



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

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**EFFECTO ELASTOCALÓRICO EN UNA ALEACIÓN
Ni-Fe-Ga-Mn ANISOTRÓPICA ELABORADA POR
SINTERIZADO POR DESCARGA DE PLASMA (SPS)**

Tesis que presenta

José Daniel Navarro García

Para obtener el grado de

Maestro en Nanociencias y Materiales

Directores de la Tesis:

Dr. Horacio Flores Zúñiga

Dr. Juan Pablo Ramón Camarillo García

San Luis Potosí, S.L.P., Febrero de 2018



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis ***“Efecto elastocalórico en una aleación Ni-Fe-Ga-Mn anisotrópica elaborada por sinterizado por descarga de plasma (SPS)”*** presentada para obtener el Grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **José Daniel Navarro García** y aprobada el **veintiuno de febrero de dos mil dieciocho** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Horacio Flores Zúñiga
Codirector de la tesis

Dr. Juan Pablo Ramon Camarillo Garcia
Codirector de la tesis

Dr. Armando Encinas Oropesa
Miembro del Comité Tutorial

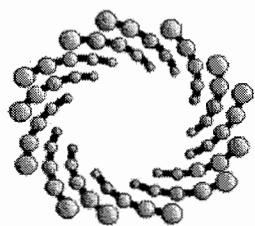
Dr. José Luis Sánchez Llamazares
Miembro del Comité Tutorial



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de “Tratamientos térmicos” de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Horacio Flores Zúñiga y el Dr. Juan Pablo Ramón Camarillo García.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. de registro: 596021) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



IPICYT

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

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 031 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 21 días del mes de febrero del año 2018, se reunió a las 17:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. José Luis Sánchez Llamazares	Presidente	IPICYT
Dr. Armando Encinas Oropesa	Secretario	IPICYT
Dr. Horacio Flores Zúñiga	Sinodal	IPICYT
Dr. Juan Pablo Ramon Camarillo Garcia	Sinodal	IPICYT

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

MAESTRO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó el C.

José Daniel Navarro García

sobre la Tesis intitulada:

Efecto elastocalórico en una aleación Ni-Fe-Ga-Mn anisotrópica elaborada por sinterizado por descarga de plasma (SPS)

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Horacio Flores Zúñiga
Dr. Juan Pablo Ramon Camarillo Garcia

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 18:25 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 21 días del mes de febrero de 2018.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Horacio Flores Zúñiga
Secretario Académico



Agradecimientos

El desarrollo de este proyecto fue posible gracias a varias personas e instituciones, los cuales me brindaron su apoyo durante todo el transcurso del posgrado y por ello les expreso mi gratitud.

Un agradecimiento al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. (IPICYT) por permitirme realizar el posgrado en sus instalaciones. También, agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por proporcionarme la beca (No. de registro: 596021) y hacer posible el desarrollo de este proyecto durante mi formación en la maestría.

Agradezco especialmente a mis directores de tesis: Dr. Horacio Flores Zúñiga y Dr. Juan Pablo Ramón Camarillo García por todo el apoyo brindado siempre. Les agradezco la confianza y el tiempo dedicado a fortalecer el trabajo.

Le agradezco a Beatriz Adriana Rivera Escoto, Ana Iris Pena Maldonado, Héctor Gabriel Silva Pereyra y al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), IPICYT por el apoyo y las instalaciones. De igual manera, agradezco al Laboratorio de Tratamientos Térmicos a cargo del Dr. Horacio Flores Zúñiga por permitirme usar sus instalaciones para el desarrollo del trabajo.

Agradezco a mis compañeros de laboratorio: Juan Pablo, Fernando, Maggy y Christian, han sido una parte importante para mi desarrollo profesional y personal.

Agradezco también a mi Comité Tutoral por su disposición y apoyo para mejorar este trabajo.

Y, un gran agradecimiento a Mi Familia por el apoyo incondicional que siempre tengo de su parte.

