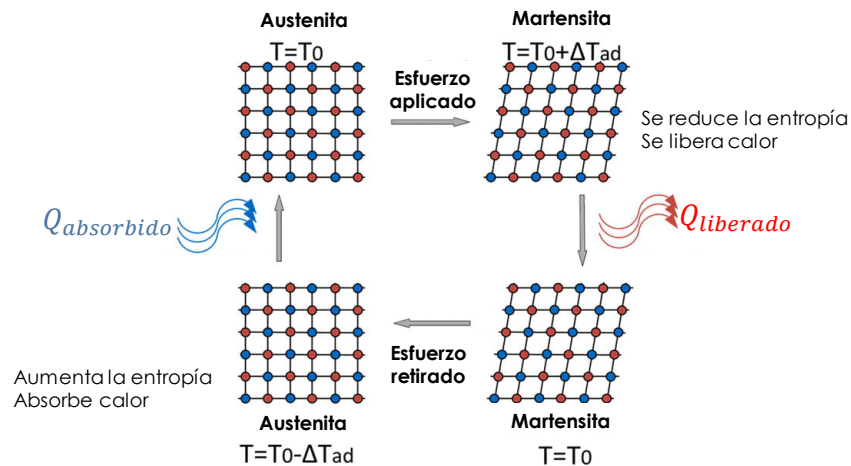


Figura 13. Esquema que ejemplifica el ciclo elastocalórico [39].

El cambio de temperatura adiabático se calcula mediante la Ecuación 10, donde el campo aplicado es un esfuerzo uniaxial (σ) y el desplazamiento generalizado corresponde a la deformación (ε) [34]. Así que el cambio de temperatura adiabático del efecto elastocalórico está dado por

$$\Delta T(0 \rightarrow \sigma) = -\frac{T}{C} \int_0^\sigma \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\sigma d\sigma \quad 11$$

Tomando la ecuación 9 y sustituyendo los valores correspondientes al efecto elastocalórico, el cambio de entropía se calcula mediante

$$\Delta S(0 \rightarrow \sigma) = \int_0^\sigma \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\sigma d\sigma \quad 12$$

Al realizar un cambio de variables en la Ecuación 12, a partir de la definición de deformación, esfuerzo y densidad se pueden emplear variables de medición directa en el laboratorio, como la fuerza (F), la longitud (L) y la temperatura (T), se obtiene la siguiente expresión:

$$\Delta S = \frac{1}{m} \int_0^F \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F dF \quad 13$$

1.5 Aleaciones tipo Heusler

Las aleaciones tipo Heusler fueron descubiertas por el químico alemán Fritz Heusler a principios del siglo XX. Heusler observó que ciertos compuestos, formados por combinaciones específicas de metales como cobre, manganeso y aluminio, mostraban propiedades ferromagnéticas a pesar de que ninguno de los elementos constituyentes individuales era ferromagnético [41]. Una aleación Heusler se define como un compuesto intermetálico ternario que puede presentar propiedades ferromagnéticas, aunque no esté constituido por algún elemento ferromagnético (Fe, Co, Ni o Gd) [42].

Las aleaciones Heusler pueden dividirse en función de su estequiometría en dos principales familias. La primera, conocida como Full-Heusler, presenta una fórmula de tipo X_2YZ donde X y Y son átomos de metales de transición o lantánidos y pertenecen al grupo III o IV de la tabla periódica. Los átomos X ocupan la posición Wyckoff 8c (1/4, 1/4, 1/4), los átomos Y y Z están situados en 4a (0, 0, 0) y 4b (1/2, 1/2, 1/2), respectivamente [42]. Esta estructura consta de cuatro subredes fcc, dos de las cuales están ocupadas por igual por átomos X, como se observa en la Figura 14. Las aleaciones Full-Heusler exhiben una estructura tipo $L2_1$ y pertenecen al grupo espacial $Fm\bar{3}m$ número 225. Dependiendo del estado de desorden de los sitios, las aleaciones Full Heusler pueden presentar las estructuras B2 (Y-Z desordenadas) y A2 (X-Y-Z desordenadas). Este grado de orden-desorden se debe a que durante el proceso de solidificación las aleaciones tipo Heusler cristalizan de manera escalonada, es decir inicialmente presentan una estructura desordenada

tipo A2 (BCC), que al enfriarse se transforma en una estructura tipo B2 (CsCl) y finalmente, enfriándola aún más alcanza una estructura ordenada tipo L2₁.

La segunda familia *half Heusler* presenta la formula general XYZ. Éstas cristalizan en una estructura cúbica no centrosimétrica del grupo espacial F $\bar{4}3m$ número 216, C1_b (C" representa el tipo de red cristalina, cúbica, mientras que el 1b indica un subtipo dentro de la estructura cúbica, en este caso, el empaquetamiento cúbico centrado en las caras) [41], [42]. Una característica principal de esta familia de aleaciones Heusler es que está formada por 3 subestructuras FCC, cada una de estas subredes está ocupada por los átomos X, Y y Z. Los átomos de X se localizan en la posición de Wyckoff 4b (1/2, 1/2, 1/2), Y en 4c (1/4, 1/4, 1/4) y Z en 4a (0, 0, 0). En principio, son posibles tres disposiciones atómicas no equivalentes dentro de este tipo de estructura, como se resume en la Tabla 1.

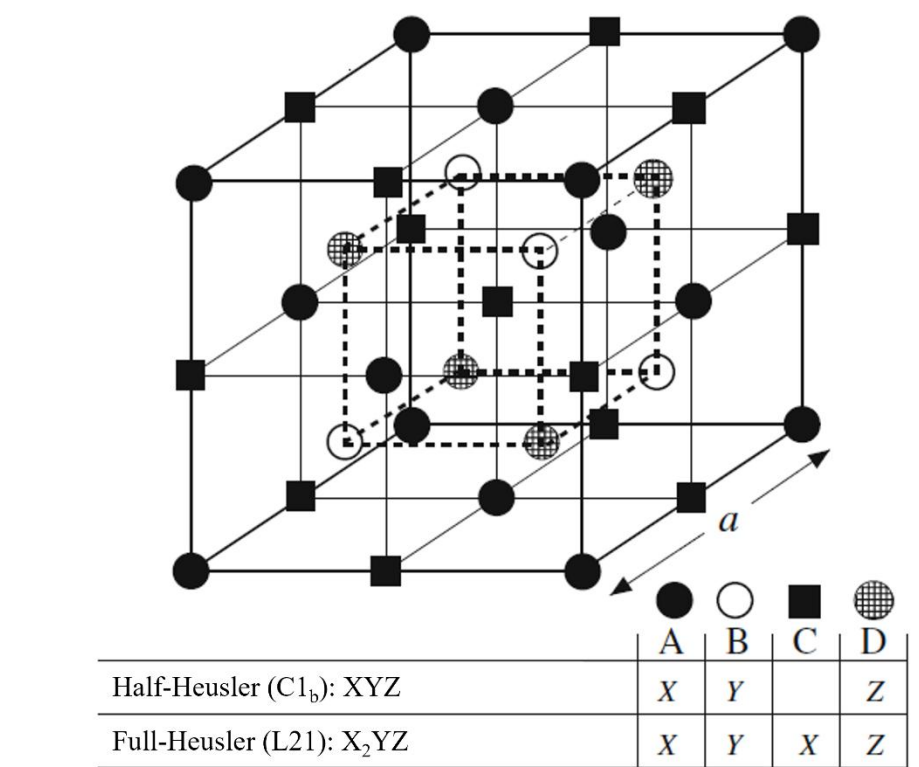


Figura 14. Representación esquemática de las estructuras Half y Full Heusler. En todos los casos la red está formada por 4 subredes FCC. Obsérvese también que si todos los átomos fueran idénticos la red sería simplemente la BCC [43].

Tabla 1. Diferentes sitios ocupados en una estructura tipo C1_b [42].

	4a	4b	4c
I	X	Y	Z

II	Z	X	Y
III	Y	Z	X

1.6 Propiedades elastocalóricas del sistema Ni-Mn-Ti

El sistema de aleaciones Ni-Mn-Ti ha surgido debido a la necesidad de mejorar las propiedades mecánicas, ya que las aleaciones basadas en el sistema Ni-Mn son frágiles [44], [45]. Dicha fragilidad, limita su estudio en efecto elastocalórico por los esfuerzos utilizados. La introducción de Ti ha mostrado un incremento en la resistencia mecánica, con propensión a la formación de una fase Heusler tipo B2 y además ofrece la posibilidad de sintonizar las temperaturas de transformación martensítica [46]. El sistema Ni-Mn-Ti pertenece a los denominados sistemas "all 3d-metals" que a diferencia de otros sistemas de Ni-Mn presenta propiedades mecánicas y mecanocalóricas similares a las del sistema Ni-Ti [47].

Recientemente entre los materiales con alta resistencia se han reportado valores elastocalóricos en los sistemas Ni-Mn-Ti. Hai-Le Ya [48] y su grupo de trabajo para la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31.75}\text{Ti}_{18.25}$ en bulk en la dirección de solidificación $\langle 100 \rangle$. Determinaron una M_s , M_F , A_s y A_F de 254.8K, 225.7K, 240.1K y 272.2K, respectivamente, y una histéresis térmica $\Delta T_{\text{Hys}} = 15.9\text{K}$. Por otra parte, obtuvieron $\Delta T_{\text{ad}} = -20.4\text{K}$ para una deformación del 10% de la aleación.

Asimismo, un estudio sobre una aleación policristalina texturizada $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ti}_{20}$ reportó un $\Delta T_{\text{ad}} = -31.3\text{ K}$ a 263 K cuando se libera un esfuerzo de 780 MPa en la dirección $\langle 001 \rangle$ [49]. Este sistema ya ha sido estudiado con la adición de un cuarto elemento, por ejemplo, la aleación $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31.5}\text{Ti}_{18.5})_{99.8}\text{B}_{0.2}$ mostró una ΔT_{ad} de 26.9 K durante la carga y de -31.5 K durante la descarga a 700 MPa y 308 K [50]. Además, se determinó un cambio de entropía a partir de curvas de esfuerzo-deformación en compresión hasta 700 MPa, alcanzando un $\Delta S_{\text{ISO}} = 45\text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ [50]. Comparando los resultados de estas aleaciones con las del sistema Ti-Ni, se han publicado valores de $\Delta T_{\text{ad}} = 25\text{ K}$ y $\Delta S_{\text{ISO}} = 35\text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 900 MPa [51], lo cual indica que el efecto elastocalórico en las aleaciones Ni-Mn-Ti es mayor que el reportado para las aleaciones Ti-Ni.

1.7 Propiedades elastocalóricas del sistema Ni-Mn-In

El sistema Ni-Mn-In tiene múltiples reportes del efecto elastocalórico donde se han reportado valores significativos introduciendo otros elementos del bloque d de la tabla periódica, tales como cobalto, cobre y cromo [52]. Si bien en la mayoría de los casos los valores de ΔT_{ad} reportados se encuentran por debajo de 10K se debe

considerar que el esfuerzo necesario para esta respuesta es significativamente menor que el requerido en Ni-Mn-Ti. De modo que comparar con base en el cociente entre el cambio de temperatura adiabática y el esfuerzo requerido, ($\Delta T_{ad}/\Delta \sigma$), muestra mayor sensibilidad en Ni-Mn-In-Co-Cu (58 K GPa^{-1}) que en Ni-Mn-Ti-B (45 K GPa^{-1}). Sin embargo, la fragilidad en las aleaciones Ni-Mn-In a bajos esfuerzos y limitada resistencia a la fatiga es una limitante en su aplicación. [52], [53], [54], [55]

Entre los estudios que se han reportado para el sistema Ni-Mn-In se encuentra el reportado por Binfeng Lu y colaboradores, quienes abordaron el efecto elastocalórico en una pieza policristalina altamente orientada con composición $\text{Ni}_{45.7}\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.3}\text{Co}_{5.1}$. En el estudio del efecto elastocalórico midieron ΔT_{ad} a diferentes temperaturas, pudiendo obtener hasta un $\Delta T_{ad} = 3.5\text{K}$ durante la carga de 100 MPa [53].

Por otra parte, se ha reportado en la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31.5}\text{In}_{16}\text{Cu}_{2.5}$ con temperaturas de transformación de $A_F=280\text{K}$ y $M_S= 278.5 \text{ K}$ y cambios de temperatura adiabática ΔT_{ad} de 13 K y -10 K, durante la carga-descarga respectivamente, de 150MPa. [56].

Recientemente Hernández-Navarro y colaboradores han reportado para el sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$ policristalino [55] reportado las propiedades elastocalóricas, con temperaturas de transformación martensítica entre 295 K y 279 K para A_F y M_F respectivamente. En este trabajo se estudió el comportamiento del efecto elastocalórico en las aleaciones policristalinas con textura, en diferentes direcciones cristalográficas. Se midió directamente el cambio de temperatura adiabático ΔT_{ad} , mostrando que durante la descarga de 100 MPa se induce un ΔT_{ad} de -3.9K a lo largo de la dirección de crecimiento columnar $\langle 001 \rangle$, siendo estos valores más grandes que -2.0 K y -1.3 K, obtenidos cuando el esfuerzo se aplica en las direcciones $\langle 111 \rangle$ y $\langle 011 \rangle$, respectivamente.

El resultado más reciente reportado fue de 8.6 K tras liberar 350 MPa, equivalente a $\Delta T_{ad}/\Delta \sigma=24.6 \text{ K GPa}^{-1}$, en una aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15}\text{Zr}_{0.5}$ con presencia de una segunda fase en las fronteras de grano [Journal of Alloys and Compounds 1010 (2025) 177765]

1.8 Hipótesis

1.8.1 Sistema Ni-Mn-Ti-Ga

La adición de Ga a la aleación manteniendo la fase austenita dentro de los límites de solubilidad en aleaciones Ni-Mn-Ti-Ga con temperaturas de transformación martensítica entorno a la temperatura ambiente permitirá obtener valores altos de cambio de entropía inducida por esfuerzo y resistencia a la fractura superiores a los presentes en el sistema ternario.

1.8.2 Sistema Ni-Mn-In-Cr

La adición de Cr manteniendo la fase austenita dentro de los límites de solubilidad en aleaciones Ni-Mn-In-Cr con temperaturas de transformación martensítica entorno a la temperatura ambiente permitirá obtener valores altos de cambio de entropía inducida por esfuerzo y resistencia a la fractura superiores a los presentes en el sistema ternario.

1.8.2 Sistema Ni-Mn-V-In

Las aleaciones de los sistemas Ni-Mn-V tienen transformación martensítica, misma que se puede ajustar entorno al ambiente con la adición de pequeños contenidos de In para evaluar el efecto elastocalórico.

1.9 Objetivo general

Evaluar la respuesta elastocalórica a temperatura ambiente (~ 300 K) de aleaciones de las familias Ni–Mn–In–Cr, Ni–Mn–V–In y Ni–Mn–Ti–Ga, obtenidas por fusión por arco eléctrico, mediante caracterización microestructural (XRD-Rietveld, SEM/EDS), térmica (DSC) y termomecánica para cuantificar ΔS_{ISO} y ΔS_{REV} , a fin de establecer la correlación composición–microestructura–propiedad.

1.10 Objetivos particulares

1. Estudiar por calorimetría diferencial de barrido el efecto en las temperaturas de transformación de la adición elemental propuesta para $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34-X}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_X$ ($X = 0.5, 1.5$ y 2 at%), $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35-X}\text{In}_{15}\text{Cr}_X$ ($x=1, 2, 3$ y 4) y $\text{Ni}_X\text{Mn}_{83-X}\text{V}_{10}\text{In}_7$ ($X = 47, 48, 49, 50, 51, 52$ y 53), buscando obtener transformación martensítica cercana a la temperatura ambiente (300 K).
2. Caracterizar la estructura cristalina mediante XRD con refinamiento Rietveld para determinar el porcentaje de fases en volumen y parámetros de red.
3. Caracterizar la microestructura de las aleaciones utilizando microscopía electrónica de barrido y óptica, con la finalidad de observar cualitativamente la morfología, homogeneidad y cantidad de fases presentes en composiciones seleccionadas.
4. Calcular el cambio entropía isotérmico $\Delta S_{\text{ISO}}(T, \sigma)$ y el cambio de entropía reversible $\Delta S_{\text{REV}}(\sigma)$ por método indirecto a partir de los datos termomecánicos obtenidos en un intervalo de esfuerzos aplicados.
5. Analizar, en composiciones seleccionadas de $\text{Ni}_X\text{Mn}_{83-X}\text{V}_{10}\text{In}_7$, la inhibición de la transformación martensítica posterior a la carga mecánica, a partir de la reducción de ΔH en DSC y su correlación con la fracción de segunda fase.

2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de aleaciones

La síntesis de las aleaciones se realizó partiendo de los elementos puros ($\geq 99\%$) de acuerdo con la estequiometría deseada en cada aleación, mediante fusión en horno de arco eléctrico. Se utilizaron dos tipos de hornos de arco los cuales constan de tres partes, la fuente de poder, la cámara de fundición y el sistema de enfriamiento.

Para el primer caso tenemos al horno de la marca *Material Reserch Furnace INC* modelo TA-200, con una fuente de poder de la marca *Miller*, una cámara que mediante una bomba de vacío mecánica permite obtener un vacío de hasta ~ 20 kPa y el uso de atmósfera controlada para la fusión. Este horno puede apreciarse en la Figura 15. El arco se genera mediante dos electrodos uno móvil de tungsteno-torio y el otro fijo al crisol de cobre. Previo a cada función se realizan 5 purgas con gas inerte dentro de la cámara, para eliminar el mayor porcentaje de oxígeno dentro de la misma. En el caso del sistema Ni-Mn-Ti-Ga, la corriente del electrodo se ajustó entre 150 a 300 A para favorecer la mezcla de los elementos durante la fusión, ya que no todas las aleaciones presentaron el mismo comportamiento. Algunas se alearon a corrientes bajas (~ 150 A), mientras que otras requirieron mayores intensidades (~ 300 A) o mayores tiempos de fundición, es por esto que fue necesario ajustar la corriente en función de lo observado durante la fundición. Respecto al sistema de enfriamiento, se bombea agua enfriada a temperatura de 285 K el conjunto base de bronce – crisol de cobre y la fuente de poder.

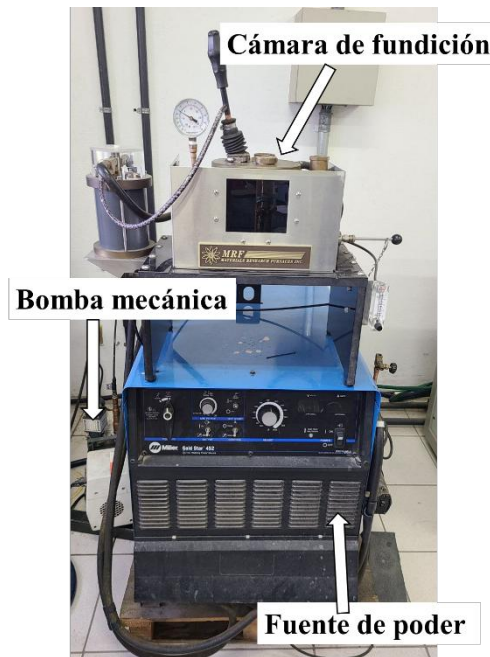


Figura 15. Horno de arco eléctrico Material Reserch Furnace INC.

La segunda horno de arco, *Edmund Bühler* modelo *Compact Arc Melter MAM-1*, que se muestra en la Figura 16. En este caso la cámara de vacío permite llegar a una presión manométrica de -80 kPa, al igual que el caso anterior también cuenta con atmósfera controlada de argón. Esta atmosfera permite purgar el oxígeno dentro de la cámara para evitar la oxidación de las aleaciones durante las fundiciones. En el caso de los sistemas Ni-Mn-V-In y Ni-Mn-In-Cr se realizaron 5 purgas previas a cada fundición.



Figura 16. Horno de arco eléctrico Edmund Bühler modelo Compact Arc Melter MAM-1

Con la finalidad de obtener aleaciones homogéneas, todas las aleaciones fueron fundidas en múltiples ocasiones. En la Tabla 2 se resume las aleaciones fabricadas y el horno de arco eléctrico utilizado.

Tabla 2. Composición nominal de los tres sistemas de aleaciones sintetizadas por horno de arco eléctrico en este trabajo de tesis.

Sistema Ni-Mn-Ti-Ga	
Aleación	Horno utilizado
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{Ti}_{16}$	<i>MRF</i>
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{33.5}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_{0.5}$	<i>MRF</i>
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{33}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_1$	<i>MRF</i>
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_{1.5}$	<i>MRF</i>
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_2$	<i>MRF</i>
Sistema Ni-Mn-V-In	
$\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{36}\text{V}_{10}\text{In}_7$	<i>MAM-1</i>
$\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{35}\text{V}_{10}\text{In}_7$	<i>MAM-1</i>
$\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{34}\text{V}_{10}\text{In}_7$	<i>MAM-1</i>
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{33}\text{V}_{10}\text{In}_7$	<i>MAM-1</i>
$\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{32}\text{V}_{10}\text{In}_7$	<i>MAM-1</i>
$\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{31}\text{V}_{10}\text{In}_7$	<i>MAM-1</i>
$\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{30}\text{V}_{10}\text{In}_7$	<i>MAM-1</i>
$\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{29}\text{V}_{10}\text{In}_7$	<i>MAM-1</i>
Sistema Ni-Mn-In-Cr	
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{15}\text{Cr}_1$	<i>MAM-1</i>
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{33}\text{In}_{15}\text{Cr}_2$	<i>MAM-1</i>
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{15}\text{Cr}_3$	<i>MAM-1</i>
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31}\text{In}_{15}\text{Cr}_4$	<i>MAM-1</i>

2.2 Tratamientos térmicos

Una vez obtenidas las aleaciones, se les realizaron tratamientos térmicos. La serie de aleaciones del sistema Ni-Mn-Ti-Ga se sometió a un tratamiento térmico de 1173 K por 24 h y templado en agua con hielo. Respecto a la serie de Ni-Mn-In-Cr y Ni-Mn-V-In, ambos se sometieron a un tratamiento térmico de 1200 K, por 24 h y 48 h, respectivamente, finalizando con un templado en mezcla de agua con hielo.

Es fundamental realizar los tratamientos térmicos en una atmósfera inerte para evitar la oxidación. Para lograrlo, se requiere encapsular cada aleación en un tubo de cuarzo con atmósfera de argón. Durante el proceso de encapsulado, se llevan a cabo tres purgas utilizando un sistema de vacío que introduce gas argón, para reducir el contenido de oxígeno. Este gas arrastra el oxígeno fuera de la ampolleta, lo que reduce su concentración y minimiza la oxidación. Una vez completadas las purgas necesarias, se utiliza un soplete conectado a un tanque de gas LP y oxígeno para sellar la ampolleta, y proceder con el tratamiento térmico.

2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Una vez realizado el tratamiento térmico a cada aleación, se preparó una pequeña muestra (entre 30-50 mg) mediante una cortadora con disco de diamante modelo 650 de la firma SBT. Las piezas fueron analizadas mediante un calorímetro de la marca *TA Instruments* modelo *DSC Q200* en un intervalo de temperaturas comprendido entre 203 y 403 K, con una rampa de 10 K/min para las aleaciones de los sistemas Ni-Mn-Ti-Ga y Ni-Mn-V-In. Por otra parte, las aleaciones del sistema Ni-Mn-In-Cr fueron analizadas en un intervalo de temperaturas comprendido entre 240 y 370 K, con una rampa de 10 K/min.

2.4 Difracción de rayos X

La caracterización por difracción de rayos X de polvos para los sistemas Ni-Mn-Ti-Ga y Ni-Mn-V-In se llevó a cabo en un Difractómetro de Rayos X de la marca *PANalytical* modelo *XPRT Pro*. Se realizaron las mediciones en un intervalo de $2\theta = 20 - 100^\circ$, con un paso de 0.026° y un tiempo de colección de 1 s.

Antes de realizar la difracción de rayos X, cada aleación fue pulverizada y sometida a un tratamiento térmico a 1200 K durante 48 horas para Ni-Mn-V-In y a 873 K por 5 h para Ni-Mn-Ti-Ga. Dichos tratamientos tenían como objetivo liberar los esfuerzos internos en las aleaciones, permitiendo que cada muestra recuperara su estructura y pudiera mostrar la transformación martensítica. Este equipo cuenta con un horno que permite realizar análisis a temperaturas por encima del ambiente. En el caso del sistema Ni-Mn-Ti-Ga todos los análisis se realizaron a 423 K (150°C),

temperatura a la cual todas las aleaciones se encontraban a una temperatura por arriba de A_F . Para el sistema Ni-Mn-V-In el análisis se llevó a cabo a una temperatura de A_F+20K . Dicha temperatura se muestra en la Tabla 3 para todas las aleaciones elaboradas.

Tabla 3. Temperaturas de análisis para cada diferente composición de la serie de aleaciones del sistema Ni-Mn-V-In.