CONTENIDO

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos Institucionales	iii
Acta de examen	iv
Agradecimientos	v
Lista de tablas	ix
Lista de figuras	x
Resumen.....	xii
Abstract.....	xiii
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1.....	2
ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO	2
1.1. Transformación martensítica.....	2
1.1.1. Maclado en la transformación martensítica	5
1.1.2. Temperaturas características de la transformación martensítica	6
1.1.3. Arreglo geométrico de la transformación martensítica	7
1.1.4. Generalidades termodinámicas de la transformación martensítica	9
1.1.5. Histéresis de la transformación martensítica.....	11
1.2. Aleaciones Heusler	11
1.3. Sistema Ni-Fe-Ga	13
1.3.1. Características cristalográficas.....	13
1.3.2. Diagramas de fase del sistema Ni-Fe-Ga.....	14
1.4. Métodos de síntesis	16
1.4.1. Fusión en horno de arco eléctrico	16
1.4.2. Solidificación rápida.....	19
1.4.3. Sinterizado por descarga de plasma	21
1.4.3.3. SPS en aleaciones con memoria de forma	24
1.4.3.4. Sumario.....	24

1.5. Efecto elastocalórico	25
1.5.1. Efecto elastocalórico en aleaciones con memoria de forma.....	25
1.5.2. El eC y la textura	26
HIPÓTESIS	28
OBJETIVOS	28
General	28
Específicos.....	28
CAPÍTULO 2.	29
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	29
2.1. Selección de la aleación	29
2.1.1. Preparación de las aleaciones del sistema Ni-Fe-Ga-Mn.....	30
2.1.2. Síntesis por fusión en horno de arco eléctrico.....	31
2.1.3. Tratamiento térmico.....	33
2.1.4. Caracterización preliminar	34
2.2. Preparación de la aleación de trabajo.....	35
2.2.1. Obtención de polvo de la aleación.....	35
2.2.2. Fabricación de cintas por Melt Spinning.....	35
2.2.3. Sinterizado SPS	37
2.2.3.1. Preparación de la muestra	39
2.2.3.2. Condiciones de sinterizado	40
2.3. Métodos de caracterización	40
2.3.1. Calorimetría diferencial de barrido.....	41
2.3.2. Difracción de rayos X.....	41
2.3.3. Microscopía electrónica de barrido y análisis de energía	
dispersiva de rayos X	43
2.3.4. Microscopía óptica	46
2.4. Estudio del efecto elastocalórico.....	46
CAPÍTULO 3	48

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	48
3.1. Sinterizado por descarga de plasma.....	48
3.2. Caracterización térmica	50
3.2.1. Determinación de la temperatura de transformación martensítica	52
3.3. Análisis de composición elemental	56
3.4. Análisis microestructural	58
3.4.1. Microscopía óptica.....	58
3.4.2. Microscopía electrónica de barrido	59
3.5. Difracción de rayos X	63
3.6. Medición del efecto elastocalórico	66
3.6.1. Determinación y comparación del ΔT_{ad} en función del	
método de síntesis.	70
 CAPÍTULO 4	 75
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	75
4.1. Conclusiones.....	75
4.2. Perspectivas.....	76
 REFERENCIAS.....	 77

Lista de tablas

<i>Tabla 1. Composición de las aleaciones.....</i>	<i>31</i>
<i>Tabla 2. Características de la materia prima.....</i>	<i>31</i>
<i>Tabla 3. Características del horno de fundición.....</i>	<i>32</i>
<i>Tabla 4. Condiciones de síntesis utilizadas para fabricar las cintas.....</i>	<i>37</i>
<i>Tabla 5. Condiciones de sinterizado.....</i>	<i>40</i>
<i>Tabla 6. Características de las muestras preparadas.....</i>	<i>41</i>
<i>Tabla 7. Condiciones de operación para el análisis de rayos X.....</i>	<i>43</i>
<i>Tabla 8. Condiciones de operación para el análisis mediante SEM.....</i>	<i>45</i>
<i>Tabla 9. Características térmicas para las muestras de la aleación $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$.....</i>	<i>55</i>
<i>Tabla 10. Composición final para los dos casos de sinterizado SPS.....</i>	<i>57</i>