Composición	Temperaturas de análisis (K)
Ni ₄₇ Mn ₃₆ V ₁₀ In ₇	398
Ni ₄₈ Mn ₃₅ V ₁₀ In ₇	381
Ni ₄₉ Mn ₃₄ V ₁₀ In ₇	361
Ni ₅₀ Mn ₃₃ V ₁₀ In ₇	334
Ni ₅₁ Mn ₃₂ V ₁₀ In ₇	328
Ni ₅₂ Mn ₃₁ V ₁₀ In ₇	310

El análisis de difracción de rayos X para la composición Ni₅₀Mn₃₂In₁₅Cr₃ de la serie Ni-Mn-In-Cr se realizó a temperatura ambiente (295 K) utilizando un difractómetro *Rigaku SmartLab X-ray*, bajo las siguientes condiciones: 40 kV, 30 mA, $2\theta = 20-100^\circ$, paso de 0.02° y 0.45 s de colección. Posteriormente, se realizó el refinamiento Rietveld de la serie de aleaciones de los sistemas Ni-Mn-Ti-Ga y Ni-Mn-V-In.

2.4 Análisis microestructural y elemental

Para revelar y estudiar la microestructura de las aleaciones, se llevó a cabo un proceso que involucró pulir con lijas de diferentes tamaños y posteriormente paño con polvo de alúmina de $0.05\ \mu\text{m}$ para lograr un acabado espejo. Después de alcanzar este acabado, se realizaron ataques químicos para revelar la microestructura utilizando una solución de ácido nítrico al 10% en etanol (nital) durante distintos tiempos, que variaron de 20 a 60 s.

Posteriormente, se utilizó un Microscópio Electrónico de Barrido FEI Quanta-250 con un detector de energía dispersiva (EDS) para estudiar la microestructura y realizar un análisis químico elemental de cada aleación. Se obtuvieron micrografías con el detector de electrones retrodispersados para identificar la presencia de fases secundarias y verificar la homogeneidad, ya que genera un contraste por número atómico. Utilizando el detector EDS, se realizaron 10 adquisiciones de espectros EDS generales a 100x en cada aleación para obtener un promedio de la composición química elemental. Asimismo, se llevaron a cabo espectroscopías EDS puntuales en los lugares de la muestra donde se observaron segundas fases, adquiriendo un total de 10 muestreos en dichas áreas.

2.4 Medición del efecto elastocalórico

Se determinó de manera indirecta el efecto elastocalórico de una aleación de Ni-Mn-Ti-Ga y Ni-Mn-In-Cr, es decir como el cambio en entropía isotérmico (ΔS_{ISO}). Para dichas mediciones se utilizaron muestras con geometría regular (paralelepípedo), cuyas dimensiones y masa fueron previamente medidas. Las piezas fueron cortadas y preparadas específicamente para asegurar esta geometría. El efecto se calculó a partir de curvas de longitud en función de la temperatura y esfuerzo constante medidas en un equipo de magnetodeformación de manufactura propia descrito a detalle en la referencia [57]. Los esfuerzos máximos empleados en la medición fueron de 160 MPa para una aleación de Ni-Mn-Ti-Ga y 100 MPa para una de Ni-Mn-In-Cr. El cambio de la longitud de la muestra se registró mediante un transformador diferencial de variación lineal (LVDT) Enerdis L20R y un generador/modulador Chauvin Arnoux GDL, cuya resolución en la arquitectura del equipo experimental (equipo de magneto-deformación) es $\sim 0.5 \mu\text{m}$. La temperatura se mide mediante un termopar tipo K de 0.13mm de diámetro (Omega 5TC-TT-KI-36-1M). La señal de temperatura y longitud son adquiridas mediante un módulo NI 9216 con una frecuencia de 1 Hz y se procesan mediante el software LabView (National Instruments). Este equipo cuenta con un recirculador de la firma PolyScience AP15R-30-A11B que permite realizar los barridos de temperatura. Se utilizó en el recirculador refrigerado una mezcla de etanol y etilenglicol.

2.5 Medición de curvas esfuerzo-deformación

Para el caso de una aleación de los sistemas $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{32}\text{V}_{10}\text{In}_7$ y $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{31}\text{V}_{10}\text{In}_7$ se midieron curvas de esfuerzo (σ) en función de la deformación (ϵ) a temperatura (T) constante, $\sigma(\epsilon)|_T$, mediante una máquina de ensayos universales de la firma SHIMADZU modelo autograph AG-I que puede aplicar una carga máxima de 100 kN. La pieza caracterizada fue cortada y preparada para obtener un paralelepípedo con dimensiones y masa conocidas.

3 RESULTADOS Y DISCUSIONES DEL SISTEMA Ni-Mn-Ti-Ga

3.1 Calorimetría diferencia de barrido

En la Figura 17 se muestran las curvas de calorimetría diferencial de barrido para las aleaciones del sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34-x}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_x$ ($x = 0, 0.5, 1.5$ y 2 at%). En todas las calorimetrías se creó una línea base y se sustrajo ésta para facilitar su análisis. Podemos notar que las curvas de las aleaciones presentan picos de transformación bien definidos. Las temperaturas características de transformación se determinaron mediante el método de intersección de tangentes en las regiones de inicio y final del pico de transformación y la línea de base de las curvas de calentamiento y enfriamiento. La histéresis térmica se determinó mediante la diferencia de temperatura entre el máximo de los picos de transformación. En primera instancia, nótese que en todos los casos se presentan curvas características de la transformación martensítica termoelástica, caracterizada por histéresis térmicas menores a 50 K. El incremento del contenido de Ga provoca la disminución de las temperaturas características de transformación y aumento de la histéresis térmica.

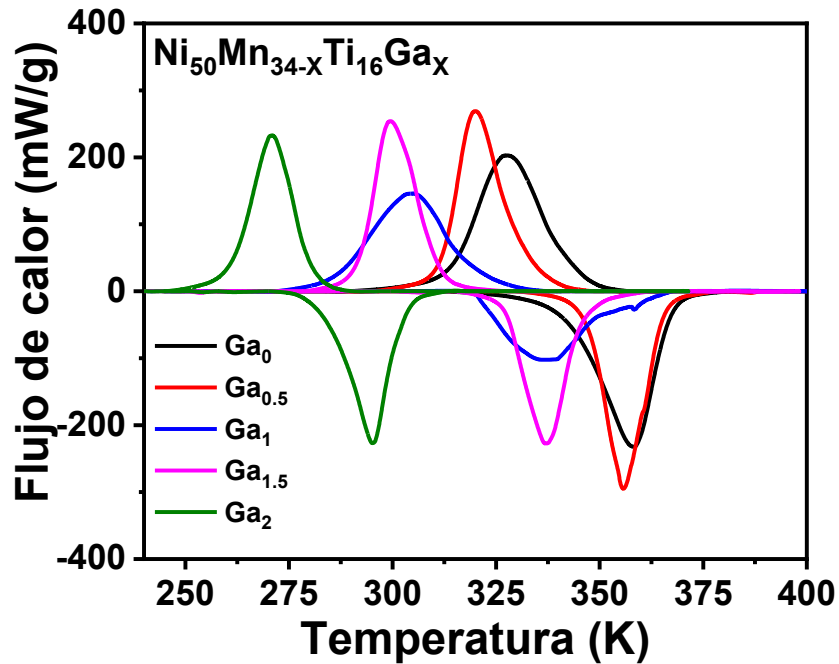


Figura 17. Curvas de calorimetría (DSC) para las aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34-x}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_x$.

En la Tabla 4 se presentan además de las temperaturas características de transformación, la temperatura de transformación martensítica $T_M = \frac{M_F + A_F}{2}$, el cambio

de entalpía y el cambio de entropía de transformación calculado a partir de las calorimetrías. Este último se define como $\Delta S \sim \frac{\Delta H}{T}$, donde T corresponde a la temperatura donde el pico alcanza el valor máximo durante las transformaciones directa e inversa. Nótese que la entalpía, la T_M y el cambio de entropía ΔS reportados corresponden al promedio obtenido durante el enfriamiento y calentamiento y disminuyen con el incremento del contenido de Ga. La dependencia de la T_M en la Figura 18 se graficó en función del contenido de Ga, mostrando una caída monótona causada por la adición de Ga.

Tabla 4. Temperaturas características de transformación, histéresis térmica, entalpía y entropía de las aleaciones del sistema $Ni_{50}Mn_{34-x}Ti_{16}Ga_x$

Nombre	e/a	M_S (K)	M_F (K)	A_S (K)	A_F (K)	Hist. (K)	ΔH (J/g)	T_M (K)	ΔS (J/kg K)
$Ni_{50}Mn_{34}Ti_{16}$	8.02	343	314	342	367	29	24.6	341	72.4
$Ni_{50}Mn_{33.5}Ti_{16}Ga_{0.5}$	8.05	331	311	347	365	35	22.8	338	67.9
$Ni_{50}Mn_{33}Ti_{16}Ga_1$	8.08	319	286	319	353	30	20.3	320	63.8
$Ni_{50}Mn_{32.5}Ti_{16}Ga_{1.5}$	8.11	310	291	327	345	37	17.2	318	54.8
$Ni_{50}Mn_{32}Ti_{16}Ga_2$	8.14	281	261	284	302	24	17.9	282	63.8

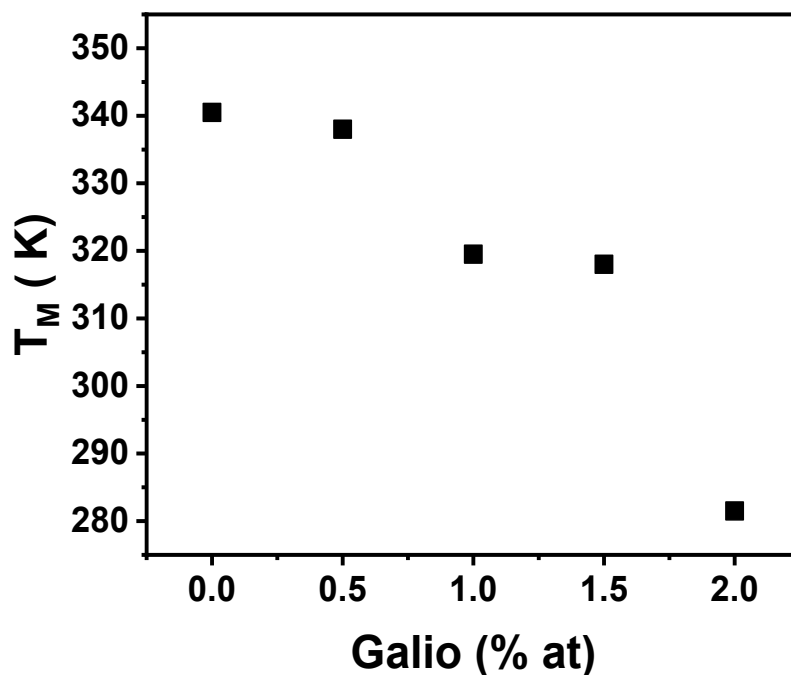


Figura 18. Temperatura de transformación martensítica en función del contenido atómico en los sistemas de estudio.

3.2 Caracterización estructural mediante microscopia electrónica de barrido.

Las imágenes de las microestructuras de las aleaciones fueron obtenidas por electrones retrodispersados para $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34-X}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_X$ ($X = 0.5$, y 1.5). En la Figura 19 se muestran las micrografías pertenecientes a 0.5 y 1.5 at% de Ga. En las imágenes se observa la formación de una segunda fase y con mayor brillo que la matriz. Asimismo, se realizaron análisis elementales (EDS) puntuales en la zona más clara y la zona oscura (que llamaremos matriz).

La Figura 20 muestra una micrografía obtenida por electrones retrodispersados de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_2$. Al igual que las composiciones anteriores muestra evidencia de una segunda fase con mayor brillo en la imagen, lo cual es evidencia de concentración de átomos de mayor número atómico; (enfaticada en el insert) esta fase se ubica principalmente en los límites de grano.

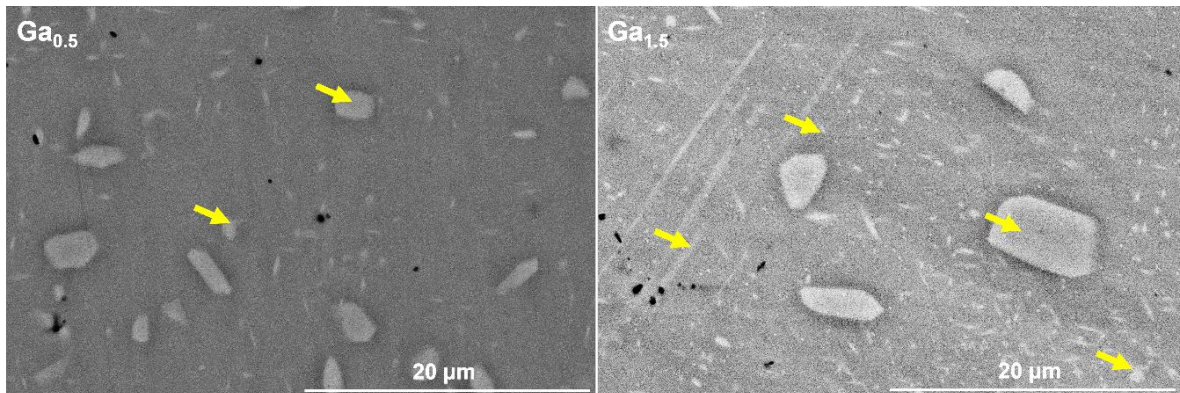


Figura 19. Micrografía de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34-X}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_X$ ($X = 0.5$, y 1.5) obtenida utilizando electrones retrodispersados

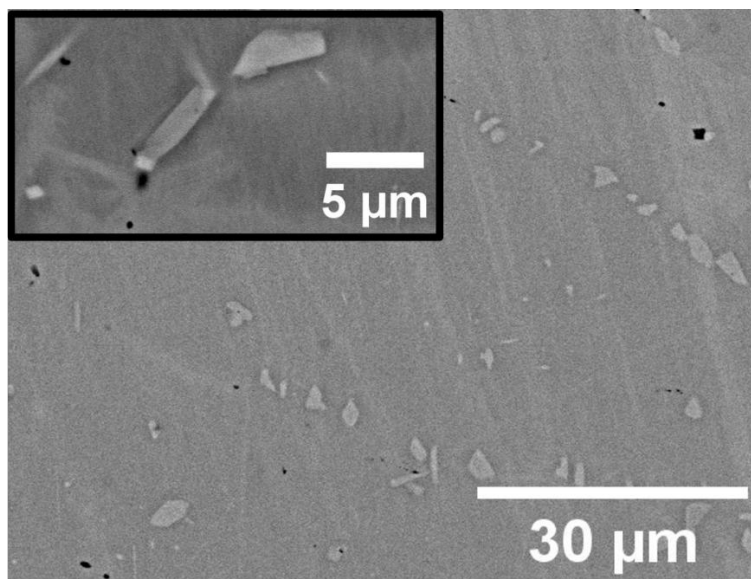


Figura 20. Micrografía de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_2$ obtenida utilizando electrones retrodispersados

3.3 Caracterización elemental mediante espectroscopia de energía dispersa.

Primeramente, se realizó la adquisición de un espectro EDS y luego mediante un análisis de éste se determinó la composición química elemental general, para comparar ésta con la nominal. En la Tabla 5 puede notarse que en todas las aleaciones se obtuvo una composición similar a la nominal, sin pérdidas significativas de algún elemento.

Tabla 5. Composiciones atómicas globales del sistema Ni-Mn-Ti-Ga.

Aleación	Contenido (%at.)			
(composición nominal)	Ni	Mn	Ti	Ga
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{Ti}_{16}$	48.6±0.1	34.5±0.1	17.0±0.2	N.A.
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{33.5}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_{0.5}$	48.4±0.3	34.0±0.3	17.1±0.2	0.5±0.1
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{33}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_1$	49.1±0.1	33.0±0.1	16.9±0.1	0.9±0.1
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_{1.5}$	48.5±0.2	33.4±0.3	16.9±0.1	1.3±0.2
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_2$	48.1±0.1	32.7±0.2	17.4±0.2	1.7±0.1

Posteriormente se analizaron las determinaciones de las composiciones químicas de la matriz y de la segunda fase de manera puntual. Es importante mencionar que de acuerdo a lo reportado en la literatura [58] la formación de una segunda fase

ocurre desde la aleación ternaria, es decir, esta segunda fase no depende de la incorporación de Ga. Esto es coherente con a los análisis de composición elemental en la segunda fase (zona más clara) donde no se observa un aumento del contenido de Ga. Las composiciones atómicas de la matriz y de la segunda fase se muestran en la Tabla 6 y 7, respectivamente.

Tabla 6. Composición química elemental la matriz.

Aleación	Contenido (%at.)			
	Ni	Mn	Ti	Ga
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{Ti}_{16}$	47.7±0.6	36.0±1.0	16.3±0.4	N.A.
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{33.5}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_{0.5}$	47.7±0.5	35.4±0.7	16.4±0.2	0.5±0.1
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{33}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_1$	47.6±0.6	34.9±0.6	16.4±0.5	1.1±0.1
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_{1.5}$	47.7±0.3	34.7±0.5	16.2±0.3	1.4±0.2
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_2$	47.7±0.2	33.5±0.3	16.7±0.2	2.1±0.2

Tabla 7. Composición química elemental de la segunda fase.

Aleación	Contenido (%at.)			
	Ni	Mn	Ti	Ga
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{Ti}_{16}$	55.5±2.8	14.5±3.8	18.9±1.0	N.A.
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{33.5}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_{0.5}$	64.6±1.8	12.7±2.8	22.5±1.1	0.2±0.1
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{33}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_1$	57.8±3.0	22.1±4.1	19.4±1.1	0.7±0.1
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_{1.5}$	66.8±2.6	9.7±3.7	23.2±1.3	0.3±0.2
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_2$	64.3±4.6	12.7±6.1	22.4±1.7	0.6±0.2

3.4 Difracción de rayos X y Refinamiento Rietveld

El análisis de difracción de rayos X en polvo de este sistema se realizó a temperatura ambiente (298 K). En la región mostrada en la Figura 21 es posible identificar la presencia de martensita modulada tipo 5M debido a la presencia de las difracciones satélite entorno al pico (220) de la austenita. La martensita modulada 5M pertenece al sistema monoclinico con grupo espacial P2/m (10). Los resultados a temperatura ambiente son coherentes con lo obtenido por calorimetría diferencia de barrido donde la aleación sin Ga transforma a mayor temperatura favoreciendo la existencia de la martensita, así como la aleación Ga₂ muestra únicamente la fase austenita y el resto de las aleaciones presentan coexistencia de ambas fases.

También se determinó la existencia de una segunda fase identificada como Ni_3Ti [58], [59], [60].

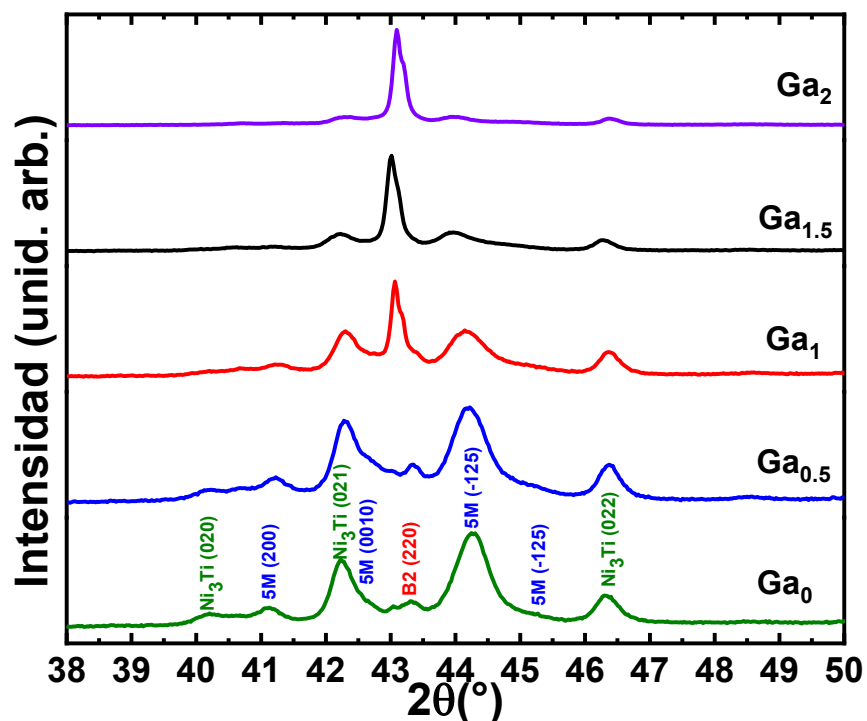


Figura 21. Difractogramas de Rayos X de la serie de aleaciones del sistema Ni-Mn-Ti-Ga obtenidas a temperatura ambiente (298 K).

En la Figura 22 se muestran los difractogramas de rayos X en polvos a una temperatura de 423 K, esta temperatura por encima de A_F garantiza la presencia únicamente de la fase austenita donde se determinó que la estructura corresponde a una cúbica tipo B2. En el difractograma se observa que la ausencia de cambios en la segunda fase Ni_3Ti .

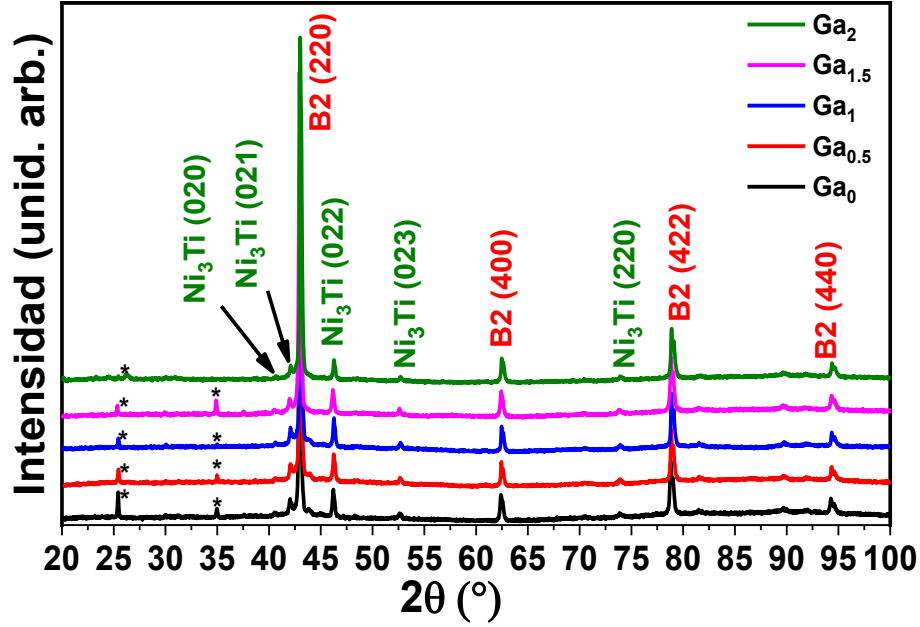


Figura 22. Difracción de rayos X en polvos de la serie Ni-Mn-Ti-Ga a una temperatura de 423K. El asterisco (*) es un plano difractado perteneciente al portamuestras de alúmina.

Una vez identificadas las fases se propuso el modelo estructural para las diferentes composiciones del sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34-x}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_x$, la Tabla 8 muestra los datos cristalográficos utilizados para las fases. La estructura B2 pertenece al grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, con un número de grupo espacial 221, del sistema cristalino cúbico. Por otra parte, la estructura Ni_3Ti pertenece al grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mmc}$, con un número de grupo espacial 194, del sistema cristalino hexagonal. Con base en estos datos se realizó el refinamiento de Rietveld para la serie de aleaciones obteniendo la abundancia de las fases. En la Tabla 9 mostramos los resultados de los refinamientos Rietveld. Entre los parámetros reportados se tiene el chi-cuadrado (Chi^2), este parámetro en el refinamiento de Rietveld es una medida estadística que evalúa el ajuste entre el modelo teórico y los datos experimentales de difracción de rayos X, es decir cuantifica la diferencia entre los datos observados y los calculados por el modelo, considerando la incertidumbre en los datos experimentales. Un buen refinamiento busca minimizar Chi^2 para acercarse a 1, lo cual representa un modelo que describe adecuadamente los datos experimentales dentro de sus incertidumbres [61]

Tabla 8. Modelos estructurales de la fase B2 y Ni_3Ti de la serie Ni-Mn-Ti-Ga.

Fase	Átomo	Posición Wyckoff	X	Y	Z
------	-------	------------------	---	---	---

B2	Ni	1 b	0.50000	0.50000	0.50000
	Mn	1 a	0.00000	0.00000	0.00000
	Ti	1 a	0.00000	0.00000	0.00000
	Ga	1 a	0.00000	0.00000	0.00000
Ni₃Ti	Ti	2 a	0.00000	0.00000	0.00000
	Ti	2 d	0.33333	0.66667	0.75000
	Ni	6 g	0.50000	0.00000	0.00000
	Ni	6 h	0.17363	0.34720	0.25000

Tabla 9. Resultados obtenidos del porcentaje de cada fase obtenida mediante refinamiento Rietveld. La parte de % volumen se refiere al porcentaje en del volumen total.