Lista de figuras

<i>Figura 1. Casos de deformación de red.</i> [4].....	3
<i>Figura 2. Transición de austenita (a), con puntos intermedios (b) y (c), hasta martensita (d).</i> [7].	4
<i>Figura 3. Deformación homogénea de la red durante la TM.</i> [8].....	5
<i>Figura 4. Mecanismo de maclado en la transformación martensítica.</i> [9].....	6
<i>Figura 5. Temperaturas características de la Transformación Martensítica. a) Calorimetría diferencial de barrido y b) Porcentaje de fase transformada.</i> [8].....	7
<i>Figura 6. Representación de la formación de variantes de martensita.</i> [4].....	8
<i>Figura 7. Esquema de la formación de una placa de martensita. Adaptado de [11].</i>	8
<i>Figura 8. Curva G(T) para las fases martensita y austenita.</i> [8].....	10
<i>Figura 9. Tipos de transformación. a) No termoelástica y b) Termoelástica.</i> [8].....	11
<i>Figura 10. Estructura de una celda unitaria L2₁.</i> [15].....	12
<i>Figura 11. Estructura tipo B2 (CsCl).</i> [15].....	13
<i>Figura 12. Representación de la modulación en estructuras de martensita.</i> [30].....	14
<i>Figura 13. Isoterma a 850 °C del sistema Ni-Fe-Ga.</i> [31].....	15
<i>Figura 14. Isoterma a 900 °C del sistema Ni-Fe-Ga.</i> [31].....	15
<i>Figura 15. Isoterma a 1000 °C del sistema Ni-Fe-Ga.</i> [31].....	16
<i>Figura 16. Tipos de hornos de arco.</i> [32].....	17
<i>Figura 17. Esquema de un equipo de melt spinning.</i> [34].....	20
<i>Figura 18. Configuración del sistema SPS. Adaptado de [37].</i>	22
<i>Figura 19. Efectos del pulso energizante ON-OFF DC. Adaptado de [37].</i>	23
<i>Figura 20. Flujo de la corriente pulsada a través de las partículas de polvo. Adaptado de [37].</i>	23
<i>Figura 21. Resultados que muestran la dependencia del eC con la dirección de aplicación del esfuerzo. a) Aplicación y retiro del esfuerzo, b) ΔT_{adi} en la dirección [001], c) ΔT_{adi} en la dirección [111].</i> [48].....	27
<i>Figura 22. Resultado de calorimetría diferencial de barrido de la aleación Ni₅₅Fe₁₈Ga₂₇</i> [51].....	30
<i>Figura 23. Horno de arco eléctrico utilizado.</i>	32
<i>Figura 24. Crisol de cobre.</i>	33
<i>Figura 25. Equipo de calorimetría diferencial de barrido Q200- TA Instruments.</i>	34
<i>Figura 26. Interior de la cámara del equipo de melt spinning.</i>	36
<i>Figura 27. Melt spinner.</i>	36
<i>Figura 28. Equipo de sinterizado SPS.</i>	38
<i>Figura 29. Arreglo interno de la cámara de sinterizado.</i>	38
<i>Figura 30. Arreglo de la muestra dentro del troquel.</i>	39
<i>Figura 31. Preparación de las cintas para el SPS.</i>	40
<i>Figura 32. Esquema de rayos X difractados.</i>	42
<i>Figura 33. Difractómetro Rigaku.</i>	43
<i>Figura 34. Microscopio electrónico de barrido FEI.</i>	45
<i>Figura 35. Microscopio óptico NIKON.</i>	46