Composición	Chi2	Fase	% volumen	a (Å)	c(Å)
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{Ti}_{16}$	1.75	B2	84.9±1.2	2.9692±0.0000	
		Ni ₃ Ti	15.3±1.2	5.1216±0.0002	8.3606±0.0007
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{33.5}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_{0.5}$	2.98	B2	84.9±1.0	2.9697±0.0000	
		Ni ₃ Ti	15.1±0.6	5.1236±0.0002	8.3593±0.0005
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{33}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_1$	2.7	B2	81.6±0.8	2.9691±0.0000	
		Ni ₃ Ti	18.4±0.4	5.1238±0.0002	8.3587±0.0006
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_{1.5}$	1.81	B2	86.8±0.9	2.9672±0.0000	
		Ni ₃ Ti	13.2±0.7	5.1214±0.0002	8.3642±0.0008
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_2$	2.70	B2	89.7±0.8	2.9688±0.0000	
		Ni ₃ Ti	10.3±0.3	5.1237±0.0002	8.3588±0.0007

A partir de estos resultados se observa cómo el porcentaje de la fase B2 aumenta con el incremento del contenido de Ga, mientras que la Ni₃Ti disminuye como se aprecia en la Figura 23. Las Figuras 47-51 muestran detalles del refinamiento de Rietveld, se pueden consultar en la sección de los anexos.

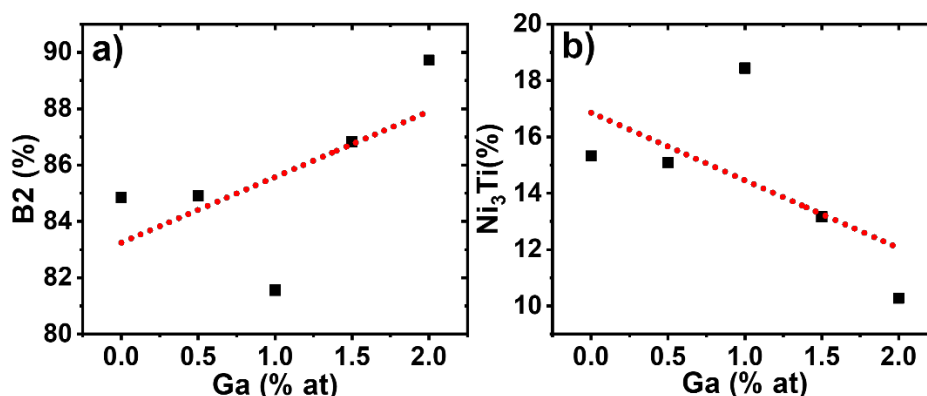


Figura 23. Comportamiento del contenido (en porcentaje en volumen) de la fase a) B2 y b) Ni₃Ti en función del %at de Ga en el sistema Ni₅₀Mn_{34-x}Ti₁₆Ga_x (X= 0, 0.5, 1, 1.5 y 2). La línea roja representa la tendencia obtenida mediante regresión lineal

Por otro lado, en la Figura 24 se aprecia la dependencia del parámetro de red obtenido en función del contenido de Ga, donde en general se nota una disminución del parámetro de red con el contenido de Ga.

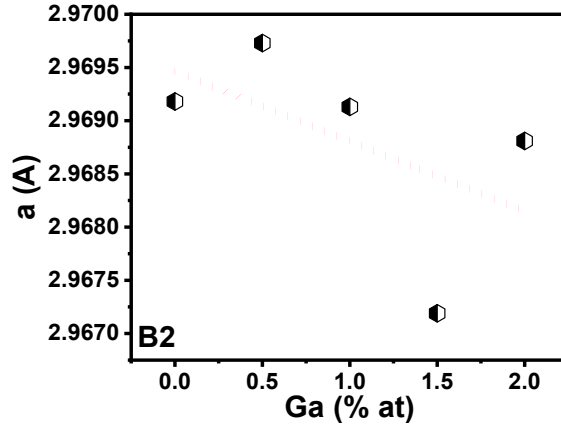


Figura 24. Comportamiento del parámetro de red a de la fase B2 en función del % at de Ga. La línea roja representa la tendencia obtenida mediante regresión lineal.

3.5 Estudio del efecto elastocalórico de la composición $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_2$

Del sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34-X}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_X$ ($X = 0, 0.5, 1, 1.5$ y 2) se seleccionó la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_2$ para su determinar el efecto elastocalórico, ya que ésta presenta transformación martensítica en un intervalo de temperatura cercano al ambiente ($260 \leq T_M \leq 310$ K). El efecto elastocalórico se determinó de manera indirecta calculando el cambio de entropía isotérmica (ΔS_{ISO}). Este valor se obtuvo aplicando la relación de Maxwell $\left(\frac{\partial S}{\partial \sigma}\right)_T = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_\sigma$ utilizando mediciones de longitud en función de la temperatura bajo un esfuerzo constante en compresión. El estudio del efecto elastocalórico se realizó a un paralelepípedo con dimensiones de 2.00 mm x 1.70 mm x 4.38 mm y masa de 0.1048 g.

La Figura 25 muestra las curvas de longitud versus temperatura a esfuerzo constante $L(T, \sigma)$ durante el enfriamiento y el calentamiento. Durante el enfriamiento, una contracción no lineal en la dirección del esfuerzo aplicado se asocia con la transformación martensítica directa. Mientras que, durante el calentamiento la discontinuidad en la dilatación térmica corresponde a la transformación martensítica inversa. [27]. A partir de las curvas $L(T, \sigma)$, el cambio de entropía isotérmica (ΔS_{ISO}) se determinó utilizando la expresión obtenida a través de la relación de Maxwell $(\partial S / \partial F)_T = (\partial L / \partial T)_F$ [36], como:

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

donde m es la masa de la muestra, F es la fuerza aplicada en cada ciclo de temperatura, L es la longitud medida, y T es la temperatura de la muestra.

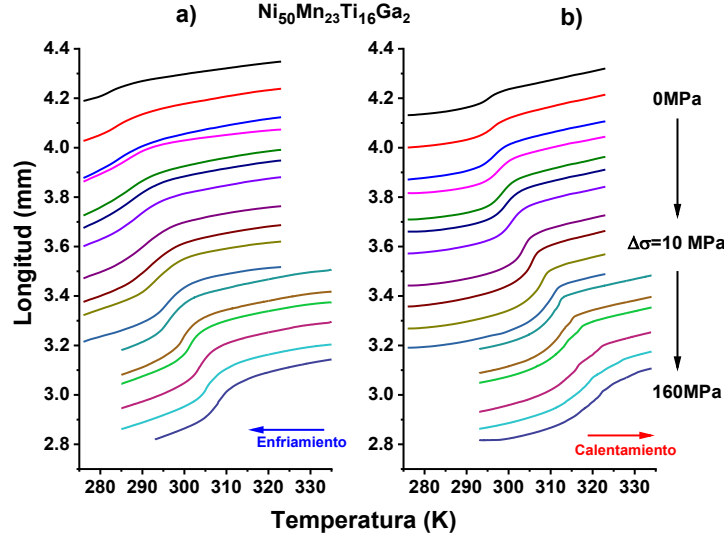


Figura 25. Curvas de longitud en función de la temperatura aplicando un esfuerzo constante en compresión de 0 a 160 MPa durante el enfriamiento a) y el calentamiento b) de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_2$.

En la Figura 26 a) se muestran las derivadas de la longitud en función de la temperatura (dL/dT). En estas derivadas se observa el aumento de las temperaturas de transformación martensítica directa e inversa con el esfuerzo aplicado, lo cual evidencia la presencia de un efecto calórico convencional [36]. Cabe señalar que las derivadas en calentamiento y enfriamiento tienen valores positivos. Sin embargo, las derivadas en calentamiento se trazaron con valores negativos para facilitar la visualización. Por la misma razón, aunque las mediciones se realizaron para 16 esfuerzos diferentes, presentamos solo ocho de ellos [58].

La temperatura máxima del pico de la derivada (T_{Peak}) se aproxima a la temperatura en la que ocurre el 50% del cambio de longitud relacionado con el 50% de la transformación de fase. En la Figura 26 b), se observa la dependencia del T_{Peak} con el esfuerzo aplicado, de acuerdo con la ley de Clausius-Clapeyron. Estos resultados se pueden utilizar para calcular la relación $\Delta T_{\text{peak}}/\Delta\sigma$, que indica la sensibilidad de la transformación martensítica al aplicar un esfuerzo. Para la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_2$, la sensibilidad fue de 0.15 K MPa^{-1} durante el enfriamiento y de 0.16 K MPa^{-1} durante el calentamiento, evaluado hasta un esfuerzo de 160 MPa. Estos valores de sensibilidad superan lo reportado de 0.070 K MPa^{-1} para $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Ti}_{18}$ pero es menor al 0.213 K MPa^{-1} mostrado en $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}\text{Co}_{15}$ [62].

En la Figura 26 b), las líneas rojas y azules muestran la tendencia de T_{Peak} durante el calentamiento y el enfriamiento, respectivamente. Siendo la histéresis térmica la diferencia entre ambas curvas se observa un cambio mínimo con el aumento del esfuerzo aplicado, lo que podría ser una característica interesante para aplicaciones en refrigeración en estado sólido.

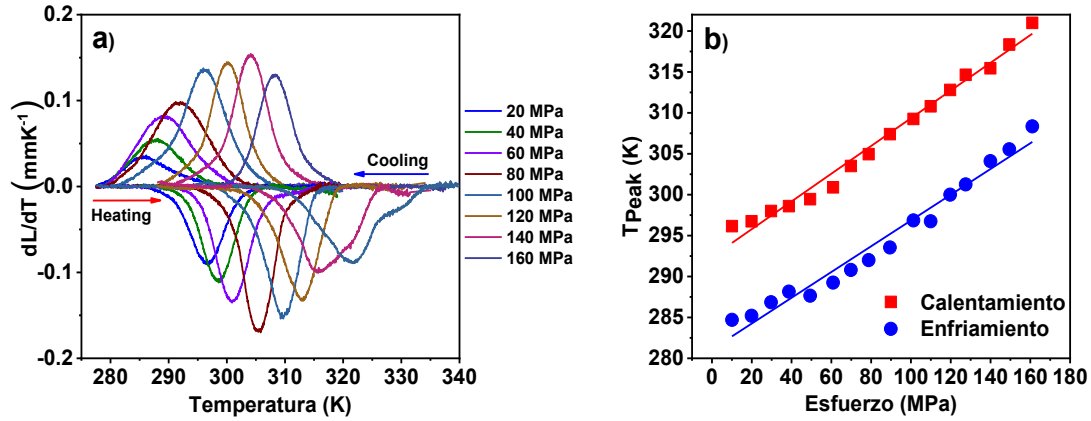


Figura 26. a) Derivadas de la longitud en función de la temperatura (dL/dT) a diferentes esfuerzos b) T_{Peak} de las curvas (dL/dT) en función del esfuerzo aplicado de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_2$.

El cambio de entropía isotérmica (ΔS_{ISO}) se utiliza como parámetro para cuantificar el efecto elastocalórico, el cálculo se realizó a partir de las curvas de $L(T, \sigma)$. La magnitud del ΔS_{ISO} se calculó durante las transformaciones directa (enfriamiento) e inversa (calentamiento), como se muestra en la Figura 27 a). Los valores del ΔS_{ISO} son negativos tanto para el calentamiento como para el enfriamiento [63], sin embargo, en la Figura 26 a) se representan en sentido positivo para una facilitar su visualización. La Figura 27 b) se construyó utilizando los valores máximos de ΔS_{ISO} en función del esfuerzo aplicado. En este gráfico observamos que ΔS_{ISO} aumenta hasta alcanzar un valor máximo de $23.0 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ durante el calentamiento y $22.0 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ durante el enfriamiento para 160 MPa. Las curvas muestran una dependencia lineal hasta los 75 y 100 MPa durante el calentamiento y enfriamiento, respectivamente; sobre estos valores de esfuerzo la dependencia disminuye severamente, este comportamiento se ha observado en $\text{Ni}_{52.6}\text{Mn}_{21.9}\text{Ga}_{24.2}\text{Fe}_{1.3}$, $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{38}\text{Sb}_{12}\text{Co}_3$, y $\text{Ni}_{51.4}\text{Mn}_{33.6}\text{In}_{12.1}\text{Ga}_{2.9}$ [64], [65], [66].

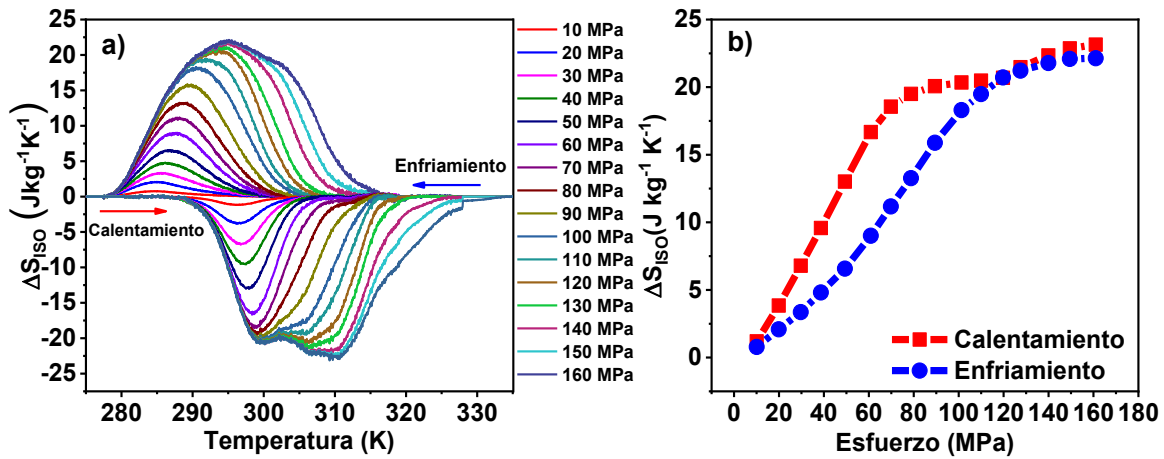


Figura 27. a) Comportamiento del cambio de entropía durante el enfriamiento y calentamiento para diferentes esfuerzos aplicados en la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_2$, b) Valores máximos de los cambios de entropía isotérmica en función del esfuerzo aplicado durante el enfriamiento y calentamiento.

Considerando que la refrigeración de estado sólido tiene una relación intrínseca con la capacidad del material para mantener sus propiedades a lo largo de múltiples ciclos termomecánicos, el cambio de entropía reversible (ΔS_{REV}) representa una variable de gran relevancia. Esta se relaciona con la región de la intersección del valor absoluto de $\Delta S(T, \sigma)$ durante el calentamiento y enfriamiento, como se observa en la Figura 28.

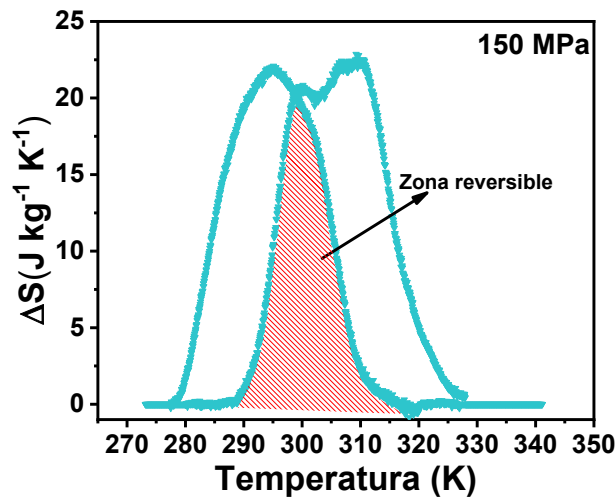


Figura 28. Ejemplo gráfico del cálculo del cambio de entropía reversible correspondiente a un esfuerzo aplicado de 150 MPa.

La ΔS_{REV} mostrada en la Figura 29 indica el cambio de entropía utilizable durante un ciclo térmico. En la figura se observa que para 150 MPa la reversibilidad ocurre entre 287 K y 319 K, lo que representa un intervalo térmico de 32 K. A diferencia de otros estudios [49], [62], [67], el intervalo de temperatura reversible se obtiene cerca de la temperatura ambiente, lo cual es importante para su posible aplicación en refrigeración en estado sólido.

Cabe destacar que a 299 K y con 160 MPa el ΔS_{REV} alcanza el 90% ($20.5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$) del máximo obtenido en el ΔS_{ISO} , lo cual es comparable a los $28 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ reportados para una aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ti}_{20}$ a 162 MPa, aunque este valor se obtuvo a 213 K, muy debajo del ambiente [49].

Para comparar aleaciones evaluadas con metodologías distintas, se emplea la figura de mérito $\Delta S_{REV}/\Delta\sigma$, definida como la entropía reversible obtenida por unidad de esfuerzo aplicado en gigapascuales ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{GPa}^{-1}$). Esta magnitud cuantifica la sensibilidad elastocalórica, a mayor $\Delta S_{REV}/\Delta\sigma$, mayor cambio de entropía se induce con el mismo esfuerzo o, de forma equivalente, se requiere menor esfuerzo para alcanzar un ΔS_{REV} dado. Por ello, valores altos son preferibles, ya que reducen las cargas necesarias para obtener un ΔS_{REV} . En $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_2$ se obtuvo un valor de $128 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$, el cual supera valores de $113.3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$ en la aleación $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{33}\text{Ti}_{18}$ [68], $64 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ GP}^{-1}$ en $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31.5}\text{Ti}_{18.5})_{99.8}\text{B}_{0.2}$ [50] y $39 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ GP}^{-1}$ en $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ti}_{20}$ [49].

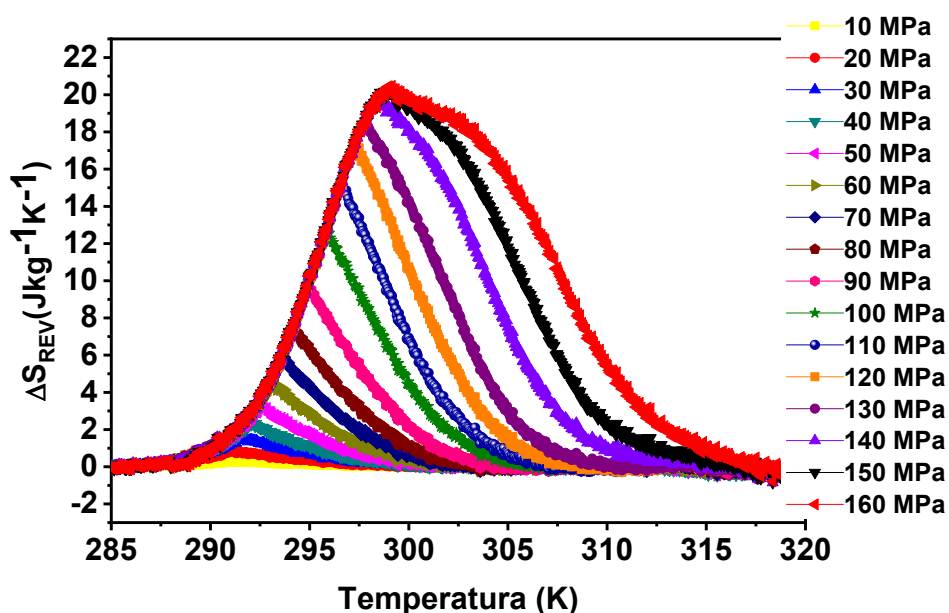


Figura 29. Cambios de entropía reversible en función de la temperatura para diferentes esfuerzos aplicados a la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_2$.

CONCLUSIONES DEL SISTEMA Ni-Mn-Ti-Ga

1. Los análisis de DSC de las aleaciones del sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34-X}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_X$ ($X=0, 0.5, 1.5$ y 2) presentan picos bien definidos y característicos de una transformación martensítica termoelástica. Las temperaturas características de transformación disminuyen con el contenido de Ga, mientras que la histéresis térmica se mantiene en el intervalo 24–37 K.

2. La microscopía electrónica de barrido en modo de electrones retrodispersados (BSE) muestra una segunda fase de mayor brillo en todas las composiciones estudiadas, localizada preferentemente en límites de grano para $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_2$, lo que indica enriquecimiento en uno o más elementos de mayor número atómico respecto de la matriz.
3. Los análisis EDS confirman que las composiciones globales son próximas a las nominales y muestran que el Ga se incorpora mayoritariamente a la matriz (hasta ~ 2.1 at.% para $x = 2$), mientras que su solubilidad en la segunda fase es baja ($\sim 0\text{--}0.7$ at.%). Esta segunda fase está enriquecida en Ni ($\sim 55.5\text{--}66.8$ at.%) y empobrecida en Mn ($\sim 9.7\text{--}22.1$ at.%), en concordancia con su contraste en BSE.
4. La caracterización por difracción de rayos X y refinamiento de Rietveld mostró la existencia de la fase martensita modulada 5M, una austenita B2 con grupos espaciales P2/m (10) y Pm $\bar{3}$ m (221), respectivamente. Además de contribuir a identificar la segunda fase como Ni_3Ti con grupo espacial P 63/m m c (194).
5. El refinamiento de Rietveld permitió determinar la abundancia de fase B2 en las aleaciones según el contenido de Ga y el efecto de éste en la disminución del intermetálico Ni_3Ti .
6. La aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_2$ exhibe un desempeño elastocalórico cerca de ambiente. A partir de las curvas $L(T, \sigma)$, las derivadas dL/dT muestran que T_{Peak} aumenta con el esfuerzo aplicado según la ley de Clausius–Clapeyron, con sensibilidades de $0.15 \text{ K}\cdot\text{MPa}^{-1}$ (enfriamiento) y $0.16 \text{ K}\cdot\text{MPa}^{-1}$ (calentamiento) hasta 160 MPa, sin cambios significativos en la histéresis.
7. El ΔS_{ISO} crece con el esfuerzo y alcanza máximos de $22.0 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (enfriamiento) y $23.0 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (calentamiento) a 160 MPa, manteniendo una dependencia aproximadamente lineal hasta $\sim 75\text{--}100$ MPa antes de atenuarse.
8. La reversibilidad ΔS_{REV} a 299 K es de $20.5 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a 160 MPa, y el intervalo reversible a 150 MPa abarca 287–319 K.
9. La figura de mérito $\Delta S_{\text{REV}}/\Delta\sigma$ alcanza $128 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{GPa}^{-1}$, superior al $113.3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{GPa}^{-1}$ reportado para $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{33}\text{Ti}_{18}$, lo que confirma la pertinencia de esta composición para aplicaciones de refrigeración en estado sólido cerca de la temperatura ambiente.

5 PERSPECTIVAS DEL SISTEMA Ni-Mn-Ti-Ga

1. Sintetizar una nueva aleación con la misma composición atómica observada por EDS en la matriz ($\text{Ni}_{47.7\pm0.2}\text{Mn}_{33.5\pm0.3}\text{Ti}_{16.7\pm0.2}\text{Ga}_{2.1\pm0.2}$) con la finalidad de obtener una aleación monofásica.
2. Medir el cambio de temperatura adiabática (ΔT_{ad}) de la aleación con contenido atómico de 2% de Ga.

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL SISTEMA Ni-Mn-In-Cr

6.1 Calorimetría diferencia de barrido

Las calorimetrías del sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35-x}\text{In}_{15}\text{Cr}_x$ ($x=1, 2, 3$ y 4) se muestran en la Figura 30, el barrido de temperatura se realizó en el intervalo de temperatura de 260-340 K con una velocidad de 10 K/min. En la Tabla 10 se muestran la composición química, la relación de e/a , las temperaturas características de transformación, histéresis térmica, entalpía (ΔH) y entropía de transformación (ΔS). La relación e/a o concentración de electrones de valencia por átomo se determina como la suma total de la cantidad de electrones de valencia de cada elemento multiplicado por su fracción atómica. Esta relación adimensional, aunque semiempírica ha mostrado ser de utilidad para comparar su dependencia con algunas propiedades físico-químicas, por ejemplo, las temperaturas características de transformación donde para algunos sistemas de aleación ha mostrado una relación lineal con las temperaturas de transformación para diferentes sistemas de aleaciones [69]. Los componentes del sistema de aleaciones de trabajo tienen concentraciones de electrones de valencia de Ni ($10 e^-$), Mn ($7 e^-$), In ($3 e^-$) y Cr ($6 e^-$), por tanto, la sustitución propuesta disminuye el valor del e/a al adicionar Cr a la aleación; la misma tendencia se observó en las temperaturas características de transformación hasta un contenido de 3 at%. Para el 4 at% de Cr se encontró un incremento sensible de las temperaturas de transformación, este tipo de cambio en la tendencia se ha reportado para otros sistemas como $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37-x}\text{Cr}_x\text{Sb}_{13}$, adjudicándolo a la interacción entre los electrones de valencia del Ni con los de Mn en exceso [70].

En la tabla 10 mostramos las temperaturas características de transformación, la histéresis térmica, la entalpía de transformación, la temperatura T_M y el cambio de entropía de transformación de las aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35-x}\text{In}_{15}\text{Cr}_x$ ($x=1, 2, 3$ y 4).