Figura 36. a) Equipo para medir el cambio de temperatura adiabática inducido por esfuerzo. b) Montaje de la muestra.....	47
Figura 37. Conformados obtenidos del proceso SPS.....	48
Figura 38. Proceso de sinterizado de polvo de la aleación $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$	49
Figura 39. Proceso de sinterizado de cintas de la aleación $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$	50
Figura 40. Termogramas de las muestras de la aleación $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$	51
Figura 41. Propiedades térmicas: flujo de calor y fracción transformada de martensita en bulk de $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$	52
Figura 42. Propiedades térmicas: flujo de calor y fracción transformada de martensita en polvo de $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$	53
Figura 43. Propiedades térmicas: flujo de calor y fracción transformada de martensita en cintas de $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$	53
Figura 44. Propiedades térmicas: flujo de calor y fracción transformada de martensita en sinterizado SPS de polvo de $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$	54
Figura 45. Propiedades térmicas: flujo de calor y fracción transformada de martensita en sinterizado SPS de cintas de $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$	54
Figura 46. Espectro EDS característico correspondiente al sinterizado SPS de polvo de la aleación $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$	56
Figura 47. Espectro EDS característico correspondiente al sinterizado SPS de cintas de la aleación $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$	57
Figura 48. Micrografías del sinterizado de polvos a) campo claro y b) campo oscuro.....	59
Figura 49. Micrografías del conformado SPS de cintas a) campo claro y b) campo oscuro.....	59
Figura 50. Micrografías del sinterizado SPS de polvo magnificadas a 1000 X (a-d) y 2500 X (e y f). Las imágenes de la derecha fueron tomadas con el detector de electrones retrodispersados mientras que las imágenes de la izquierda corresponden electrones secundarios.....	61
Figura 51. Micrografías del sinterizado SPS de cintas magnificadas a 1000 X (a y b), 2500 X (c y d) y 5000 X (e y f). Las imágenes de la derecha fueron tomadas con el detector de electrones retrodispersados mientras que las imágenes de la izquierda corresponden electrones secundarios.....	62
Figura 52. Indexación del patrón de difracción de la muestra de $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$ pulverizada.....	63
Figura 53. Difractogramas de las distintas muestras de $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$ fabricadas.....	65
Figura 54. Refinamiento Rietveld del difractograma de polvo de la aleación.....	66
Figura 55. Ciclo de esfuerzo para la medición de ΔT_{ad}	67
Figura 56. Evolución de la señal de los ciclos de medición de ΔT_{ad} . a)-c) bulk, d)-f) SPSPolvo y g)-i) SPScintas.....	69
Figura 57. Ciclos de medición con $-\Delta T_{ad}$ máximo para cada muestra. a)-c) bulk, d)-f) SPSPolvo y g)-i) SPScintas.....	70
Figura 58. ΔT_{ad} medido en la muestra en bulk de $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$	71
Figura 59. ΔT_{ad} medido en la muestra sinterizada por SPS de $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$ en polvo.....	71
Figura 60. ΔT_{ad} medido en la muestra sinterizada por SPS de $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$ en cintas.....	72
Figura 61. ΔT_{ad} de las muestras obtenido con un esfuerzo de 120 MPa.....	73

Resumen

Algunas aleaciones del sistema Ni-Fe-Ga-Mn presentan transformación martensítica en el intervalo de temperatura ambiente. Las temperaturas de transición se pueden modificar dependiendo de la composición y metodologías de síntesis.

Para el desarrollo de este proyecto se tomó como base el sistema Ni-Fe-Ga del cual se tiene identificado que la adición de manganeso permite desplazar la transformación martensítica a menor temperatura. Utilizando el método de fusión por arco eléctrico se fabricaron muestras de la aleación $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Ga}_{27}\text{Mn}_7$ que presenta transformación martensítica a 281 K. Posteriormente se fabricaron cintas de la aleación mediante melt spinning y al final se realizó un sinterizado por SPS de las cintas y otro a partir de polvo de la aleación preparado mediante molienda mecánica.

Por medio del análisis de difracción de rayos X a temperatura ambiente se determinó que la aleación $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Ga}_{27}\text{Mn}_7$ presenta austenita $L2_1$ con un porcentaje menor de fase γ . La aleación obtenida directamente de la fusión en arco eléctrico (bulk) presentó la mayor anisotropía cristalina respecto a las otras muestras. Además, se obtuvo un aumento en la cantidad de fase γ en las piezas sinterizadas, lo cual está relacionado con la temperatura a la que se llevó a cabo el proceso.