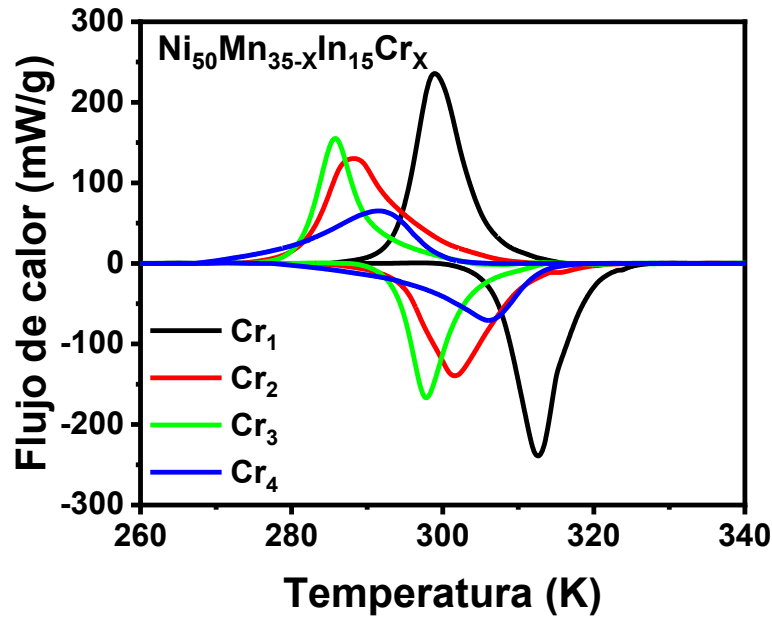


Figura 30. Calorimetrías del sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35-x}\text{In}_{15}\text{Cr}_x$ ($x=1, 2, 3$ y 4)

Tabla 10. Temperaturas características de transformación, histéresis térmica, entalpía y entropía de las aleaciones del sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34-x}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_x$.

Nombre	e/a	M_s (K)	M_F (K)	A_s (K)	A_F (K)	Hist. (K)	ΔH (J/g)	T_M (K)	ΔS (J/kg K)
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{15}\text{Cr}_1$	7.37	306	294	307	317	18	11.8	311	40.5
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{33}\text{In}_{15}\text{Cr}_2$	7.40	298	282	294	311	20	10.1	304	36.1
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{15}\text{Cr}_3$	7.43	291	281	294	303	16	8.1	295	28.7
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31}\text{In}_{15}\text{Cr}_4$	7.47	300	279	295	313	16	7.6	307	24.3

La dependencia del contenido de Cr con la temperatura de transformación martensítica (T_M) se muestra en la Figura 31, donde T_M se define como $T_M = \frac{M_F + A_F}{2}$.

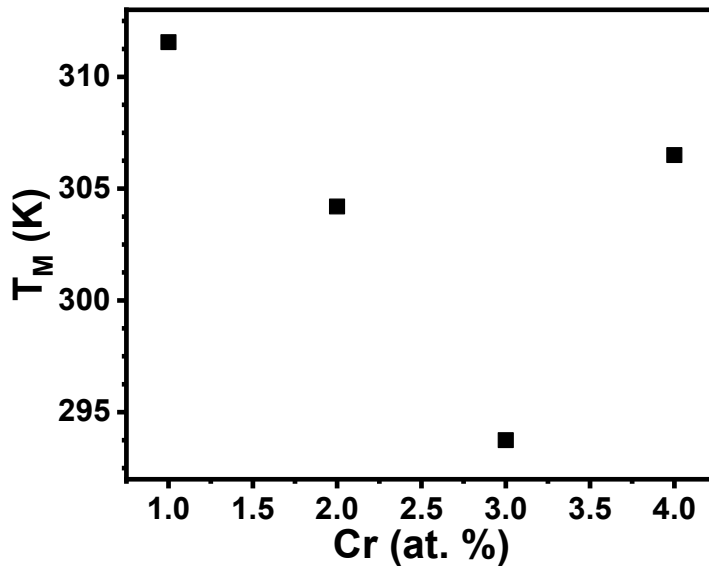


Figura 31. Comportamiento de la temperatura T_M en función del contenido de % at de Cr.

6.2 Caracterización estructural mediante microscopia electrónica de barrido.

Al igual que en el sistema anterior, se seleccionó la aleación cuya transformación martensítica ocurre en el intervalo cercano a la temperatura ambiente ($260 \leq T_M \leq 310$ K). En este caso, dicha condición se cumple para la aleación con 3 at % de Cr, por lo que esta sección de la caracterización se centra en los resultados obtenidos específicamente para esa composición.

La micrografía de la microestructura fue obtenida mediante electrones retrodispersados. En la Figura 32 se observan dos diferentes zonas, identificadas como A y B, las cuales presentan distintos niveles de brillo debido a la variación en el número atómico de los elementos que las componen. La zona A, al ser más brillante, corresponde a una región con elementos de mayor número atómico, mientras que la zona B, de menor brillo, está conformada por elementos con menor número atómico.

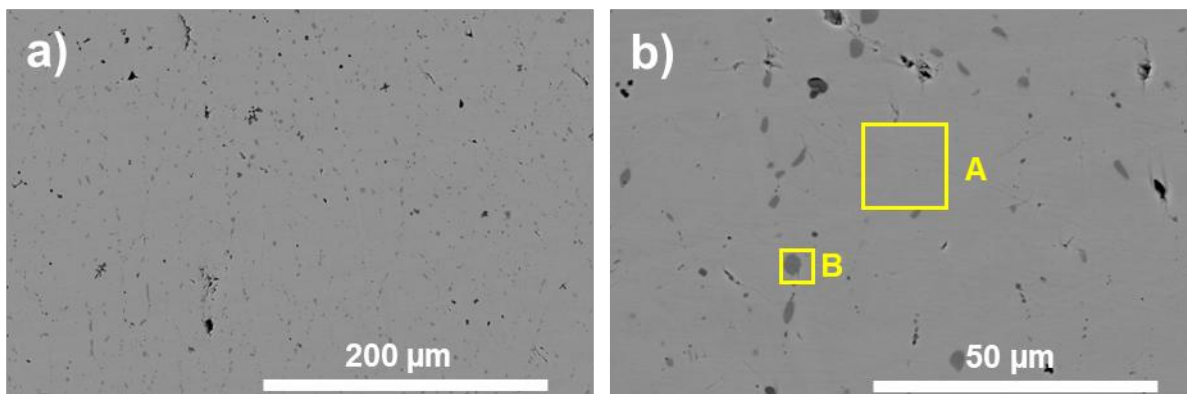


Figura 32. Micrografías obtenidas mediante electrones retrodispersados $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{15}\text{Cr}_3$.

6.3 Caracterización elemental mediante espectroscopia de energía dispersa.

La Tabla 11 presenta las composiciones atómicas globales de la aleación, así como de las zonas A y B, junto con sus respectivas desviaciones estándar, determinadas mediante espectroscopía de dispersión de energía (EDS). Los valores reportados corresponden al promedio de diez mediciones realizadas en distintas regiones de la muestra, tanto para la composición global como para las zonas específicas A y B. Para comparar la composición elemental entre las fases, se analizaron las zonas etiquetadas como A y B, tal como se muestra en la Figura 32. Los resultados se resumen en la Tabla 12. En buen acuerdo con el contraste de las imágenes obtenidas con electrones retrodispersados la zona B presenta un menor contenido de indio respecto a la zona A. En contraste el Cr muestra un límite de solubilidad cercano al 3 at% explicando la aparición de la segunda fase respecto a lo reportado para $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$ [71], [72].

Tabla 11. Composición atómica (%at) de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{15}\text{Cr}_3$ obtenidos por EDS las zonas; general, a y B.

Composición nominal	Zona	Contenido de % at			
		Ni	Mn	In	Cr
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{15}\text{Cr}_3$	General	49.7±0.1	33.3±0.1	13.1±0.2	3.9±0.1
	A	50.5±0.3	33.7±0.2	14.1±0.2	1.8±0.3
	B	54.4±0.2	28.8±0.2	1.2±0.2	15.7±0.2

6.4 Estudio del efecto elastocalórico de la composición $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{15}\text{Cr}_3$

Se midieron curvas de longitud en función de la temperatura a esfuerzo constante $L(T, \sigma)$ para la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{15}\text{Cr}_3$ en ambos sentidos de la medición (calentamiento y enfriamiento). La medición de las curvas $L(T, \sigma)$ se realizó en el equipo descrito en la sección 3.5. De igual manera el efecto elastocalórico se determinó de manera indirecta calculando ΔS_{ISO} mediante las relaciones de Maxwell
$$\left(\frac{\partial S}{\partial \sigma}\right)_T = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_\sigma.$$

Para la medición de las curvas $L(T, \sigma)$ se preparó un paralelepípedo con dimensiones de $2.23 \times 2.45 \times 4.22 \text{ mm}^3$ y con una masa de 0.1836 g. Considerando del área transversal (5.4635 mm^2) se llevó a cabo la medición hasta un esfuerzo de 100 MPa utilizando incrementos de 10 MPa.

La Figura 33 presenta las curvas $L(T, \sigma)$ de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{15}\text{Cr}_3$. Obsérvese que en ausencia de esfuerzo la transformación martensítica no es visible por esta técnica debido al autoacomodo de las variantes de martensita. Sin embargo, aplicando un esfuerzo constante durante el barrido de temperatura, la transformación martensítica se caracteriza por una compactación durante la transformación directa y una dilatación durante el calentamiento. Esta transformación se limita al intervalo de deformación no lineal, lo que indica claramente la presencia de un fenómeno distinto a la expansión o contracción térmica.

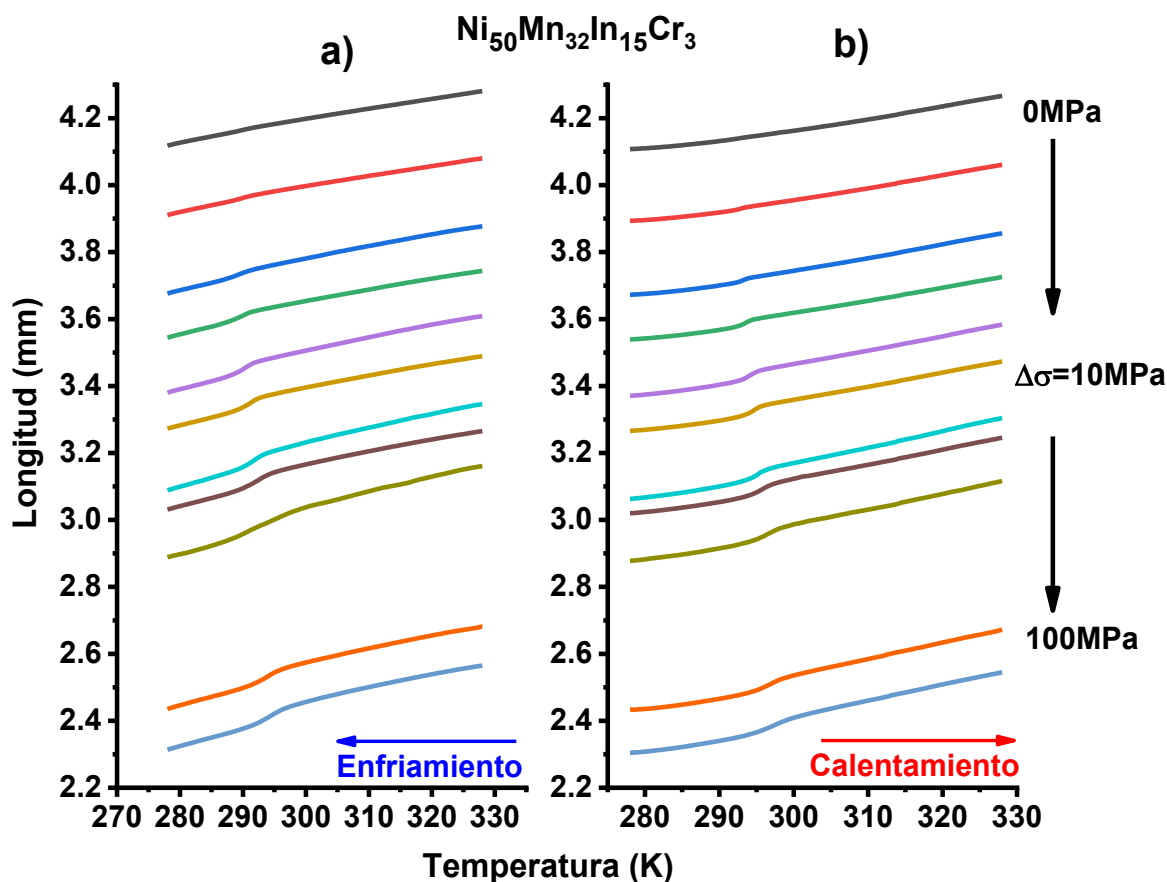


Figura 33. Curvas $L(T, \sigma)$ en enfriamiento a) y calentamiento b) de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{15}\text{Cr}_3$.

En la Figura 33 se aprecia i) el desplazamiento de las temperaturas de transformación hacia la derecha debido a que el esfuerzo estabiliza la fase martensita por un intervalo mayor de temperatura y ii) una mayor deformación en el sentido del esfuerzo aplicado debido a la orientación de las variantes de martensita en esa dirección.

En la Figura 34 a se presentan las derivadas de la longitud respecto a la temperatura (dL/dT) bajo diferentes niveles de esfuerzo aplicado. Al igual que en la Figura 26 a), se observa un desplazamiento hacia temperaturas mayores en las temperaturas de transformación características martensíticas directa e inversa conforme aumenta el esfuerzo, lo cual es indicativo de un efecto calórico convencional. Cabe mencionar que, de manera similar a lo descrito anteriormente, las curvas de calentamiento fueron graficadas con signo negativo para facilitar su visualización y comparación con las de enfriamiento.

Partiendo de las derivadas se construyó la Figura 34 b). Las curvas de la Figura 34 b) muestran la dependencia de la derivada de las curvas $L(T, \sigma)$ vs la temperatura, el máximo, nombrado de T_{Peak} , se aproxima a la temperatura en la que ocurre el

50% del cambio de longitud relacionado con la transformación de fase. Como se mencionó antes, T_{Peak} aumenta con el esfuerzo en concordancia con la ley de Clausius-Clapeyron. La sensibilidad de la transformación martensítica al aplicar un esfuerzo corresponde a la pendiente $\Delta T_{Peak}/\Delta \sigma$, que hasta los 100 MPa, se determinó en 0.055 K MPa^{-1} . Este valor es menor en comparación con una aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$ (0.164 K MPa^{-1}) y otra $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{35}\text{In}_{17}$ (0.24 K MPa^{-1}) [71][73].

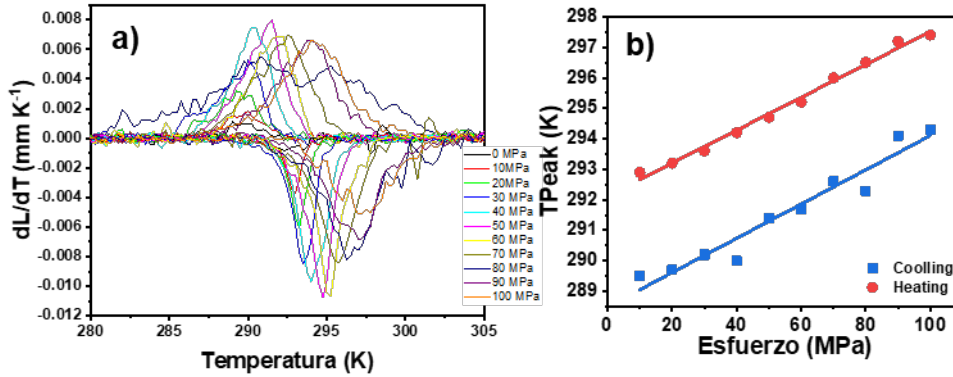


Figura 34. T_{Peak} en función del esfuerzo aplicado de las curvas (dL/dT) de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{15}\text{Cr}_3$, los puntos azules corresponden a la transformación martensítica directa durante el enfriamiento, y los puntos rojos corresponden a la transformación inversa durante el calentamiento. Las líneas rectas corresponden a la regresión lineal.

A partir de las curvas L vs (T, σ) se calculó el cambio de entropía isotérmico ΔS_{iso} utilizando la expresión:

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

Donde m es la masa del paralelepípedo, F es la fuerza aplicada en cada esfuerzo, L es la longitud del prisma y T la temperatura. Durante la metodología del cálculo de ΔS_{iso} se sustrae de las curvas dL/dT una línea base con la finalidad de eliminar contribuciones aportadas por la dilatación térmica del sistema de medición y así cuantificar el cambio de la longitud cuyo origen es la transformación martensítica.

En la Figura 35 se muestra ΔS_{iso} para la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{15}\text{Cr}_3$ durante la transformación martensítica directa y la inversa en función del esfuerzo aplicado. Es importante aclarar que la variación de entropía del efecto elastocalórico muestra positiva en el sentido directo (enfriamiento) y negativa para la transformación inversa (calentamiento). Sin embargo, en ambos casos los valores son negativos ya que corresponde a un efecto elastocalórico convencional [73], [74]. Observemos que el cambio de entropía máximo inducido por esfuerzo es de $\sim 12.4 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ durante el calentamiento y para el enfriamiento es de $\sim 11.5 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$. La dependencia de ΔS_{iso} máximo con el esfuerzo es de forma lineal, sin un aparente

valor de saturación, con un límite teórico de $\sim 30 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [73]. El valor obtenido en esta aleación es muy similar al de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$ a pesar de la diferencia en sensibilidad de la transformación martensítica [72].

A partir de la figura de mérito $\Delta S_{\text{ISO}}/\Delta\sigma$ se comparan resultados de forma independiente al protocolo de medición. Durante el enfriamiento tenemos $\Delta S_{\text{ISO}}/\Delta\sigma = 115 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$, el cual es mayor a lo reportado para $(\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{33}\text{In}_{15.5})_{99.7}\text{B}_{0.3}$ y $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{35}\text{In}_{17}$ con $\Delta S_{\text{ISO}}/\Delta\sigma$ de $80 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$ y $73.33 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$, respectivamente [75] [76]

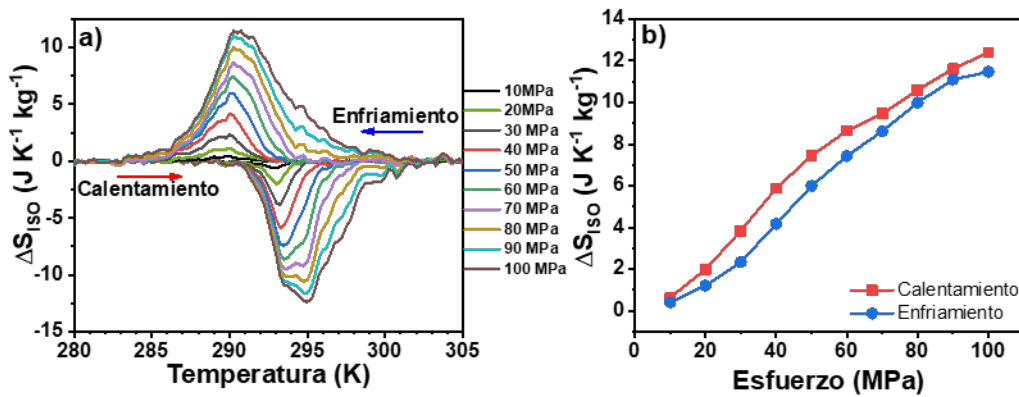


Figura 35. a) Comportamiento del cambio de entropía durante el enfriamiento y calentamiento para diferentes esfuerzos aplicados en $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{15}\text{Cr}_3$, b) Valores máximos de los cambios de entropía isotérmica en función del esfuerzo aplicado durante el enfriamiento y calentamiento.

A partir del cálculo de ΔS_{ISO} , se determinó el cambio de entropía reversible (ΔS_{REV}), un parámetro importante que caracteriza la eficiencia y la reversibilidad de la transformación martensítica en materiales elastocalóricos. El ΔS_{REV} representa la cantidad de entropía que se intercambia de manera reversible durante un ciclo completo de carga y descarga, es decir, durante el proceso en el cual el material experimenta una transformación martensítica inducida por esfuerzo y regresa a su fase inicial (austenita) al eliminar el esfuerzo aplicado. El ΔS_{REV} se aprecia en la Figura 36, obsérvese que presenta un intervalo reversible de trabajo de 12 K, entre 290 K y 302 K, intervalo ubicado dentro de la temperatura ambiente. Presenta un valor máximo de $\Delta S_{\text{REV}} = 7 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a un esfuerzo de 100 MPa

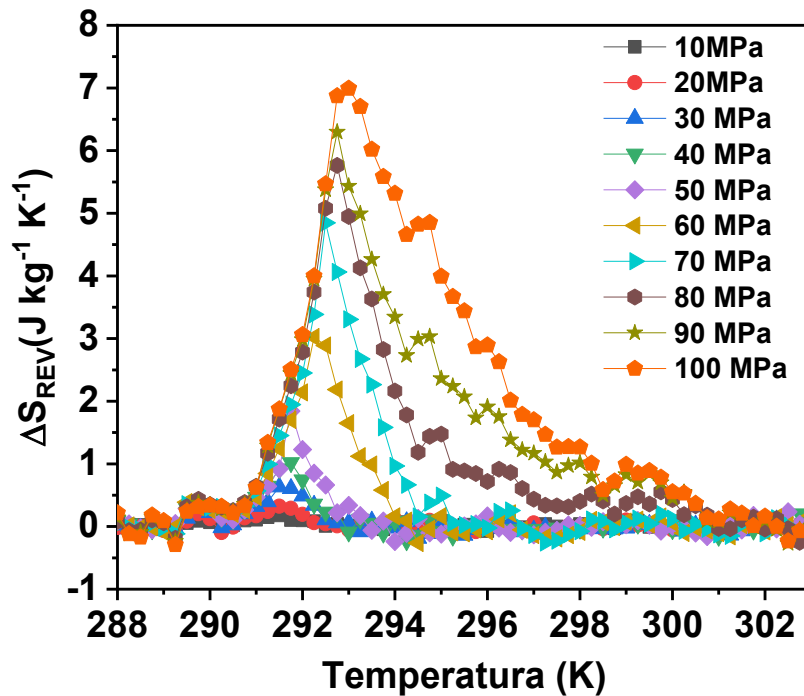


Figura 36. Cambios de entropía reversible en función de la temperatura para diferentes esfuerzos aplicados a la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{15}\text{Cr}_3$.

7 CONCLUSIONES DEL SISTEMA Ni-Mn-In-Cr

1. En el sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35-x}\text{In}_{15}\text{Cr}_x$ ($x = 1-4$ at.%), las calorimetrías muestran que la incorporación de Cr reduce las temperaturas características de transformación conforme aumenta Cr hasta 3 at.%, de modo que $T_M = (M_F + A_F)/2$ desciende de 311 K (Cr = 1) a 294 K (Cr = 3).
2. La histéresis térmica se mantiene entre 16 y 20 K en todas las composiciones, mientras que la ΔH disminuye de 11.8 a 7.6 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ y el ΔS de 40.5 a 24.3 $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ al incrementar Cr. En este marco, la aleación con 3 at.% Cr sitúa su transformación (T_M) cerca de la temperatura ambiente.
3. La microestructura observada por SEM en modo BSE revela dos zonas con distinto brillo (A y B), indicativas de variación en número atómico.
4. El análisis EDS confirma que la composición global es cercana a la nominal ($\text{Ni}_{49.7 \pm 0.1}\text{Mn}_{33.3 \pm 0.1}\text{In}_{13.1 \pm 0.2}\text{Cr}_{3.9 \pm 0.1}$), mientras que a nivel puntual la zona A

presenta Cr ~1.8 at.% e In ~14.1 at.%, y la zona B se enriquece en Cr ~15.7 at.% y se empobrece en In ~1.2 at.%, evidenciando baja solubilidad de Cr en la matriz y la formación de una segunda fase rica en Cr cuando el contenido global se aproxima a ~3–4 at.%.

5. La aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{15}\text{Cr}_3$ exhibe una respuesta elastocalórica convencional a $\sigma \leq 100$ MPa. A partir de $L(T, \sigma)$ y sus derivadas dL/dT , la temperatura T_{Peak} aumenta con el esfuerzo de acuerdo con Clausius–Clapeyron, con una sensibilidad $dT_{\text{Peak}}/d\sigma = 0.055 \text{ K}\cdot\text{MPa}^{-1}$ en el intervalo 0–100 MPa.
6. El ΔS_{ISO} máximo alcanza $\sim 12.4 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ en calentamiento y $\sim 11.5 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ en enfriamiento.
7. La reversibilidad cuantificada por ΔS_{REV} presenta un máximo de $7 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a 100 MPa y un intervalo de trabajo reversible de 12 K, entre 290 y 302 K, dentro de temperatura ambiente.
8. De forma complementaria, la figura de mérito $\Delta S_{\text{ISO}}/\Delta\sigma$ en enfriamiento es $115 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{GPa}^{-1}$, lo que sitúa el desempeño de esta composición en un intervalo competitivo bajo esfuerzos moderados.

8 PERSPECTIVAS DEL SISTEMA Ni-Mn-In-Cr

1. Realizar mediciones hasta un valor de esfuerzo suficiente para lograr la inducción total de fase y con ello el $\Delta S_{\text{ISO}} = \Delta S_{\text{Tr}}$.