La aleación $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Ga}_{27}\text{Mn}_7$ presenta efecto elastocalórico, el cual se determinó mediante mediciones directas de cambio de temperatura adiabático (ΔT_{ad}). Se encontró que la combinación de los métodos de síntesis afecta directamente al valor de ΔT_{ad} que presentó cada muestra, siendo el bulk la que dio los valores más altos en esta medición. Una temperatura de sinterizado alta para la aleación utilizada en el proyecto promueve un incremento en la cantidad de fase γ . Esta fase secundaria sólo aportó masa a la aleación y no contribuyó con la entalpía de transformación, por lo tanto, el valor máximo teórico de ΔT_{ad} decrece.

Palabras clave: Spark plasma sintering, anisotropía, textura cristalina, cambio de temperatura adiabático, efecto elastocalórico.

Abstract

“Elastocaloric effect in anisotropic Ni-Fe-Ga-Mn alloy elaborated by spark plasma sintering SPS”

Some alloys from the Ni-Fe-Ga system display martensitic transformation near to room temperature. Transition temperatures may be modified depending on the composition and synthesis methods.

This project used Ni-Fe-Ga alloys, in which manganese addition allows to shift the martensitic transformation to a lower temperature. The $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Ga}_{27}\text{Mn}_7$ alloy was synthesized by arc melting; the alloy shows martensitic transformation at 281 K. Alloy ribbons were then made using the melt spinning technique. By SPS, solid pieces from alloy mechanically powdered and ribbons were manufactured.

By performing room temperature X-ray diffraction, it was determined that $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Ga}_{27}\text{Mn}_7$ alloy presents $L2_1$ austenite with a minor portion of γ phase. The arc melted bulk has a greater crystallographic anisotropy compared to samples obtained by melt spinning and spark plasma sintering. The sintering temperature caused an increment in the γ phase portion in the samples.

Adiabatic temperature change (ΔT_{ad}) measurements for $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Ga}_{27}\text{Mn}_7$ alloy were carried out on purpose built equipment. It was found that the combination of synthesis techniques modified the elastocaloric response in the samples; the textured bulk showed the larger ΔT_{ad} and the sintered specimen from powder showed the smallest. As the γ phase does not undergo a martensitic transformation, the transition enthalpy of the alloy slightly decreases and the theoretical maximum ΔT_{ad} also diminishes.

Keywords: Spark plasma sintering, anisotropy, crystalline texture, adiabatic temperature change, elastocaloric effect.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, las necesidades energéticas de la sociedad han aumentado dependientemente de los avances alcanzados en ciencia y tecnología, esto ha conducido al desarrollo de nuevos materiales para cubrir de una manera eficiente los requerimientos. Los materiales inteligentes son ejemplo de ello. Se conocen como materiales inteligentes porque poseen la capacidad de modificar sus propiedades, ya sean físicas o químicas, al ser sometidos a un estímulo externo. El fenómeno ocurre cuando en las condiciones apropiadas de temperatura, presión, etc., el material se expone a un estímulo, como radiación, campo magnético, eléctrico o mecánico. La clasificación más común de los materiales inteligentes se da en función de sus propiedades de (i) memoria de forma, (ii) electro y/o magnetoactividad y (iii) cromo y/o fotoactividad,

Existe una variedad de polímeros y aleaciones metálicas que presentan memoria de forma. Las aleaciones que exhiben el efecto de memoria de forma es debido a una transformación martensítica. También se sabe que la aplicación de un esfuerzo mecánico modifica el intervalo de temperatura donde ocurre la transformación martensítica, pudiendo inducir la transformación mediante esfuerzo. Asimismo, hay algunas aleaciones que presentan transformación martensítica y además son ferromagnéticas. En el sistema Ni-Mn-Ga encontramos aleaciones ferromagnéticas tipo Heusler que típicamente muestran una fuerte respuesta al esfuerzo aplicado pero están limitadas por su fragilidad a diferencia de las aleaciones del sistema Ni-Fe-Ga.

Por otro lado, un factor que ha mostrado ser relevante en la respuesta de estos materiales es el crecimiento cristalino, relacionado con el método de obtención.

Entonces, se estudiará el efecto elastocalórico de una aleación con textura cristalina inducida, del sistema Ni-Fe-Ga-Mn consolidada por sinterización de chispa de plasma. Además, los resultados serán comparados con los presentados en muestras obtenidas por otro método de síntesis.

CAPÍTULO 1.

ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO

1.1. Transformación martensítica

En los materiales pueden ocurrir diferentes transformaciones de fase, las cuales están clasificadas como [1]:

- a) Difusión simple: no hay cambio en la composición ni en el número de fases presentes, por ejemplo crecimiento de grano.
- b) Difusivas: en las cuales se presenta una alteración en la composición de las fases, el número de fases y su distribución.
- c) Displacivas: en este tipo de transformación no hay difusión y se forma una fase metaestable. En este caso, sólo se producen pequeños desplazamientos atómicos con una longitud menor que el parámetro de red. Dando lugar a una estructura cristalina diferente pero sin cambiar la naturaleza química de la matriz.

La transformación martensítica (MT) se encuentra dentro de ese tercer grupo de transformaciones sin difusión y se define por las siguientes propiedades [2]:

Primero, es una transformación displaciva, por tanto, no existe difusión atómica y esto implica que la composición química se mantiene sin cambio. Los átomos se desplazan distancias correspondientes a una fracción del parámetro de red y el movimiento es realizado de forma coordinada.

Segundo, es una transformación de primer orden, es decir, se presenta una discontinuidad en las cantidades físicas relacionadas con las primeras derivadas de los potenciales termodinámicos. Específicamente en la MT se tiene una discontinuidad en el volumen $(dG/dP)_T$ y la deformación $(dU/dS)_{T,S}$. Esto se debe a que hay una interface entre las fases madre e hija. Además, se presenta una entalpia de transformación en la que hay una liberación de calor cuando la austenita se transforma en martensita y

absorbe calor en la transformación inversa. Presentan también una histéresis de transformación, esto es, que las temperaturas de transformación no coinciden en ambos sentidos de la transición [3].

Tercero, la transformación martensítica presenta una deformación homogénea de la red donde la fase madre experimenta una deformación cortante. Para que una deformación sea homogénea las componentes de los desplazamientos de cada punto del cuerpo deformado son función lineal de las coordenadas de dicho punto [4]. En la figura 1 se muestran los dos casos de deformación homogénea de red.

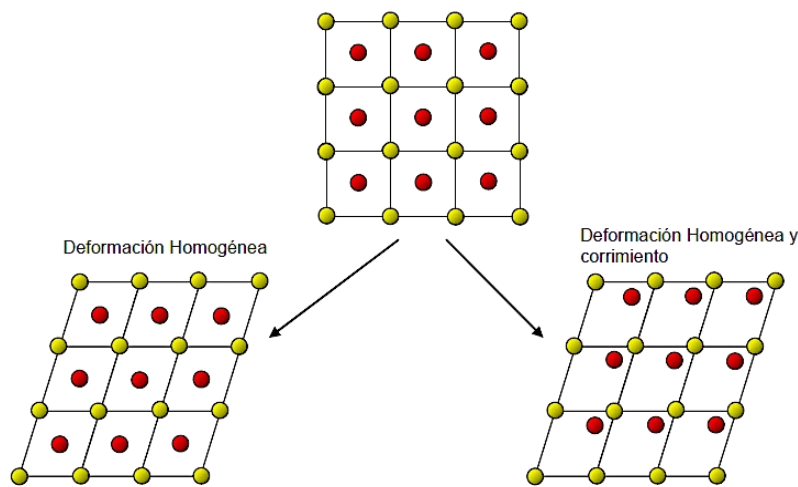


Figura 1. Casos de deformación de red.[4]

En 1979 Cohen, Olson y Clapp dieron una definición formal para la transformación martensítica donde la presentaban como una subcategoría de una amplia gama de cambios displacivos: “es una transformación sin difusión, dominada por corte y que presenta una deformación de la red formándose por nucleación y crecimiento” [5].

Originalmente el término de martensita se utilizó en los aceros. A finales del siglo antepasado Adolf Martens, metalurgista alemán, estudió la fase producida por el templeado de la fase austenita, y posteriormente, se designó así en honor a sus estudios. Actualmente, se utiliza en otros sistemas de aleaciones en donde un templeado produce una estructura cristalina diferente a la fase de alta temperatura. La

transformación martensítica se produce entre una fase de alta temperatura, llamada austenita, y una de baja temperatura llamada martensita.