9 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL SISTEMA Ni-Mn-V-In

9.1 Calorimetría diferencia de barrido

El uso de V en aleaciones con memoria de forma base Ni-Mn no se ha reportado por lo cual se utilizó un valor constante de 10 at%. En la Figura 37 se muestran las curvas de calorimetría diferencial de barrido para las aleaciones del sistema $\text{Ni}_x\text{Mn}_{83-x}\text{V}_{10}\text{In}_7$ ($x = 47, 48, 49, 50, 51, 52$ y 53). En todas las calorimetrías se creó una línea base y se sustrajo para su facilitar su comparación visual. Podemos notar que las curvas presentan picos característicos de una transformación martensítica termoelástica. Las temperaturas características de transformación se determinaron mediante el método de intersección de tangentes en las regiones de inicio y final del pico de transformación y la línea base de las curvas. La histéresis térmica se determinó mediante la diferencia de temperatura en el máximo de los picos de transformación (en enfriamiento y calentamiento).

En la Tabla 12 se muestran las temperaturas características de transformación, la temperatura T_M , la relación e/a y el cambio de entropía calculado a partir de las calorimetrías. Nótese que el incremento del porcentaje atómico de Ni ocasiona la disminución de las temperaturas características de transformación, este resultado es atípico pues el aumento de Ni aumenta el e/a de la aleación. El comportamiento de la T_M se aprecia en la Figura 38.

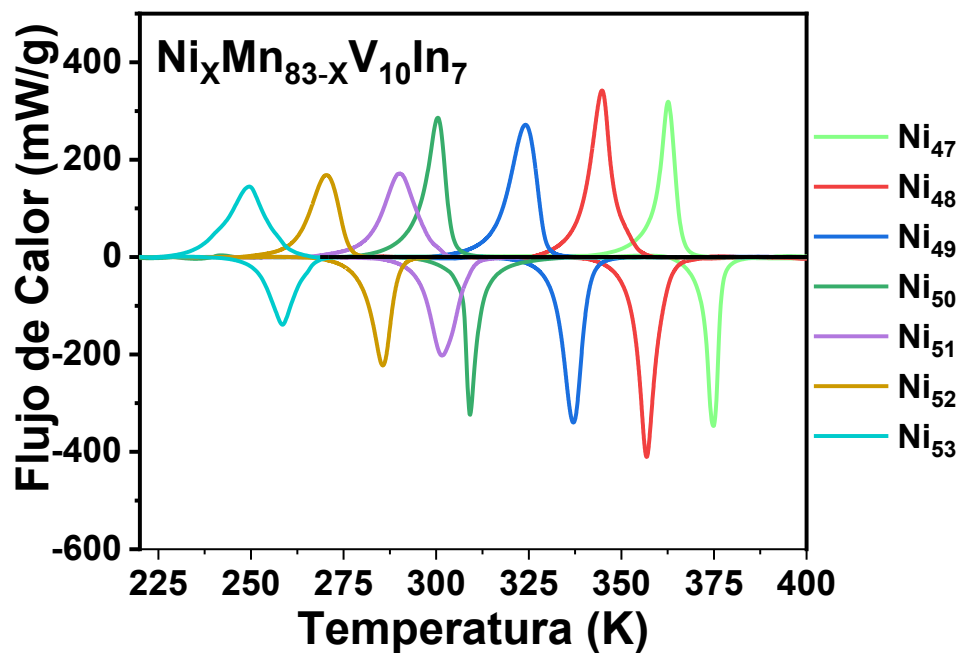


Figura 37. Curvas de calorimetría diferencial de barrido para las aleaciones $\text{Ni}_x\text{Mn}_{83-x}\text{V}_{10}\text{In}_7$.

Tabla 12. Temperaturas características de transformación, histéresis térmica, entalpía y entropía de las aleaciones del sistema $\text{Ni}_x\text{Mn}_{83-x}\text{V}_{10}\text{In}_7$.

Nombre	e/a	M_S (K)	M_F (K)	A_S (K)	A_F (K)	Hist. (K)	ΔH (J/g)	T_M (K)	ΔS (J/kg K)
$\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{36}\text{V}_{10}\text{In}_7$	7.87	366	358	371	378	12.3	11.1	372	27.8
$\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{35}\text{V}_{10}\text{In}_7$	7.90	349	338	352	361	12.4	18.2	355	51.1
$\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{34}\text{V}_{10}\text{In}_7$	7.93	329	316	331	341	13.1	18.8	335	52.4
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{33}\text{V}_{10}\text{In}_7$	7.96	304	293	308	314	8.7	13.1	309	38.6
$\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{32}\text{V}_{10}\text{In}_7$	7.99	299	282	295	308	11.9	12.1	303	41.3
$\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{31}\text{V}_{10}\text{In}_7$	8.02	276	266	280	290	14.9	10.2	283	36.6
$\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{30}\text{V}_{10}\text{In}_7$	8.05	258	236	249	263	9.3	13.1	261	51.1

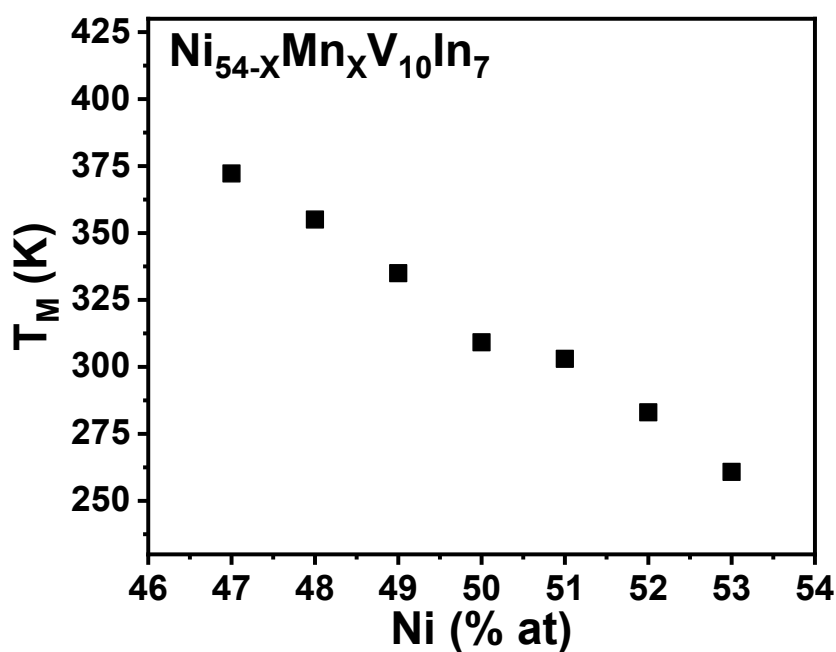


Figura 38. Comportamiento de T_M en función del contenido de % at de Mn en el sistema $\text{Ni}_x\text{Mn}_{83-x}\text{V}_{10}\text{In}_7$.

9.2 Caracterización estructural mediante microscopia electrónica de barrido.

Se eligieron 3 aleaciones en búsqueda de una tendencia en la proporción de fases presente, incluyendo la de menor contenido de Ni y las cercanas aquellas cuya transformación martensítica esta cercana a la temperatura ambiente. En la Figura 39 se muestran las micrografías obtenidas por electrones retrodispersados para las aleaciones $\text{Ni}_x\text{Mn}_{x-83}\text{V}_{10}\text{In}_7$ ($x = 47, 52$ y 53). Se observa la formación de dos fases, la matriz en color gris claro y zonas oscuras pertenecientes a una segunda fase. La diferencia de contraste provocada por la diferencia en el número atómico evidencia que la segunda fase tiene menor contenido de In. Esta mezcla de fases se presentó en las tres composiciones, lo que motivó a realizar análisis elementales puntuales mediante EDS en la matriz y en la segunda fase para identificar los elementos presentes.

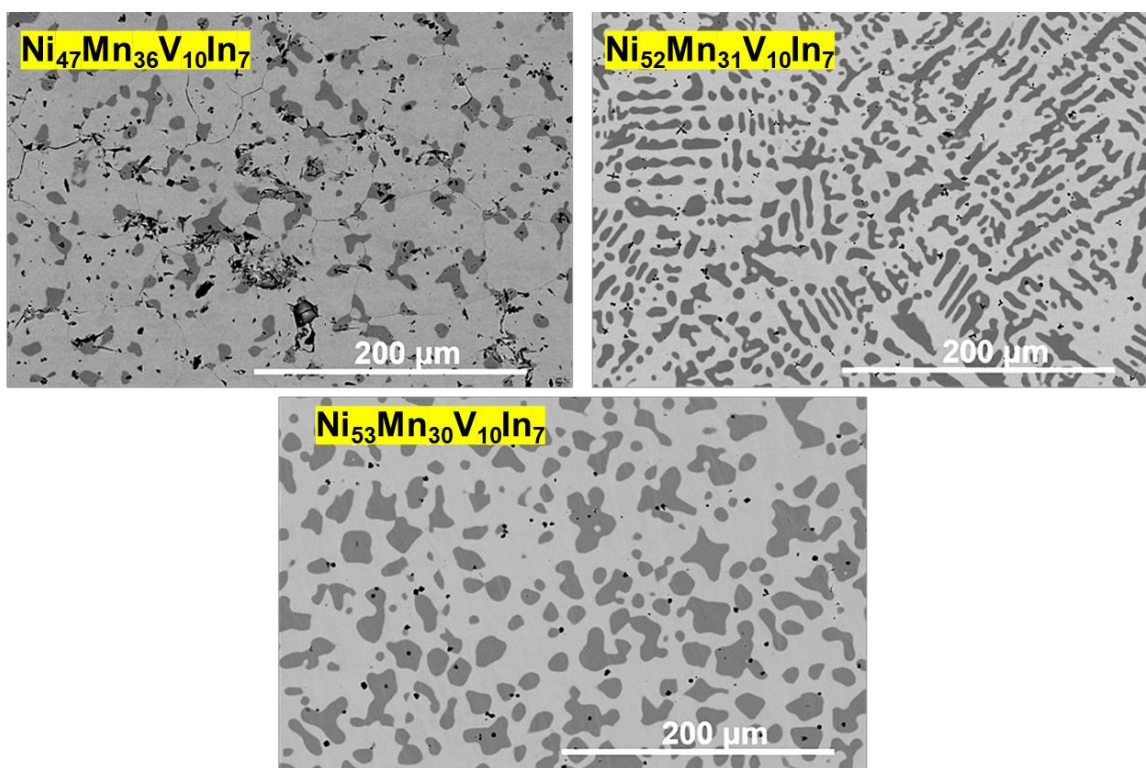


Figura 39. Micrografía de $\text{Ni}_x\text{Mn}_{x-83}\text{V}_{10}\text{In}_7$ ($x = 47, 52$ y 53) obtenida utilizando electrones retrodispersados.

9.3 Análisis químico elemental mediante espectroscopia de energía dispersa.

Primeramente, se adquirieron los espectros de EDS, a partir de los cuales se determinó la composición química general, para comparar los con las composiciones nominales de la aleación. En la Tabla 13 puede corroborarse que en todas las aleaciones se obtuvo una composición similar a la nominal y no hubo pérdidas significativas de ningún componente.

Tabla 13. Composiciones atómicas globales.

Aleación	Contenido (%at.)			
	Ni	Mn	V	In
$\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{36}\text{V}_{10}\text{In}_7$	46.3±0.3	36.7±0.1	11.3±0.4	5.7±0.2
$\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{31}\text{V}_{10}\text{In}_7$	50.7±0.1	32.1±0.3	11.3±0.3	5.9±0.3
$\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{30}\text{V}_{10}\text{In}_7$	52.5±0.2	30.1±0.4	11.2±0.2	6.2±0.3

Posteriormente se analizó por EDS la matriz y la segunda fase de manera puntual para determinar la distribución atómica en estas dos zonas. Las composiciones atómicas de la matriz y de la segunda fase se muestran en las Tablas 14 y 15, respectivamente. Es importante destacar que los elementos mayoritarios de la matriz son Ni, Mn e In, mientras que el V es admitido en menor proporción a la considerada en la composición nominal. Por otra parte, en la segunda fase es muy rica en indio y pobre en V.

Tabla 14. Composición química elemental de la matriz.

Aleación	Contenido (%at.)			
	Ni	Mn	In	V
$\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{36}\text{V}_{10}\text{In}_7$	46.3±0.3	38.4±0.4	7.0±0.1	8.3±0.5
$\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{31}\text{V}_{10}\text{In}_7$	48.4±0.1	36.4±0.5	9.0±0.4	6.2±0.8
$\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{30}\text{V}_{10}\text{In}_7$	48.3±0.1	36.3±0.2	9.5±0.1	5.9±0.2

Tabla 15. Composición química elemental de la segunda fase.

Aleación	Contenido (%at.)			
	Ni	Mn	In	V
$\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{36}\text{V}_{10}\text{In}_7$	49.8±2.9	27.9±1.8	0.5±0.1	21.8±1.2

$\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{31}\text{V}_{10}\text{In}_7$	55.6 ± 0.2	24.5 ± 0.2	0.6 ± 0.2	19.3 ± 0.3
$\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{30}\text{V}_{10}\text{In}_7$	55.4 ± 0.2	25.3 ± 0.2	0.6 ± 0.1	18.7 ± 0.1

Dadas las magnitudes de cambio de entropía de transformación cabe esperar que la fase matriz es la que tiene transformación martensítica por ser mayoritaria; ya que se ha reportado que las aleaciones del sistema Ni-Mn-In con contenidos de In superiores a 16 at% no presentan esta transición [77], [78]. Cabe destacar que a pesar la proporción de segunda fase, el cambio de entropía de transformación ($\Delta S_{\text{Tr}} > 30 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$) es superior a los valores típicos del sistema Ni-Mn-In y sus sistemas cuaternarios reportados [79][80] [81].

9.4 Difracción de rayos X y Refinamiento Rietveld

En este caso es estudio de difracción de rayos X se realizó a 20 K sobre la A_F para garantizar la presencia de austenita y facilitar su comparación. El análisis mostró una mezcla de fases con una estructura ordenada tipo $L2_1$ y una segunda fase tipo FCC. La estructura $L2_1$ pertenece a un sistema cúbico altamente ordenado con número de grupo espacial 225, $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Mientras que la FCC, presenta el mismo grupo espacial, pero en este caso es desordenada, es decir, los átomos ocupan solo la posición 4a.

En la Figura 40 a) se muestran los difractogramas de las aleaciones de estudio. Los planos característicos difractados por la estructura $L2_1$ se muestran en negro mientras que los correspondiente a la segunda fase en rojo. El plano difractado en 35° , etiquetado como *, pertenecer al portamuestras de alúmina.

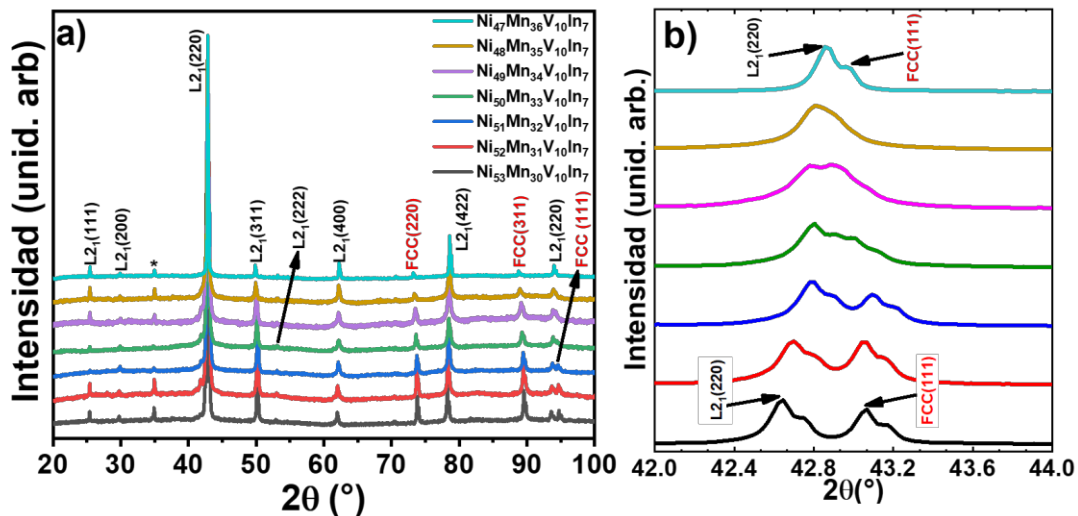


Figura 40. Serie de difractogramas de la serie Ni-Mn-V-In realizados a una temperatura de análisis de $T=A_F+20\text{K}$ de a) $2\theta=20^\circ\text{-}100^\circ$ y $2\theta=42^\circ\text{-}44^\circ$. El asterisco (*) ubicado cerca de 35° pertenece al portamuestras de alúmina.

Conociendo ambas fases se propuso el modelo estructural mostrado en la Tabla 16. Utilizando este modelo se realizó una serie de refinamientos de Rietveld de la serie de aleaciones para cuantificar el porcentaje de ambas fases. En la Tabla 18 se muestran los resultados de los refinamientos.

Tabla 16. Modelos estructurales de la fase $L2_1$ y FCC de la serie Ni-Mn-In-V.

Fase	Átomo	Posición Wyckoff	X	Y	Z
$L2_1$	Ni	8c	0.25000	0.25000	0.25000
		8c	0.25000	0.25000	0.25000
	Mn	4a	0.00000	0.00000	0.00000
		4b	0.50000	0.50000	0.50000
	In	4b	0.50000	0.50000	0.50000
	V	8c	0.25000	0.25000	0.25000
FCC		4b	0.50000	0.50000	0.50000
	Ni				
	Mn				
	In	4a	0.00000	0.00000	0.00000
	V				

El valor de χ^2 en la Tabla 17 para todas las composiciones indican un buen refinamiento. Este ajuste adecuado se puede confirmar en la Figura 50 a 52 de los anexos, donde se nota una buena concordancia entre los datos observados y los teóricos en todos los casos. La proporción de las fases demuestra que la sustitución de Mn por Ni incrementa la fase FCC y reduce la $L2_1$, resultados mostrados en la Tabla 17 y en la Figura 42. Lo mismo queda evidenciado en la serie de difractogramas de la Figura 40 a) donde los planos (220) a 73.4° y (311) a 88.7° aumenta de manera proporcional a la sustitución de Mn por Ni.

En la Figura 40 b) se observa que un incremento en el contenido de Ni desplaza los picos de difracción en 2θ de las fases $L2_1$ y FCC en direcciones opuestas: los picos de la fase $L2_1$ se desplazan hacia ángulos menores, mientras que los de la fase FCC se mueven hacia ángulos mayores. El desplazamiento del pico correspondiente al plano $L2_1$ (220) sugiere un aumento en el parámetro de red a , mientras que el desplazamiento del pico FCC (111) indica un incremento del mismo, como se muestra en la Tabla 17. Estos resultados se ilustran en la Figura 41 para facilitar su comparación. Este comportamiento se explica a través de la ecuación de Bragg, que relaciona el ángulo de difracción 2θ con la distancia interplanar d y el parámetro de red a . Cuando a disminuye, d también lo hace, lo que provoca un aumento en θ y un desplazamiento de los picos de difracción hacia ángulos mayores. Por el contrario, cuando a aumenta, d también aumenta, desplazando los picos hacia ángulos menores.

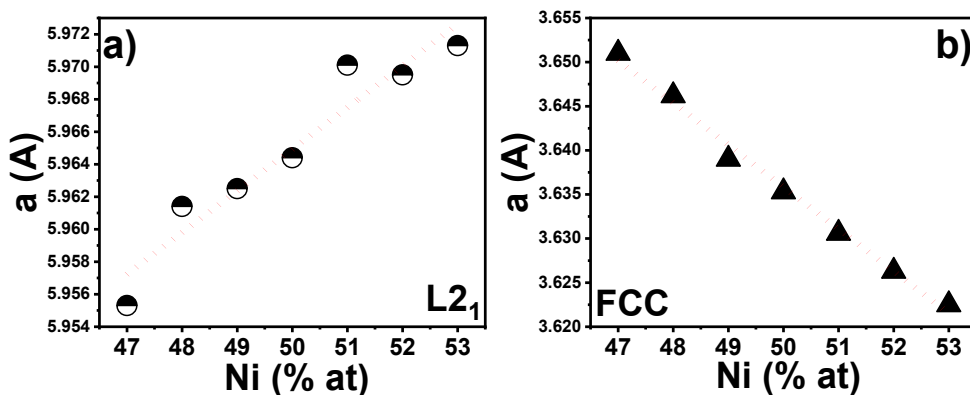


Figura 41. Comportamiento del parámetro de red a de la fase de a) L₂₁ y b) FCC en función del % at de Ni. La línea roja representa la tendencia obtenida mediante regresión lineal.

Tabla 17. Resultados obtenidos del porcentaje de cada fase obtenida mediante refinamiento Rietveld.

Composición	Chi2	Fase	Fracción %	a (Å)
Ni ₄₇ Mn ₃₆ V ₁₀ In ₇	2.04	L ₂₁	82.56±1.05	5.9553±0.0005
		FCC	17.44±0.48	3.6510±0.0008
Ni ₄₈ Mn ₃₅ V ₁₀ In ₇	2.91	L ₂₁	80.90±0.93	5.9614±0.0004
		FCC	19.10±1.38	3.6462±0.0008
Ni ₄₉ Mn ₃₄ V ₁₀ In ₇	2.21	L ₂₁	73.37±1.70	5.9625±0.0007
		FCC	26.63±1.79	3.6390±0.0005
Ni ₅₀ Mn ₃₃ V ₁₀ In ₇	3.05	L ₂₁	75.65±1.46	5.9644±0.0002
		FCC	24.35±0.76	3.6353±0.0001
Ni ₅₁ Mn ₃₂ V ₁₀ In ₇	4.89	L ₂₁	69.58±1.44	5.9701±0.0002
		FCC	30.42±0.73	3.6306±0.0001
Ni ₅₂ Mn ₃₁ V ₁₀ In ₇	4.18	L ₂₁	58.80±1.31	5.9695±0.0002
		FCC	41.20±0.81	3.6263±0.0001
Ni ₅₃ Mn ₃₀ V ₁₀ In ₇	4.03	L ₂₁	59.75±0.50	5.9713±0.0001
		FCC	40.25±0.50	3.6225±0.0001

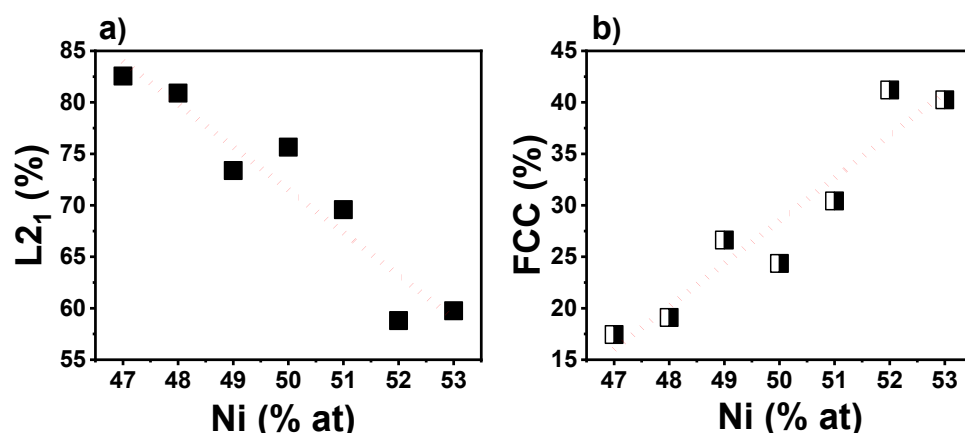


Figura 42. Comportamiento del porcentaje en volumen de la fase de a) L₂₁ y b) FCC en función del contenido de Ni (at.%). Las líneas representan la tendencia obtenida mediante regresión lineal.

9.5 Mediciones mecánicas: curvas de esfuerzo deformación a temperatura constante

La adición del V al sistema de aleación busca incrementar la resistencia mecánica y el cambio de entropía de transformación de la aleación, ambas de gran relevancia en la aplicación del efecto elastocalórico. Del sistema $\text{Ni}_x\text{Mn}_{83-x}\text{V}_{10}\text{In}_7$ ($X = 47, 48, 49, 50, 51, 52$ y 53) las composiciones elegidas para el estudio fueron $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{32}\text{V}_{10}\text{In}_7$ y $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{31}\text{V}_{10}\text{In}_7$, puesto que su transformación martensítica se encuentra en la ventana de temperatura de interés para aplicación del efecto elastocalórico. En la evaluación de las curvas esfuerzo vs deformación se utilizó una máquina de pruebas universales equipada con un sistema para el control de la temperatura que permite trabajar en el intervalo de temperatura de 278-323 K (5-50 °C). Se preparó un grupo de paralelepípedos de las aleaciones $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{32}\text{V}_{10}\text{In}_7$ y $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{31}\text{V}_{10}\text{In}_7$ con las dimensiones y masa reportadas en la Tabla 18.

Tabla 18. Características de las probetas analizadas en una máquina de pruebas universales.

Composición	Paralelepípedo	Dimensiones (mm ³)			Masa (g)
		a	b	c	
$\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{32}\text{V}_{10}\text{In}_7$	1	2.20	2.55	4.31	0.1859
	2	1.72	1.95	4.60	0.1191
$\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{31}\text{V}_{10}\text{In}_7$	1	2.34	1.77	4.36	0.1218
	2	1.71	2.19	4.20	0.1487

Las curvas esfuerzo vs deformación de las aleaciones $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{32}\text{V}_{10}\text{In}_7$ y $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{31}\text{V}_{10}\text{In}_7$ se evaluaron a velocidad de deformación de $\dot{\epsilon} = 0.02 \text{ \% min}^{-1}$, entendida como el incremento porcentual de la longitud inicial por minuto durante el ensayo, hasta un esfuerzo máximo de 850 y 600 MPa, respectivamente, teniendo en cuenta que las temperaturas de transformación de $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{31}\text{V}_{10}\text{In}_7$ son más cercanas a la ambiental y por lo tanto el esfuerzo necesario para inducir la fase es menor. Para asegurar la reversibilidad en la inducción de fase por esfuerzo las mediciones fueron tomadas a temperaturas por encima de A_F . En la Figura 43 (a) se presentan las curvas σ vs ϵ para $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{32}\text{V}_{10}\text{In}_7$ a 313 y 318 K, y (b) para $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{31}\text{V}_{10}\text{In}_7$ a 285 y 293 K; cada una de ellas realizada sobre una muestra virgen. Nótese que, a pesar de la temperatura de medición, al liberar el esfuerzo se observa una deformación remanente del entre 3 y 5.5%; ésta no es consistente con el efecto memoria de forma. Dicha deformación fue persistente posterior a un calentamiento de la muestra hasta 340 K (para $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{32}\text{V}_{10}\text{In}_7$ $A_F = 308 \text{ K}$), lo cual confirma que la deformación registrada es plástica y no debida a la indicción de martensita por esfuerzo.

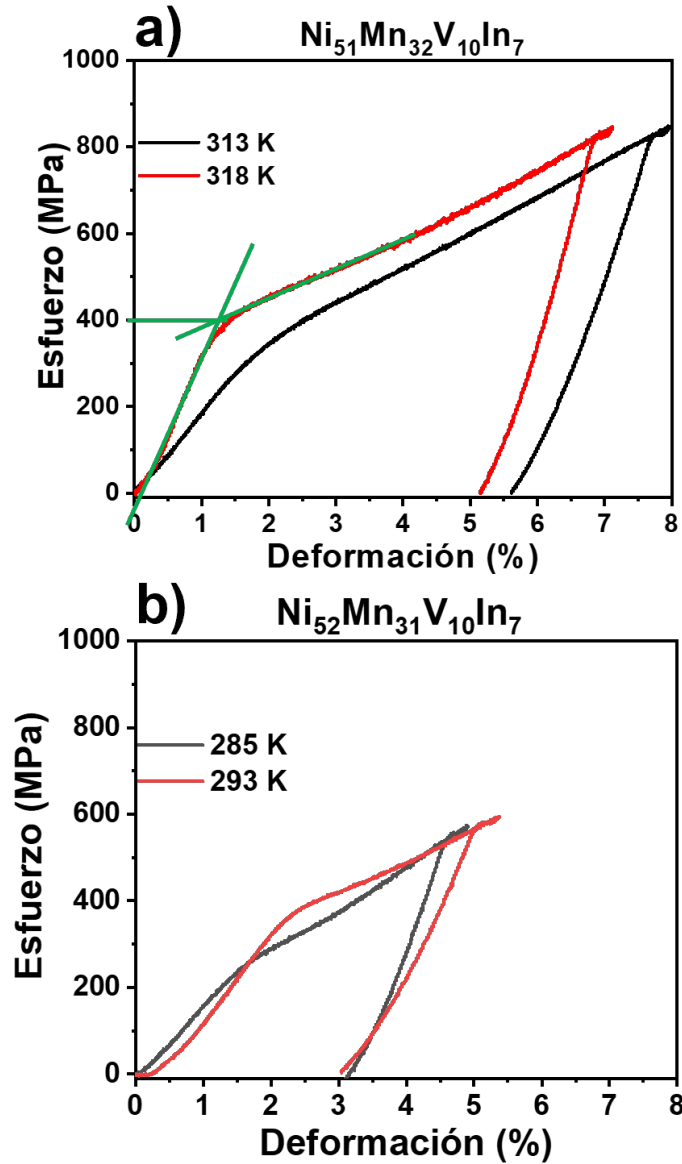


Figura 43. Curvas de esfuerzo-deformación medidas un esfuerzo máximo de 600 MPa a diferentes temperaturas constantes, para a) $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{32}\text{V}_{10}\text{In}_7$ y b) $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{31}\text{V}_{10}\text{In}_7$. El paralelepípedo analizado para la composición $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{31}\text{V}_{10}\text{In}_7$ es el número 1.

A partir de las curvas de esfuerzo vs deformación a diferentes temperaturas para ambas composiciones y temperaturas se determinó el esfuerzo crítico de inducción de fase (σ_{MS}), este esfuerzo corresponde al valor necesario para iniciar la transformación martensítica inducida por esfuerzo. Para calcular σ_{MS} se empleó la metodología basada en el análisis grafico del cambio de pendiente en la curva de esfuerzo vs deformación, la cual consiste en trazar líneas tangentes en la región elástica y en la zona de transición, siendo la intersección el valor de dicho esfuerzo

crítico. Un ejemplo del trazado de curvas se aprecia en la Figura 43 a), específicamente en la curva medida a 318K.

Tabla 19. Esfuerzo crítico determinado a partir del análisis gráfico de las curvas esfuerzo-deformación para distintas composiciones y temperaturas.

Composición	Temperatura de análisis (K)	Esfuerzo crítico (MPa)
Ni₅₁Mn₃₂V₁₀In₇	313	350
	318	400
Ni₅₂Mn₃₁V₁₀In₇	285	256
	293	372

El incremento del esfuerzo crítico σ_{MS} con la temperatura es consistente con lo esperado por Clausius–Clapeyron. A pesar de los resultados de la Tabla 19, es importante señalar que ambas aleaciones tienen una sensibilidad similar al esfuerzo a partir del cociente $\sigma_{MS}/(T_{Ana}-M_s)$ de 21 y 22 MPaK⁻¹ para Ni₅₁Mn₃₂V₁₀In₇ y Ni₅₂Mn₃₁V₁₀In₇, respectivamente.

Es conocido que la presencia de deformación plástica es capaz de inhibir la transformación martensítica. Esto se debe a la acumulación de dislocaciones y la generación de campos de tensión interna en las interfaces entre martensita y austenita, los cuales limitan la movilidad de las fronteras de fase y pueden estabilizar fracciones de martensita. Tal fenómeno ha sido reportado en sistemas similares como Ni-Mn-Sn [82] y NiTi [83], donde se evidenció que la presencia de martensita retenida y la deformación plástica inducida inhiben la reversibilidad de la transformación martensítica y reducen la funcionalidad superelástica del material. Para comprobar la ocurrencia de la transformación martensítica se repitió la calorimetría diferencial de barrido hasta 673 K en las muestras deformadas como se muestra en la Figura 44. Nótese que para las dos composiciones mostradas en esta figura se tiene un comportamiento similar. Sin embargo, en Ni₅₁Mn₃₂V₁₀In₇ de la Figura 44 a) es más claro dado que el esfuerzo máximo fue mayor. Se observa que la transformación martensítica, (posterior a ser sometido a un esfuerzo de 850 MPa y etiquetada con 1 Cycle) inversa ocurre en dos etapas i) dentro del intervalo previo a la deformación y ii) a mayor temperatura, al repetir por segunda vez (2 Cycle) la calorimetría diferencial de barrido se encontró que la aleación regresó a su intervalo original de temperaturas características de transformación. Este comportamiento se debe a presencia de la segunda fase, que con alta ductilidad favorece a las propiedades mecánicas evitando que fracture la pieza pero que al deformar plásticamente actúa como un esfuerzo constante (residual) que mantiene una fracción de la martensita inducida por esfuerzo. La curva de 1 Cycle de la Figura

44 a) muestran como durante el barrido de temperatura en DSC el calentamiento es suficiente para propiciar la difusión de dislocaciones, lo cual favorece al relevado de esfuerzos, que a su vez permite recuperar la transformación martensítica directa de forma parcial. Finalmente, en la curva de 2 Cycle se observa que la transformación martensítica ocurre en ambas sentidos a las temperaturas originales, pero con una reducción del área asociada al cambio de entalpía de transformación.

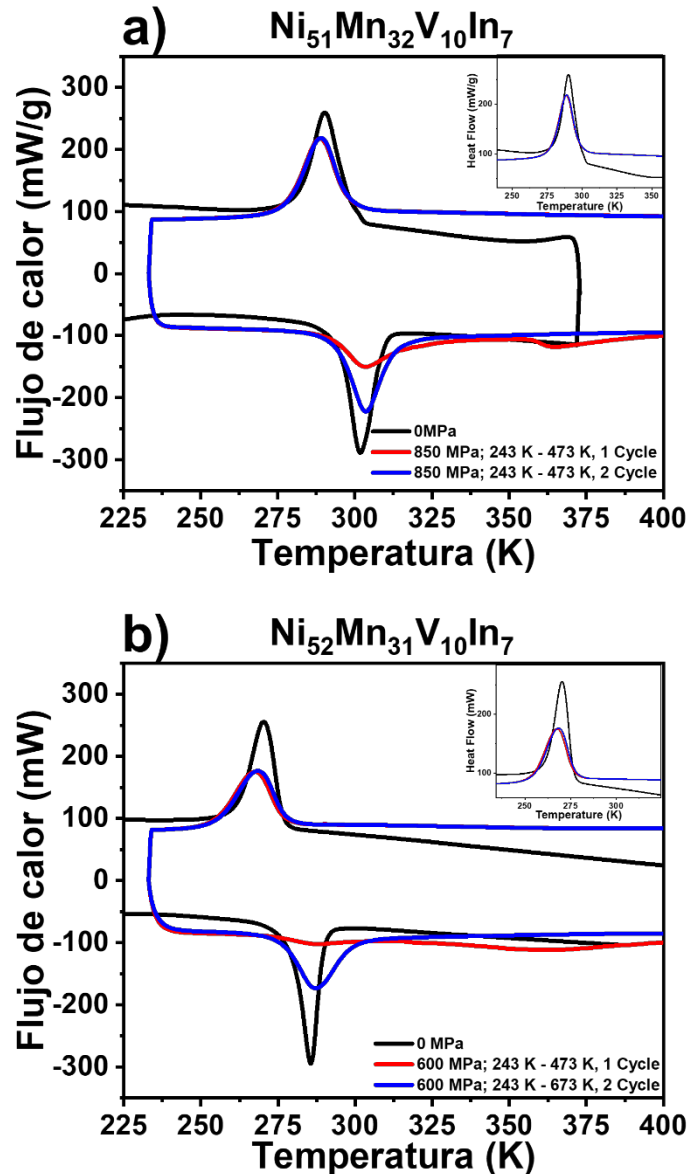


Figura 44. Calorimetrías de las probetas medidas bajo diferentes esfuerzos aplicados y distintos intervalos de temperatura. a) Composición $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{32}\text{V}_{10}\text{In}_7$, sometida a 0 MPa y a 850 MPa, con mediciones de uno y dos ciclos térmicos (cycle 1 y cycle 2) en el intervalo de 243–473 K. b) Composición $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{31}\text{V}_{10}\text{In}_7$, sometida a 0 MPa y a 600 MPa, medidas en uno y dos ciclos térmicos (cycle 1 y cycle 2) en el intervalo de temperatura de 243–473 K.

La deformación observada en el inset de las curvas de calorimetría, a la derecha de la temperatura M_s , sugiere la presencia de esfuerzo residual en las aleaciones. Además, es posible cuantificar y comparar el cambio de entalpía de transformación (ΔH) donde la recuperación completa de la transformación martensítica implicaría igualar el valor medido antes de ser deformada. Los valores de la entalpía se muestran en la Tabla 20, para ambas composiciones estudiadas.

Nótese que en ambas aleaciones, $Ni_{51}Mn_{32}V_{10}In_7$ y $Ni_{52}Mn_{31}V_{10}In_7$, se observa una disminución en los valores de ΔH posterior a la deformación causada por el esfuerzo. Dado que la diferencia en la entalpía de transformación es proporcional a la fracción de aleación que no transforma se obtiene que la inhibición de la transformación martensítica posterior al tratamiento térmico es del 20% y 30% para $Ni_{51}Mn_{32}V_{10}In_7$ y $Ni_{52}Mn_{31}V_{10}In_7$, respectivamente.

Tabla 20 Cambio de entalpía de las aleaciones $Ni_{52}Mn_{31}V_{10}In_7$ y $Ni_{52}Mn_{31}V_{10}In_7$

Composición	Esfuerzo (MPa)	ΔH Enfriamiento (J/gK)	ΔH Calentamiento (J/gK)
$Ni_{51}Mn_{32}V_{10}In_7$	0	12.2	12.8
	850 (Cycle 1)	9.8	6.1
	850 (Cycle 2)	9.7	9.2
$Ni_{52}Mn_{31}V_{10}In_7$	0	10.8	10.9
	600 (Cycle 1)	8.1	7.7
	600 (Cycle 2)	8.3	8.7

De forma general se observa que las aleaciones presentan una reducción significativa en la fragilidad, en comparación con aleaciones Ni-Mn-In y un alto cambio de entropía de transformación. Sin embargo, la proporción de fase dúctil FCC en las aleaciones $Ni_{51}Mn_{32}V_{10}In_7$ y $Ni_{52}Mn_{31}V_{10}In_7$ y su alta ductilidad impide que ocurra el efecto superelástico debido a la deformación plástica, convirtiéndose en una fuente de esfuerzo residual que inhibe parcialmente la transformación martensítica.

9.6 Micrografías obtenidas por microscopio óptico metalográfico

Se realizó un análisis microestructural para confirmar la presencia de martensita remanente en la aleación $Ni_{52}Mn_{31}V_{10}In_7$, dado que los ensayos de esfuerzo-deformación se efectuaron a una temperatura $T > A_F$ sin presentar efecto superelástico. La metodología para obtener las micrografías consistió en la preparación metalográfica de la muestra, que consta del proceso de pulido y un

revelado microestructural mediante ataque químico, siguiendo el procedimiento detallado en la sección 2.4 y utilizando el mismo microscopio óptico (Nikon MA200).

La Figura 45 a) muestra el montaje experimental utilizado para obtener las micrografías a una temperatura de 318 K. Para alcanzar y mantener una temperatura estable de 318 K en la muestra, se empleó una fuente que reguló el voltaje y la corriente suministrados a la celda Peltier (Figura 45 b). La muestra se fijó a la celda Peltier utilizando cinta de carbono (Figura 45 d) para asegurar una distribución térmica uniforme durante el análisis. La verificación de la temperatura se realizó mediante un termómetro láser infrarrojo, como se ilustra en la Figura 45 c).

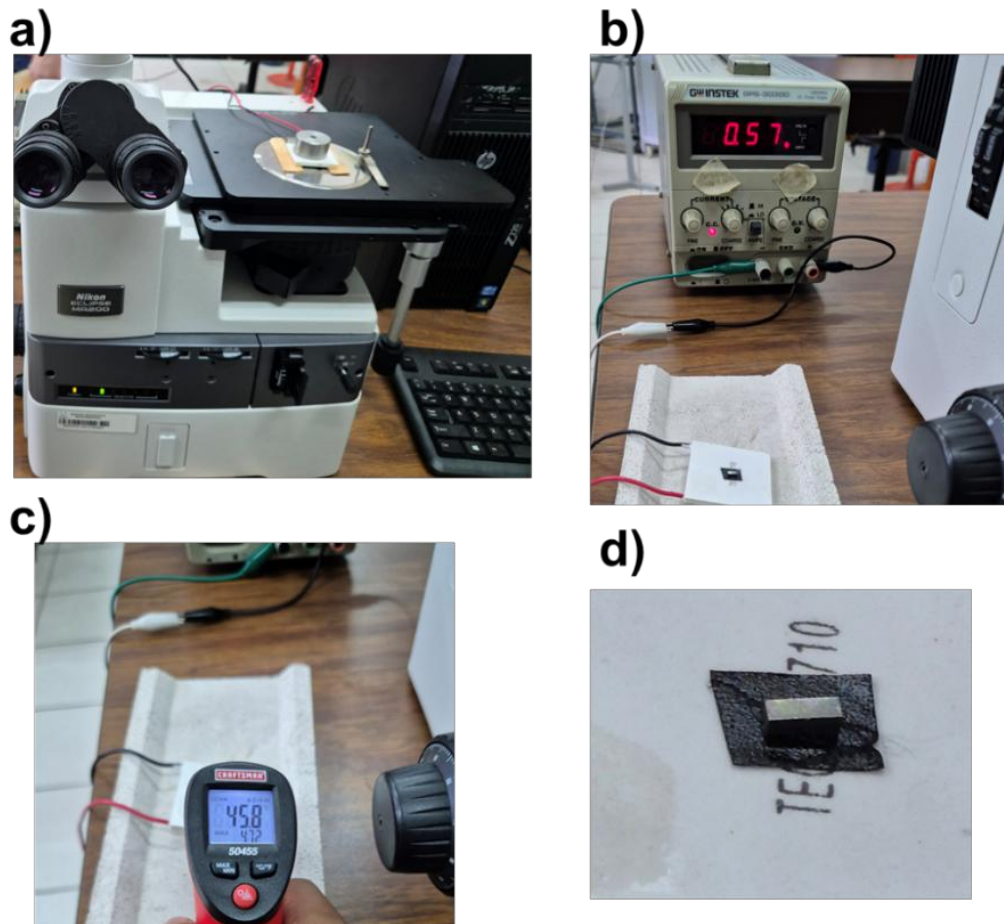


Figura 45. Configuración experimental para el análisis metalográfico: a) Montaje de la muestra en el microscopio metalográfico Nikon MA200 a 318 K; b) Fuente de poder utilizada para el control de voltaje y corriente de la celda Peltier; c) Medición de temperatura mediante sensor infrarrojo; d) Muestra montada sobre cinta de carbono.

La Figura 46 a) muestra la microestructura de la aleación $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{31}\text{V}_{10}\text{In}_7$ sometido a un esfuerzo de 600 MPa a temperatura ambiente (300 K) durante los ensayos

mecánicos. Nótese que la micrografía revela la presencia de martensita (señalada con flechas amarillas), lo cual es consistente con las calorimetrías que indican una mezcla de martensita y austenita a esta temperatura y tras ser sometida a 600 MPa (Figura 46). Sin embargo, al comparar con la calorimetría de la aleación sin esfuerzo, se observa que a 300 K debería predominar únicamente la austenita. Esto confirma que, posterior a la aplicación de esfuerzo, la aleación presenta martensita retenida. Este fenómeno puede atribuirse tanto a las tensiones residuales y deformaciones internas inducidas durante el análisis como a la influencia de la segunda fase. La considerable fracción de esta última actúa como una barrera de desplazamiento, dificultando su transformación completa a austenita [84], [85].

Por otro lado, la Figura 46 b) muestra la microestructura observada a una temperatura de 318 K. Esta imagen fue reconstruida a partir de una serie de micrografías tomadas en la misma región, abarcando toda la zona mediante un barrido y utilizando diferentes enfoques. Esto se hizo debido al montaje utilizado que no permitió un enfoque más amplio.

En este caso podemos notar que aún persiste la martensita, aunque esta temperatura debería ser suficiente para completar la transformación inversa (por encima de A_F). Este comportamiento apoya que la considerable fracción de segunda fase impide la reversión total de martensita a austenita, actuando como una barrera que requiere una mayor cantidad de energía para ser superada. Esto se corrobora con las calorimetrías de la Figura 44, donde se observa que, tras someterse a mayores temperaturas, el pico de transformación se define mejor en comparación con el primer ciclo de análisis del análisis (1 Cycle).

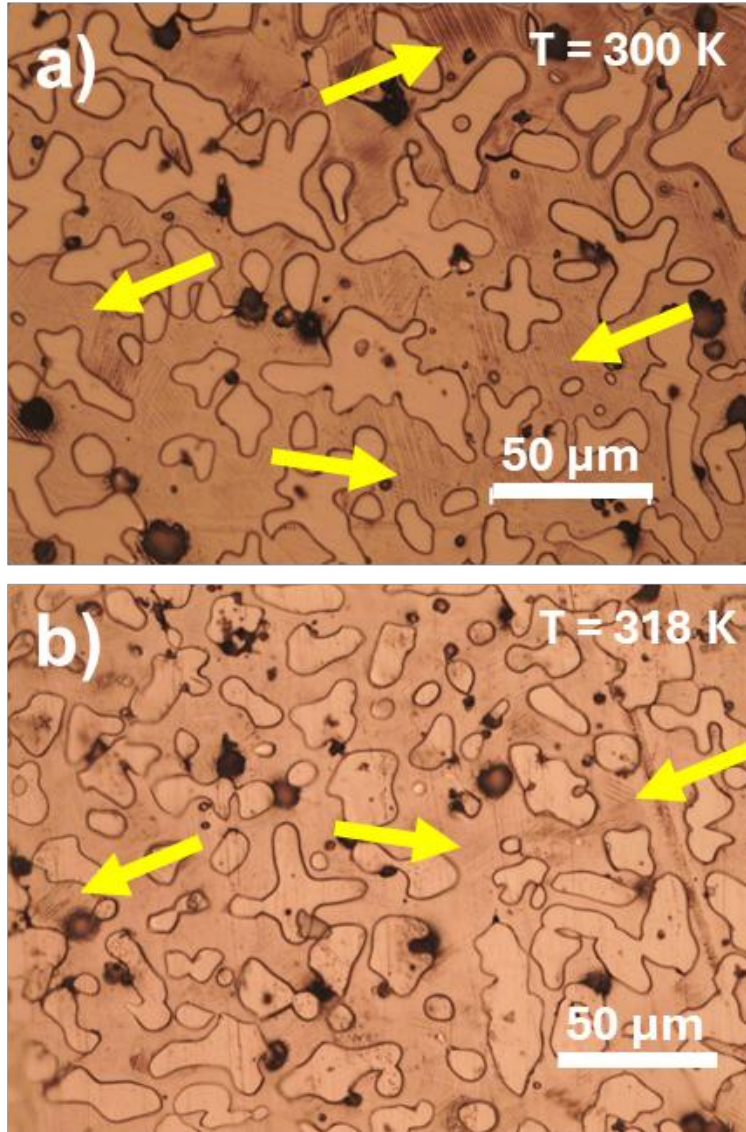


Figura 46. Micrografía de la elación $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{31}\text{V}_{10}\text{In}_7$ tras someterse a un esfuerzo de 600 MPa: a) analizada a temperatura ambiente (300K) y b) a 418 K.

8 CONCLUSIONES DEL SISTEMA Ni-Mn-V-In

1. Las calorimetrías realizadas a las diferentes composiciones de $\text{Ni}_x\text{Mn}_{83-x}\text{V}_{10}\text{In}_7$ ($x = 47, 48, 49, 50, 51, 52$ y 53), muestra picos bien definidos de transformación martensítica termoelástica.
2. A partir de la composición nominal, se observó que el aumento del contenido de Ni provoca una disminución en las temperaturas de transformación.

3. Los cambios de entropía de transformación de las aleaciones de estudio muestran valores hasta $51.1 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ en el intervalo de temperatura cercana al ambiente.
4. El análisis con electrones retrodispersados en microscopía electrónica de barrido muestra la existencia de dos fases.
5. Del análisis elemental por EDS se obtuvo correspondencia entre la composición experimental y nominal. Una matriz con un límite de solubilidad para el V inferior a 8 at% y una segunda fase rica en V y limitada concentración de indio.
6. A partir de las composiciones se propuso un modelo estructural con dos fases, una austenita $L2_1$ y otra FCC, para las aleaciones fabricadas del sistema $\text{Ni}_x\text{Mn}_{83-x}\text{V}_{10}\text{In}_7$ ($x = 47, 48, 49, 50, 51, 52$ y 53).
7. La estructura $L2_1$ tiene un grupo espacial cúbico ordenado $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Por su parte la fase FCC presenta el mismo grupo espacial, pero sin ocupación exclusiva, es decir los átomos solamente ocupan la posición 4a.
8. Los resultados del refinamiento Rietveld mostraron un aumento en la segunda fase FCC con el incremento en el contenido de Ni. También se observó que el parámetro de red a aumenta para la estructura $L2_1$ y disminuye para la fase FCC con el aumento del contenido de Ni.
9. En los refinamientos se obtuvieron valores promedios de 2 para χ^2 , lo cual indica que el modelo teórico propuesto se ajusta bien a los datos experimentales medidos.
10. La segunda fase mostró un comportamiento dúctil durante las pruebas de esfuerzo vs deformación. La deformación plástica de la segunda fase provoca un esfuerzo residual sobre la fase con transformación martensítica, manteniendo martensita inducida por esfuerzo después liberar la carga.
11. Al superar los 400 K se propicia un relevado de esfuerzos que permite que la transformación martensítica ocurra sin alteraciones.
12. A pesar de cumplir con los criterios de alto cambio de entropía de transformación y ductilidad, la proporción de fases de las aleaciones $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{32}\text{V}_{10}\text{In}_7$ y $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{31}\text{V}_{10}\text{In}_7$ limita el desempeño como material elastocalórico.