La transformación martensítica es una transformación en estado sólido por desplazamiento. La transformación de fase por desplazamiento no requiere grandes movimientos de los átomos, en este caso las distancias entre átomos se modifican sin cambiar la composición, esta transformación de fase es independiente del tiempo y el movimiento entre las interfaces es muy rápido [6].

En resumen, la transformación martensítica inducida por temperatura se caracteriza por la nucleación de martensita seguida del crecimiento de las variantes al descender la temperatura. La fracción de volumen de martensita aumenta conforme se reduce la temperatura, esta fracción de volumen es independiente del tiempo y hereda la composición y el ordenamiento atómico de la fase madre, esto debido a que es un proceso sin difusión atómica. En la figura 2 se presenta un esquema de la transición de fase austenita hacia martensita. Cada capa de átomos se desplaza una pequeña distancia a medida que la interfaz avanza, el resultado final es una estructura nueva (martensita).

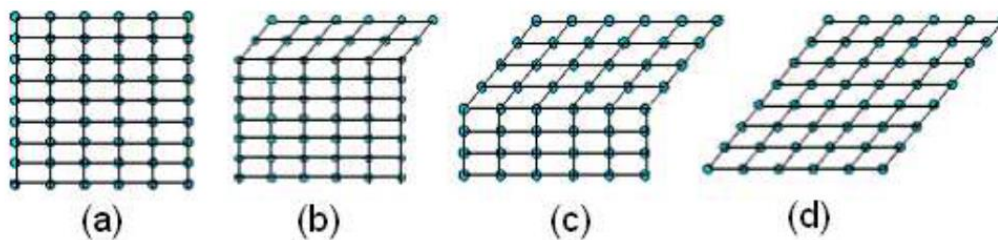


Figura 2. Transición de austenita (a), con puntos intermedios (b) y (c), hasta martensita (d).[7]

La distorsión de la red cristalina causada por el desplazamiento de los átomos durante la transición de austenita a martensita se puede esquematizar de forma sencilla en la imagen que se muestra a continuación (figura 3).

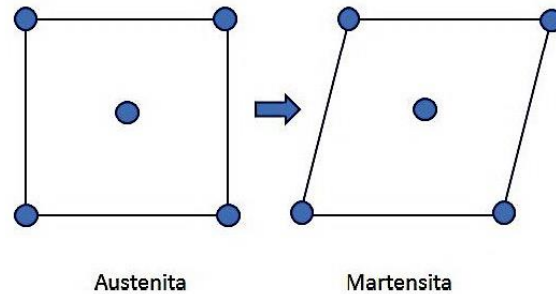


Figura 3. Deformación homogénea de la red durante la TM.[8]

1.1.1. Maclado en la transformación martensítica

La transformación martensítica ocurre por el mecanismo de maclado. El maclaje es un movimiento de planos de átomos en la red, paralelo a un plano específico de maclaje, de manera que la red se divide en dos partes simétricas diferentemente orientadas. La cantidad de movimiento de cada plano de átomos en la región maclada es proporcional a su distancia del plano de maclaje, de manera que se forma una imagen especular a través del plano de maclaje. Las maclas se forman como resultado del esfuerzo cortante aplicado en dirección paralela al plano de maclaje y que queda en la dirección de maclaje. La componente del esfuerzo axial, normal al plano de maclaje, no tiene importancia en la formación de la macla. Al contrario que el deslizamiento, el esfuerzo cortante requerido para poder formarse una macla no es invariante (ya que depende del sistema de deslizamiento) respecto al plano de maclado, sino que pueden requerirse distintos valores en un campo bastante amplio.

La transformación martensítica produce la formación de maclas debido a la deformación homogénea, manteniendo la coherencia entre la martensita y la austenita, lo que da lugar a los desplazamientos en la superficie quedando un plano invariante generado por un esfuerzo de corte paralelo al plano (figura 4) [2], [9].