13. El análisis microestructural de la aleación $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{31}\text{V}_{10}\text{In}_7$ revela la presencia de martensita remanente incluso por encima de AF, lo cual confirma que la transformación inversa no se completa tras la aplicación de esfuerzo. Este resultado concuerda con las calorimetrías, donde solo un calentamiento superior a 400 K permite recuperar completamente la fase austenítica.
14. La persistencia de martensita se atribuye a tensiones residuales generadas por deformación plástica y a la elevada fracción de segunda fase, que actúa como barrera al movimiento interfacial e impide la reversión total. Esto limita la respuesta reversible del sistema y su potencial elastocalórico.

10 CONCLUSIONES GENERALES

1. En este trabajo de tesis se observó que realizar la adición de un cuarto elemento en los sistemas de aleaciones estudiados sustituyendo Mn permite sintonizar la transformación martensítica cerca de la temperatura ambiente, así como modificar la histéresis térmica y aumentar respuesta elastocalórica bajo tensiones moderadas. Este cambio es posible por medio de sustituciones atómicas (Ga en Ni–Mn–Ti, Cr en Ni–Mn–In y un exceso de Ni en Ni–Mn–V–In).

Aleaciones Ni-Mn-Ti-Ga

2. En $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34-x}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_x$ ($x = 0 - 2$ at.%), el Ga disminuye T_M (de 341 K a 282 K), modifica la histéresis térmica que va de 29 a 24 K, disminuye ΔH (24.6 a $17.9 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) y ΔS de transformación (72.4 a $63.8 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).
3. El análisis estructural confirma la coexistencia de martensita modulada 5M y austenita B2, con aumento de la fracción B2 (84.9 a 89.7 % vol.) y reducción de Ni_3Ti (15.3 a 10.3 % vol.) al incrementar Ga, coherente con la baja solubilidad de Ga en la segunda fase observada por SEM/EDS.
4. Seleccionada por su T_M cercana a 300 K, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_2$ alcanza $\Delta S_{\text{ISO}} = 23 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (en calentamiento) y $\Delta S_{\text{REV}} = 20.5 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a 299 K aplicando un esfuerzo máximo de 160 MPa, con ventana reversible 287–319 K y sensibilidades $\Delta T_{\text{Peak}}/\Delta\sigma = 0.15$ y $0.16 \text{ K}\cdot\text{MPa}^{-1}$; durante el enfriamiento y calentamiento, respectivamente.
5. En la composición $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_2$ la figura de mérito obtuvo valores de $\Delta S_{\text{REV}}/\Delta\sigma = 128 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{GPa}^{-1}$, lo cual posiciona a esta aleación como la que presenta el mejor compromiso magnitud–reversibilidad cerca de ambiente, comparada con otras aleaciones reportadas en la literatura de composición similar.

Aleaciones Ni-Mn-In-Cr

6. En $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35-x}\text{In}_{15}\text{Cr}_x$ ($X = 1-4$ at.%), la incorporación de Cr reduce T_M hasta 3 at.% (311 a 294 K) y muestra un leve incremento a 4 at.% (307 K).
7. La histéresis se mantiene en 16–20 K, mientras ΔH y ΔS decrecen de 11.8 a $7.6 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ y 40.5 a $24.3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, respectivamente.
8. La microestructura evidencia baja solubilidad de Cr en la matriz y formación de una segunda fase rica en Cr (zona B ≈ 15.7 at.% Cr). Con transformación martensítica en la ventana de interés, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{15}\text{Cr}_3$ presenta respuesta elastocalóricas convencional con sensibilidad de $\Delta T_{\text{Peak}}/\Delta\sigma = 0.055 \text{ K}\cdot\text{MPa}^{-1}$

(0–100 MPa), ΔS_{ISO} máximo $\approx 12.4/11.5 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (calentamiento/enfriamiento) y $\Delta S_{\text{REV}} = 7 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ con ventana reversible de 12 K (290–302 K); su $\Delta S_{\text{ISO}}/\Delta\sigma = 115 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{GPa}^{-1}$ muestra un desempeño competitivo a esfuerzos más bajos que en sistemas de aleaciones similares.

Aleaciones Ni-Mn-V-In

9. En la serie $\text{Ni}_x\text{Mn}_{83-x}\text{V}_{10}\text{In}_7$, al variar el contenido de Ni, las calorimetrías confirman transformaciones martensíticas termoelásticas con un ΔH de transformación de hasta $51.1 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ cerca de la temperatura ambiente.
10. La difracción de rayos X con refinamiento Rietveld revela una microestructura bifásica (L21 y FCC). Al incrementar el Ni, aumenta la fracción de fase FCC y su parámetro de red “a” disminuye.
11. Debido a la elevada ductilidad de esa fase, bajo carga se favorece la deformación plástica que generan tensiones residuales que retienen martensita inducida al descargar. En consecuencia, sólo un calentamiento superior a 400 K libera dichas tensiones y restablece, al menos parcialmente, la austenita. Tras la carga, la ΔH de transformación medida por DSC disminuye aproximadamente entre ~20-30% respecto de la muestra sin esfuerzo.
12. Pese al alto ΔS de transformación y a la mejora en resistencia mecánica, la proporción de la segunda fase limita la reversibilidad y reduce el potencial elastocalórico utilizable de composiciones como $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{32}\text{V}_{10}\text{In}_7$ y $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{31}\text{V}_{10}\text{In}_7$ alrededor de 300 K.

REFERENCIAS

- [1] C. M. Wayman, 'Shape memory alloys', *MRS Bull*, vol. 18, no. 4, pp. 49–56, 1993, doi: 10.1557/S0883769400037350.
- [2] W. W. Huebsch, S. D. Hamburg, and R. W. Guiler, *Aircraft morphing technologies*. Woodhead Publishing Limited, 2012. doi: 10.1533/9780857096098.1.37.
- [3] J. Mohd Jani, M. Leary, A. Subic, and M. A. Gibson, 'A review of shape memory alloy research, applications and opportunities', *Mater Des*, vol. 56, pp. 1078–1113, 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2013.11.084.
- [4] A. Ölander, 'AN ELECTROCHEMICAL INVESTIGATION OF SOLID CADMIUM-GOLD ALLOYS', *J Am Chem Soc*, vol. 54, no. 10, pp. 3819–3833, Oct. 1932, doi: 10.1021/ja01349a004.
- [5] A. B. Greninger and V. G. Mooradian, 'Strain Transformation in Metastable Beta Copper-zinc and Beta Copper-tin Alloys', 1937.
- [6] D. C. L. P. K. Kumar, 'Introduction to Shape Memory Alloys', in *Shape Memory Alloys. Modeling and Engineering Applications*, vol. 1, no. 1, D. C. Lagoudas, Ed., Texas: Springer, 2007, ch. 1, p. 446. doi: 10.1007/978-0-387-47685-8.
- [7] X. Guo, Y. Ren, Y. M. Jin, and Y. U. Wang, '3D Diffuse Scattering and Displacement Short-Range Ordering in Pre-martensitic State: A Computational Study', *Shape Memory and Superelasticity*, vol. 9, no. 2, pp. 280–292, Jun. 2023, doi: 10.1007/s40830-023-00418-0.
- [8] Blanca Estela Flores Plata, 'Estudio de envejecimiento en la aleación Hipoeutectoide Cu-Al-Be', Universidad Autónoma de Zacatecas.
- [9] B. D. Liang, C. C. Fan, C. D. Liu, C. Y. Chai, X. Bin Han, and W. Zhang, 'Near-room-temperature martensitic actuation profited from one-dimensional hybrid perovskite structure', *Nat Commun*, vol. 13, no. 1, Dec. 2022, doi: 10.1038/s41467-022-34356-9.
- [10] S. Singh, J. Bednarcik, S. R. Barman, C. Felser, and D. Pandey, 'Premartensite to martensite transition and its implications for the origin of modulation in Ni_2MnGa ferromagnetic shape-memory alloy', *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 92, no. 5, Aug. 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.92.054112.
- [11] V. Raghavan, 'Some characteristics of first-order phase transformations', *Bulletin of Materials Science*, vol. 1, no. 3, pp. 171–179, 1979, doi: 10.1007/BF02743965.
- [12] D. C. Lagoudas, *Shape Memory Alloys: modeling and engineering applications*. Springer, 2008. Accessed: Jun. 16, 2024. [Online]. Available: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-0-387-47685-8>
- [13] D. R. Reynolds, 'A nonlinear thermodynamic model for phase transitions in shape memory alloy wires', RICE UNIVERSITY, 2003.

- [14] Z. Nishiyama, 'Introduction to Martensite and Martensitic Transformation', in *Martensitic Transformation*, 2nd ed., M. E. Fine, M. Meshii, and M. C. Wayman, Eds., Londres: Academic Press, 1978, ch. 1, p. 472.
- [15] K. Otsuka and C. M. Wayman, *Shape Memory Materials*, 1st ed. Inglaterra: Cambridge University Press, 1998.
- [16] K. Shimizu and K. Otsuka, 'OPTICAL AND ELECTRON MICROSCOPE OBSERVATIONS OF TRANSFORMATION AND DEFORMATION CHARACTERISTICS IN Cu-AI-Ni MARMEM ALLOYS', in *Shape Memory Effects in Alloys*, 1st ed., J. Perkins, Ed., Osaka: Springer US, 1975, ch. 2, p. 576. doi: 10.1142/9789812791825_0008.
- [17] M. W. M. Van der Wijst, 'Shape memory alloys featuring Nitinol', *Stageverslag, WFW-rapport*, vol. 1992.085, p. 53, 1992.
- [18] H. K. D. H. Bhadeshia and C. M. Wayman, 'Phase Transformations: Nondiffusive', in *Physical Metallurgy: Fifth Edition*, vol. 1, Elsevier Inc., 2014, pp. 1021–1072. doi: 10.1016/B978-0-444-53770-6.00009-5.
- [19] Y. Cui, J. Wan, J. Man, J. Zhang, and Y. Rong, 'Intrinsic origin of rubber-like behavior in thermoelastic alloys', *Appl Phys Lett*, vol. 102, no. 20, pp. 1–6, 2013, doi: 10.1063/1.4807740.
- [20] K. Otsuka, 'General applications of SMA's and smart materials', *Shape memory materials*, pp. 220–241, 1998.
- [21] E. López Cuéllar, *Una introducción a las aleaciones con memoria de forma*. Instituto Politécnico Nacional, 2004. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/265884686_Una_introduccion_a_las_aleaciones_con_memoria_de_forma
- [22] J. Zhang, R. J. Perez, and E. J. Lavernia, 'Documentation of damping capacity of metallic, ceramic and metal-matrix composite materials', *J Mater Sci*, vol. 28, no. 9, pp. 2395–2404, 1993, doi: 10.1007/BF01151671.
- [23] S. Kustov and J. Van Humbeeck, 'Damping properties of SMA', *Materials Science Forum*, vol. 583, pp. 85–86, 2008, doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.583.85.
- [24] J. Van Humbeeck and S. Kustov, 'Active and passive damping of noise and vibrations through shape memory alloys: Applications and mechanisms', *Smart Mater Struct*, vol. 14, no. 5, 2005, doi: 10.1088/0964-1726/14/5/001.
- [25] J. Van Humbeeck, 'The martensitic transformation', *Materials Science Forum*, vol. 366–368, pp. 382–415, 2001, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.366-368.382.
- [26] V. Antonucci and A. Martone, 'Phenomenology of shape memory alloys', in *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.
- [27] M. R. Ricciardi and V. Antonucci, 'Chapter 5 - Experimental characterization of shape memory alloys', in *Shape Memory Alloy Engineering (Second Edition)*, Second Edition., A. Concilio, V. Antonucci, F. Auricchio, L. Lecce, and E. Sacco, Eds., Boston:

Butterworth-Heinemann, 2021, pp. 141–164. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819264-1.00005-4>.

- [28] 'Electricity Consumption '. Accessed: Nov. 04, 2025. [Online]. Available: <https://www.citypopulation.de/en/world/bymap/ElectricityConsumption.html>
- [29] V. Franco, J. S. Blázquez, B. Ingale, and A. Conde, 'The magnetocaloric effect and magnetic refrigeration near room temperature: Materials and models', Aug. 2012. doi: 10.1146/annurev-matsci-062910-100356.
- [30] J. A. Bocanegra, F. Scarpa, P. Fanghella, A. Marchitto, and L. A. Tagliafico, 'Optimization and development of a new rotary magnetic refrigerator', *Clean Technol Environ Policy*, vol. 27, no. 4, pp. 1639–1652, Apr. 2025, doi: 10.1007/s10098-024-02900-4.
- [31] A. Gschneidner, V. K. Pecharsky, and A. O. Tsokol, 'Recent developments in magnetocaloric materials', Jun. 01, 2005. doi: 10.1088/0034-4885/68/6/R04.
- [32] P. Z. Z. Nehan, O. Vitayaya, D. R. Munazat, M. T. E. Manawan, D. Darminto, and B. Kurniawan, 'The magnetocaloric effect properties for potential applications of magnetic refrigerator technology: a review', Apr. 29, 2024, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d4cp01077a.
- [33] L. Mañosa, A. Planes, and M. Acet, 'Advanced materials for solid-state refrigeration', *J Mater Chem A Mater*, vol. 1, no. 16, pp. 4925–4936, 2013, doi: 10.1039/c3ta01289a.
- [34] Ana Claudia Gonzáles Castillo, 'Estudio de la microestructura y el efecto elastocalórico en aleaciones Cu-Al-Be', Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, 2015.
- [35] A. Gschneidner, V. K. Pecharsky, and A. O. Tsokol, 'Recent developments in magnetocaloric materials', *Reports on Progress in Physics*, vol. 68, no. 6, pp. 1479–1539, 2005, doi: 10.1088/0034-4885/68/6/R04.
- [36] L. Mañosa and A. Planes, 'Materials with Giant Mechanocaloric Effects: Cooling by Strength', Mar. 21, 2017, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/adma.201603607.
- [37] E. Vives, A. Planes, E. Bonnot, and R. Romero, 'Elastocaloric Effect Associated with the Martensitic Transition in Shape-Memory Alloys', *Phys Rev Lett*, vol. 125901, no. March, pp. 1–4, 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.100.125901.
- [38] J. Chen, L. Lei, and G. Fang, 'Elastocaloric cooling of shape memory alloys: A review', *Mater Today Commun*, vol. 28, no. July, p. 102706, 2021, doi: 10.1016/j.mtcomm.2021.102706.
- [39] M. López, 'Influencia del carbono en la transformación martensítica de una aleación Heusler Ni-Mn-In', Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, 2017.
- [40] L. Mañosa and A. Planes, 'Elastocaloric Effect in Shape-Memory Alloys', Jun. 01, 2024, *Springer*. doi: 10.1007/s40830-024-00477-x.

- [41] S. Tavares, K. Yang, and M. A. Meyers, 'Heusler alloys: Past, properties, new alloys, and prospects', Feb. 01, 2023, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.pmatsci.2022.101017.
- [42] T. Graf, C. Felser, and S. S. P. Parkin, 'Simple rules for the understanding of Heusler compounds', *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 39, no. 1, pp. 1–50, 2011, doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001.
- [43] C. Felser and A. Hirohata, 'Heusler Alloys: Properties, Growth, Applications', *Heusler Alloys*, 2016, [Online]. Available: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:138656578>
- [44] D. E. Soto-Parra *et al.*, 'Stress- and magnetic field-induced entropy changes in Fe-doped Ni-Mn-Ga shape-memory alloys', *Appl Phys Lett*, vol. 96, no. 7, 2010, doi: 10.1063/1.3309755.
- [45] H. F.-Z. P. O. Castillo-Villa, D. E. Soto-Parra, J. A. Matutes-Aquino, R. A. Ochoa-Gamboa, Antoni Planes, Lluís Mañosa, David González-Alonso, Marcelo Stipcich, Ricardo Romero, D. Ríos-Jara, 'Caloric effects induced by magnetic and mechanical fields in a Ni₅₀Mn₂₅-xGa₂₅Cox magnetic shape memory alloy', *American Physical Society and*, vol. 83, no. 17, pp. 1–6, 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.83.174109.
- [46] Z. Guan *et al.*, 'First-principles investigation of B2 partial disordered structure, martensitic transformation, elastic and magnetic properties of all-d-metal Ni-Mn-Ti Heusler alloys', *J Mater Sci Technol*, vol. 68, pp. 103–111, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.jmst.2020.08.002.
- [47] D. Cong *et al.*, 'Colossal Elastocaloric Effect in Ferroelastic Ni-Mn-Ti Alloys', *Phys Rev Lett*, vol. 122, no. 25, p. 255703, 2019, doi: 10.1103/PhysRevLett.122.255703.
- [48] H. Le Yan *et al.*, 'Giant elastocaloric effect and exceptional mechanical properties in an all-d-metal Ni-Mn-Ti alloy: Experimental and ab-initio studies', *Mater Des*, vol. 184, p. 108180, 2019, doi: 10.1016/j.matdes.2019.108180.
- [49] 'Giant elastocaloric effect covering a wide temperature region in a directionally solidified Ni₅₀Mn₃₀Ti₂₀ alloy'.
- [50] D. Cong *et al.*, 'Colossal Elastocaloric Effect in Ferroelastic Ni-Mn-Ti Alloys', *Phys Rev Lett*, vol. 122, no. 25, Jun. 2019, doi: 10.1103/PhysRevLett.122.255703.
- [51] J. Tušek *et al.*, 'The Elastocaloric Effect: A Way to Cool Efficiently', *Adv Energy Mater*, vol. 5, no. 13, Jul. 2015, doi: 10.1002/aenm.201500361.
- [52] A. Shen, W. Sun, D. Zhao, and J. Liu, 'Influence of Cr on microstructure and elastocaloric effect in Ni-Mn-In-Co-Cr polycrystalline alloys', *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, vol. 382, no. 39, pp. 2876–2879, 2018, doi: 10.1016/j.physleta.2018.06.022.
- [53] B. Lu, F. Xiao, A. Yan, and J. Liu, 'Elastocaloric effect in a textured polycrystalline Ni-Mn-In-Co metamagnetic shape memory alloy', *Appl Phys Lett*, vol. 105, no. 16, pp. 1–5, 2014, doi: 10.1063/1.4899147.
- [54] L. Mañosa *et al.*, 'Giant solid-state barocaloric effect in the Ni-Mn-In magnetic shape-memory alloy', *Nat Mater*, vol. 9, no. 6, pp. 478–481, 2010, doi: 10.1038/nmat2731.

- [55] F. Henández-Navarro *et al.*, 'The influence of texture on the reversible elastocaloric effect of a polycrystalline Ni₅₀Mn₃₂In₁₆Cr₂ alloy', *Appl Phys Lett*, vol. 112, no. 16, 2018, doi: 10.1063/1.5018732.
- [56] D. Zhao *et al.*, 'Giant caloric effect of low-hysteresis metamagnetic shape memory alloys with exceptional cyclic functionality', *Acta Mater*, vol. 133, pp. 217–223, 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2017.05.020.
- [57] P. O. Castillo-Villa *et al.*, 'Caloric effects induced by magnetic and mechanical fields in a Ni₅₀Mn_{25-x}Ga₂₅Cox magnetic shape memory alloy', *Phys Rev B*, vol. 83, no. 17, May 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.83.174109.
- [58] H. Le Yan *et al.*, 'Giant elastocaloric effect and exceptional mechanical properties in an all-d-metal Ni–Mn–Ti alloy: Experimental and ab-initio studies', *Mater Des*, vol. 184, p. 108180, 2019, doi: 10.1016/j.matdes.2019.108180.
- [59] Z. Y. Wei *et al.*, 'Realization of multifunctional shape-memory ferromagnets in all- d -metal Heusler phases', *Appl Phys Lett*, vol. 107, no. 2, p. 022406, 2015, doi: 10.1063/1.4927058.
- [60] Z. Y. Wei *et al.*, 'Magnetosstructural martensitic transformations with large volume changes and magneto-strains in all- d -metal Heusler alloys', *Appl Phys Lett*, vol. 109, no. 7, 2016, doi: 10.1063/1.4961382.
- [61] B. H. Toby, 'R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?', *Powder Diffr*, vol. 21, no. 1, pp. 67–70, 2006, doi: DOI: 10.1154/1.2179804.
- [62] 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, no. 10, 2019, doi: 10.1063/1.5077076.
- [63] X. Moya, S. Kar-Narayan, and N. D. Mathur, 'Caloric materials near ferroic phase transitions', 2014, *Nature Publishing Group*. doi: 10.1038/nmat3951.
- [64] D. E. Soto-Parra *et al.*, 'Stress- and magnetic field-induced entropy changes in Fe-doped Ni-Mn-Ga shape-memory alloys', *Appl Phys Lett*, vol. 96, no. 7, p. 071912, 2010, doi: 10.1063/1.3309755.
- [65] R. Millán-Solsona *et al.*, 'Large entropy change associated with the elastocaloric effect in polycrystalline Ni-Mn-Sb-Co magnetic shape memory alloys', *Appl Phys Lett*, vol. 105, no. 24, p. 241901, Dec. 2014, doi: 10.1063/1.4904419.
- [66] J.-P. Camarillo *et al.*, 'Large and reversible elastocaloric effect near room temperature in a Ga-doped Ni–Mn–In metamagnetic shape-memory alloy', *Functional Materials Letters*, vol. 10, no. 01, p. 1740007, Jan. 2017, doi: 10.1142/S1793604717400070.
- [67] A. Aznar *et al.*, 'Giant barocaloric effect in all- d -metal Heusler shape memory alloys', *Phys Rev Mater*, vol. 3, no. 4, Apr. 2019, doi: 10.1103/PhysRevMaterials.3.044406.
- [68] G. Zhang *et al.*, 'Colossal elastocaloric effect in a <001>A oriented Ni₄₉Mn₃₃Ti₁₈ polycrystalline alloy', *Scr Mater*, vol. 234, p. 115584, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.scriptamat.2023.115584.

- [69] X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, T. Krenke, M. Acet, and E. F. Wassermann, 'Martensitic transition and magnetic properties in Ni–Mn–X alloys', *Materials Science and Engineering: A*, vol. 438–440, no. SPEC. ISS., pp. 911–915, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.msea.2006.02.053.
- [70] M. Khan *et al.*, 'The role of Ni-Mn hybridization on the martensitic phase transitions in Mn-rich Heusler alloys', *Appl Phys Lett*, vol. 100, no. 17, Apr. 2012, doi: 10.1063/1.4705422.
- [71] J. P. R. C. García, 'Estudio de los efectos magnetocalórico y elastocalórico en aleaciones Heusler ferromagnéticas de los sistemas Ni-Mn-In-X (X= Cu, Cr y Ga)', Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, 2016.
- [72] F. Henández-Navarro *et al.*, 'The influence of texture on the reversible elastocaloric effect of a polycrystalline Ni₅₀Mn₃₂In₁₆Cr₂ alloy', *Appl Phys Lett*, vol. 112, no. 16, Apr. 2018, doi: 10.1063/1.5018732.
- [73] L. Mañosa and A. Planes, 'Elastocaloric Effect in Shape-Memory Alloys', Jun. 01, 2024, *Springer*. doi: 10.1007/s40830-024-00477-x.
- [74] C. Seguí, J. Torrens-Serra, E. Cesari, and P. Lázpita, 'Optimizing the caloric properties of Cu-doped Ni-Mn-Ga alloys', *Materials*, vol. 13, no. 2, Jan. 2020, doi: 10.3390/ma13020419.
- [75] Z. Yang, D. Y. Cong, X. M. Sun, Z. H. Nie, and Y. D. Wang, 'Enhanced cyclability of elastocaloric effect in boron-microalloyed Ni-Mn-In magnetic shape memory alloys', *Acta Mater*, vol. 127, pp. 33–42, 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2017.01.025.
- [76] Y. J. Huang *et al.*, 'Giant elastocaloric effect in directionally solidified Ni-Mn-In magnetic shape memory alloy', *Scr Mater*, vol. 105, pp. 42–45, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.scriptamat.2015.04.024.
- [77] S. Pramanick *et al.*, 'Revival of martensitic instability in Ga doped Ni-Mn-In alloys', *Intermetallics (Barking)*, vol. 42, pp. 56–61, 2013, doi: 10.1016/j.intermet.2013.05.007.
- [78] Y. Sutou *et al.*, 'Magnetic and martensitic transformations of NiMnX(X=In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys', in *Applied Physics Letters*, Nov. 2004, pp. 4358–4360. doi: 10.1063/1.1808879.
- [79] V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, V. Sánchez-Alarcos, and J. A. Rodríguez-Velamazán, 'Dependence of the martensitic transformation and magnetic transition on the atomic order in Ni-Mn-In metamagnetic shape memory alloys', *Acta Mater*, vol. 60, no. 5, pp. 1937–1945, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.actamat.2012.01.020.
- [80] R. Ameer, M. Chemingui, T. Bachaga, V. Optasanu, J. J. Suñol, and M. Khitouni, 'Thermal and structural analysis of Ni₅₀Mn₅₀-xInx shape memory alloys', *J Therm Anal Calorim*, vol. 139, no. 5, pp. 3065–3072, Mar. 2020, doi: 10.1007/s10973-019-08635-5.

- [81] S. Kustov, M. L. Corró, J. Pons, and E. Cesari, 'Entropy change and effect of magnetic field on martensitic transformation in a metamagnetic Ni-Co-Mn-In shape memory alloy', *Appl Phys Lett*, vol. 94, no. 19, 2009, doi: 10.1063/1.3130229.
- [82] Z. Chen *et al.*, 'Intrinsic two-way shape memory effect in a Ni-Mn-Sn metamagnetic shape memory microwire'.
- [83] P. C. Lima, P. F. Rodrigues, A. S. Ramos, J. D. M. da Costa, F. M. Braz Fernandes, and M. T. Vieira, 'Experimental analysis of niti alloy during strain-controlled low-cycle fatigue', *Materials*, vol. 14, no. 16, Aug. 2021, doi: 10.3390/ma14164455.
- [84] A. Evirgen, I. Karaman, R. D. Noebe, R. Santamarta, and J. Pons, 'Effect of precipitation on the microstructure and the shape memory response of the Ni_{50.3}Ti_{29.7}Zr₂₀ high temperature shape memory alloy', *Scr Mater*, vol. 69, no. 5, pp. 354–357, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.scriptamat.2013.05.006.
- [85] A. M. Sandu, K. Tsuchiya, S. Yamamoto, Y. Todaka, and M. Umemoto, 'Influence of isothermal ageing on mechanical behaviour in Ni-rich Ti-Zr-Ni shape memory alloy', *Scr Mater*, vol. 55, no. 12, pp. 1079–1082, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.scriptamat.2006.08.033.

ANEXOS

A continuación se muestran los resultados del refinamiento Rietveld para los diferentes sistemas y composiciones. En cada pie de figura se especifica a qué sistema pertenece cada una.

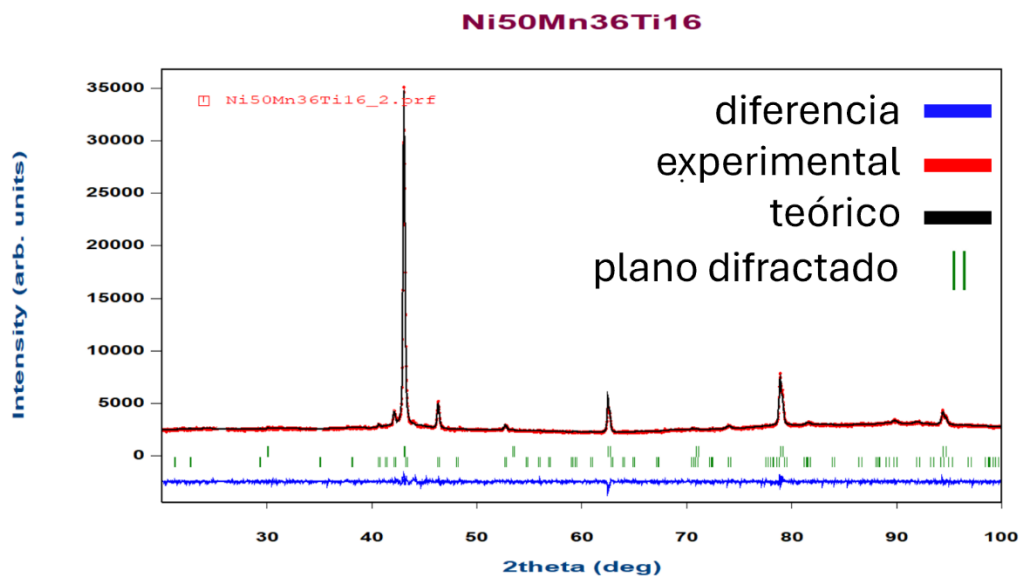


Figura 47. Comparativo del modelo estructural teórico de la aleación Ni₅₀Mn₃₄Ti₁₆ (línea negra) y los datos experimentales (línea roja).

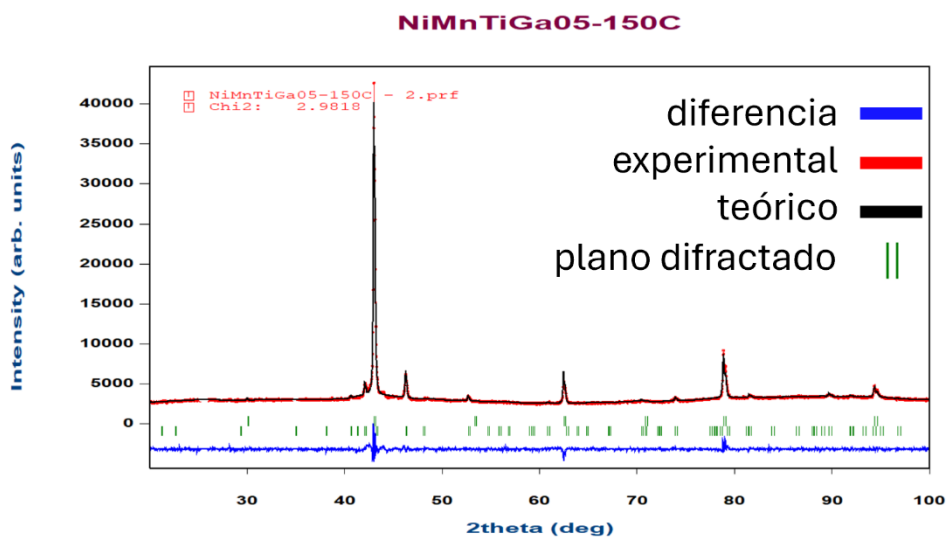


Figura 48. Comparativo del modelo estructural teórico de la aleación Ni₅₀Mn_{33.5}Ti₁₆Ga_{0.5} (línea negra) y los datos experimentales (línea roja).

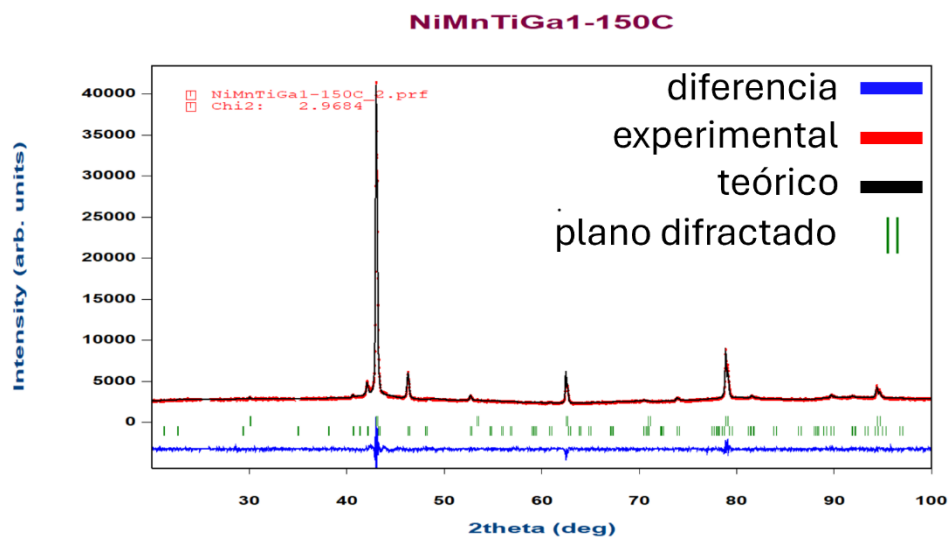


Figura 49. Comparativo del modelo estructural teórico de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_1$ (línea negra) y los datos experimentales (línea roja).

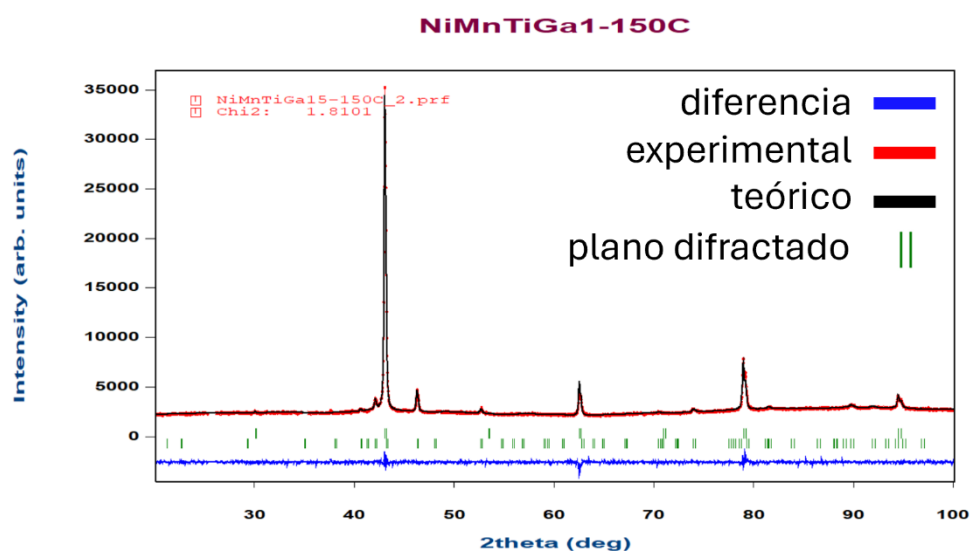


Figura 50. Comparativo del modelo estructural teórico de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31.5}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_{1.5}$ (línea negra) y los datos experimentales (línea roja).

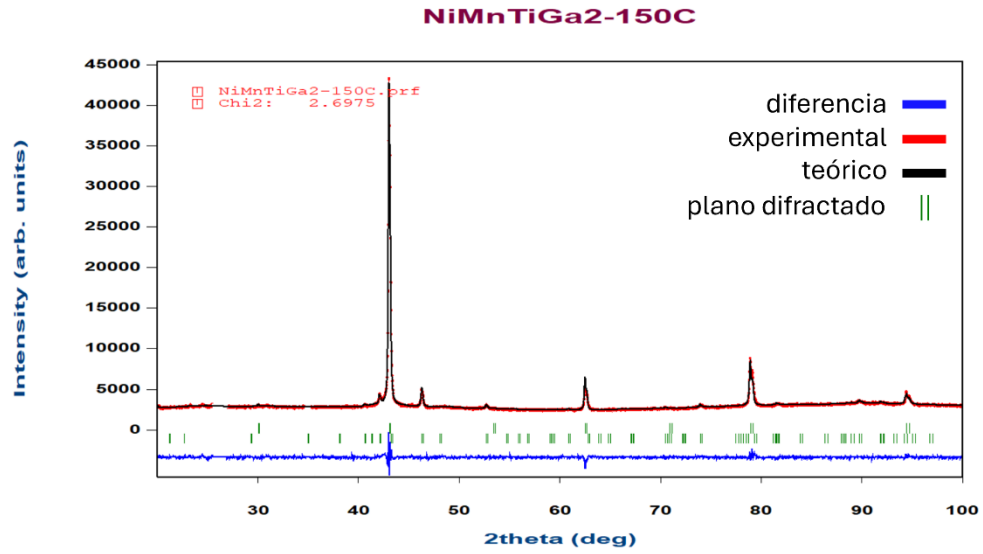


Figura 51. Comparativo del modelo estructural teórico de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31}\text{Ti}_{16}\text{Ga}_2$ (línea negra) y los datos experimentales (línea roja).

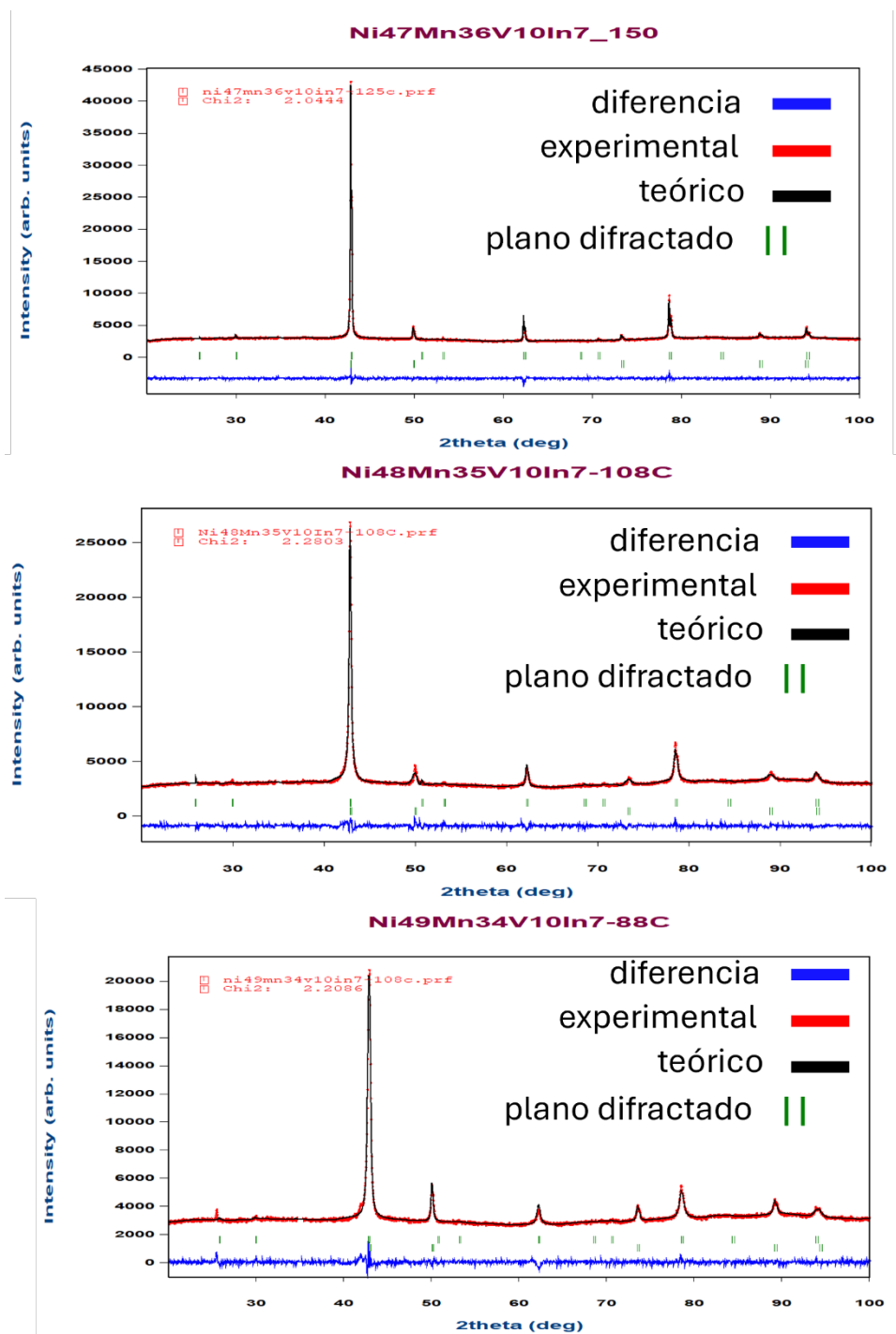


Figura 52. Comparativo del modelo estructural teórico (línea negra) de la serie de aleaciones del sistema del sistema Ni-Mn-V-In y los datos experimentales (línea roja).

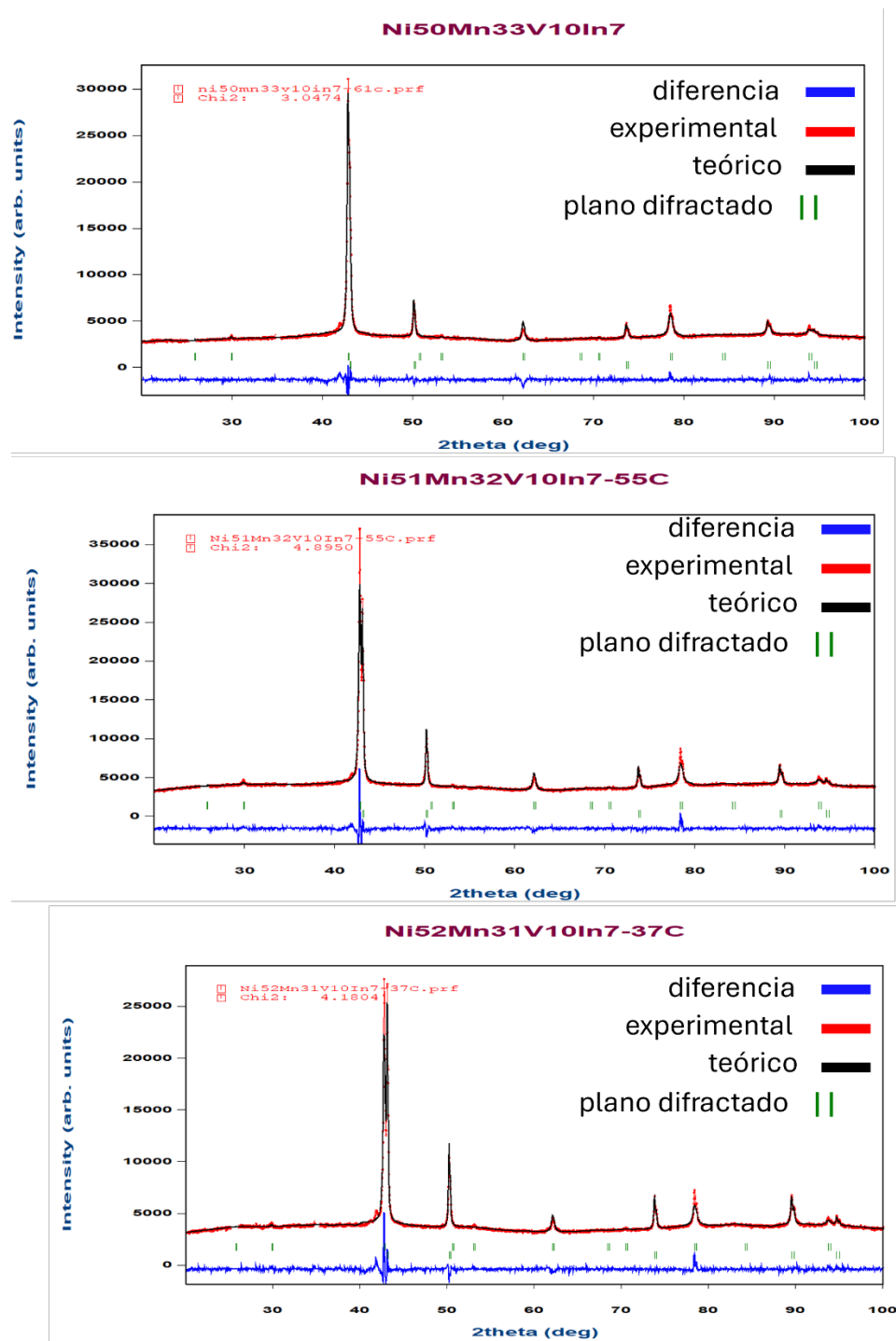


Figura 53. Comparativo del modelo estructural teórico (línea negra) de la serie de aleaciones del sistema del sistema Ni-Mn-V-In y los datos experimentales (línea roja).

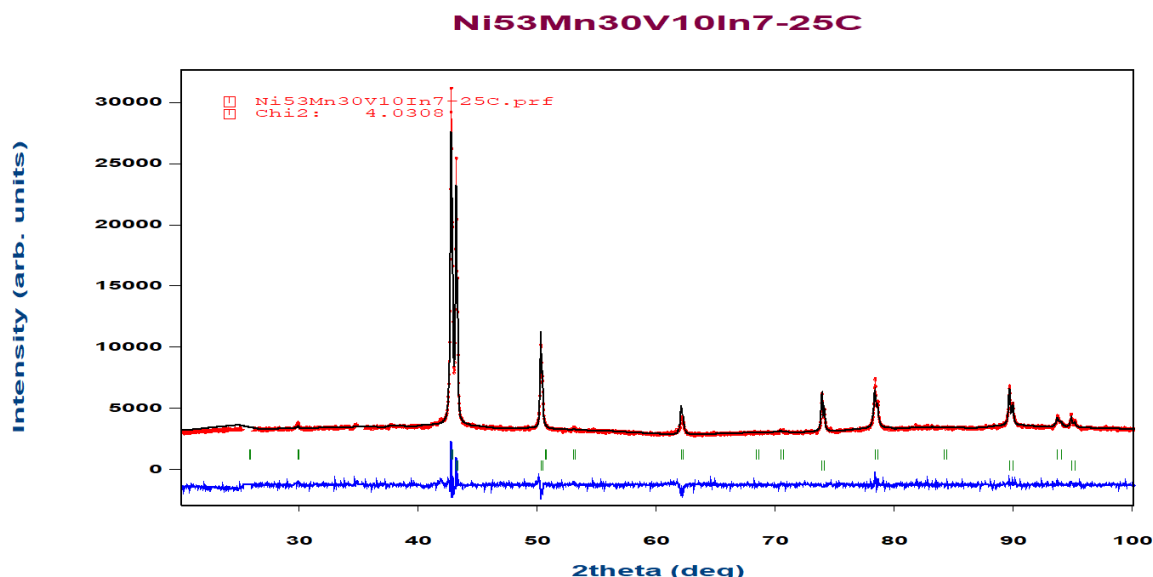


Figura 54. Comparativo del modelo estructural teórico (línea negra) de la serie de aleaciones del sistema del sistema Ni-Mn-V-In y los datos experimentales (línea roja).

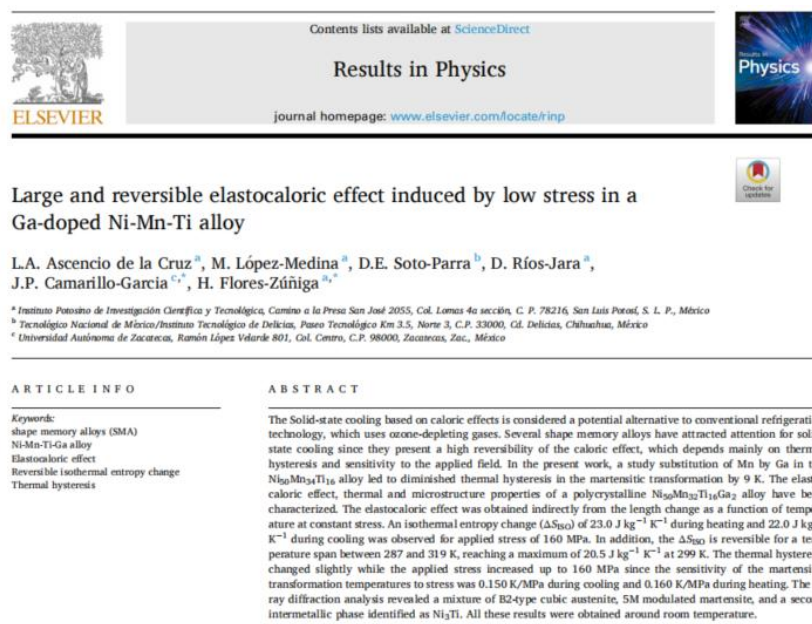


Figura 55 Captura de pantalla correspondiente al primer artículo publicado como resultado de la investigación desarrollada en esta tesis doctoral.



Microstructure and thermal characterization of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{33}\text{Cr}_{10}\text{In}_7$ alloy in bulk and ribbons

L. A. Ascencio de la Cruz¹ · H. Flores-Zúñiga¹ · F. Alvarado-Hernández² · J. P. Camarillo-García²

Received: 18 September 2024 / Accepted: 16 December 2024
© The Author(s), under exclusive licence to The Materials Research Society 2025

Abstract

Shape memory effects have been studied in Ni–Mn–X (X = In, Ga, Sn) alloy systems. Nevertheless, low mechanical performance limits their possible applications. Some works have proposed the addition of a fourth element like Sn, Ga, Co, Mg, and Cr to reduce brittleness. However, this addition often causes the emergence of a second phase capable of improving mechanical behavior, sacrificing other properties of interest. We use melt spinning which compared with arc melting limits the emergence of second phases due to their high cooling rates. In this study, a $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{33}\text{Cr}_{10}\text{In}_7$ alloy was synthesized by arc melting and melt spinning, which allowed us to obtain bulk and ribbons, respectively. The difference in martensitic transformation temperatures and transformation-related energy between the two synthesis methods was determined using differential scanning calorimetry. Additionally, the second phase's distribution and chemical composition were observed and determined by scanning electron microscopy and energy-dispersive spectroscopy, respectively.

Introduction

The Ni–Mn–X (X = In, Ga, Sn) alloy systems have been studied for their shape memory properties and caloric effects by adding a fourth element and observing the changes in their properties [1–5]. Research has been carried out to improve the mechanical properties of Ni–Mn-based alloys since they are typically brittle, which limits their potential applications [6–9]. These studies were focused on improving ultimate strength, cyclability, superelasticity, caloric properties, and reducing thermal hysteresis; however, some unde-

melt spinning, allows obtaining cooling rates of $\sim 10^5$ °C/s [13–15], which produces grain refinement on the microstructure, reduces the segregation of elements that cause the formation of spurious phases, and extends the solid solubility, i.e., maintain the solubility limit similar to the liquid phase in the solid ribbons produced, contributing to obtaining a homogeneous solid solution [15, 16]. This work explores the behavior of the present phases in bulk and ribbon alloys with a nominal composition of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{33}\text{Cr}_{10}\text{In}_7$. For the first case, it was obtained by an arc-melting furnace and for the second, by melt spinning. Energy-dispersive spectroscopy

Figura 56 Captura de pantalla correspondiente al segundo artículo publicado como resultado de la investigación desarrollada en esta tesis doctoral.