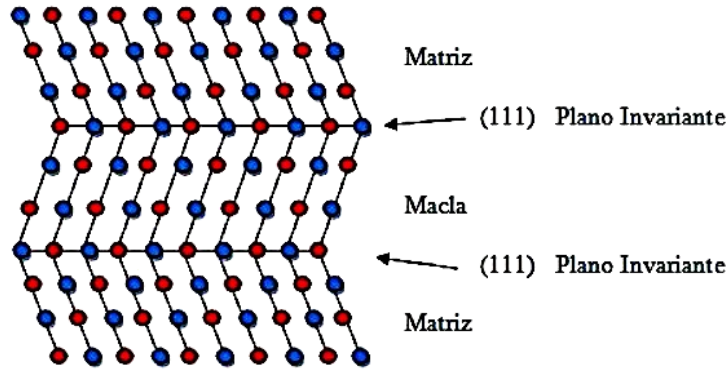


Figura 4. Mecanismo de maclado en la transformación martensítica.[9]

1.1.2. Temperaturas características de la transformación martensítica

Ya se ha mencionado que la transformación martensítica tiene lugar entre una fase madre o austenita de alta temperatura y otra de baja temperatura definida como martensita. Las dos fases presentan propiedades distintas. En sí, no hay una sola temperatura de transformación, sino que existe un intervalo de temperaturas de transición características de la transformación martensítica.

El cambio entre una fase y otra se puede identificar con las temperaturas que se muestran en la figura 5. Donde, por sus siglas en inglés, M_s y M_f corresponden a las temperaturas de inicio y fin de la transición de fase martensítica. Mientras que A_s y A_f pertenecen al inicio y fin de la transformación martensítica inversa. Las temperaturas de transformación pueden caracterizarse usando calorimetría diferencial de barrido (DSC). Con esta técnica se obtiene una curva del flujo de calor contra la temperatura, en este caso, los cambios de fase del material se detectan por la liberación o absorción de calor (figura 5a). Durante el proceso de enfriamiento queda definida la transformación martensítica entre M_s y M_f , donde se aprecia que hay un aumento de la fracción transformada en la aleación conforme disminuye la temperatura. Durante el calentamiento, cuando la temperatura alcanza A_s comienza a aparecer la fase austenita en una pequeña proporción y gradualmente la fracción transformada va creciendo hasta que al llegar a A_f se tiene una fracción de austenita cercana a la unidad. Por convención, el inicio de la transformación martensítica y austenítica se marcan al 5%

de la fracción transformada y el final corresponde al 95% de fase transformada (figura 5).

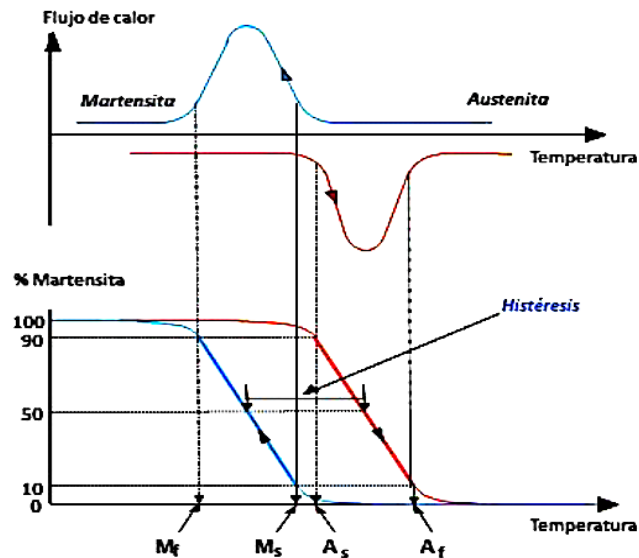


Figura 5. Temperaturas características de la Transformación Martensítica. a) Calorimetría diferencial de barrido y b) Porcentaje de fase transformada.[8]

Es importante señalar que las temperaturas características de la transformación martensítica varían con la composición y se pueden modificar sometiendo la muestra a tratamientos térmicos, mecánicos o termomecánicos [10].

1.1.3. Arreglo geométrico de la transformación martensítica

El cambio de estructura cristalina originado por la deformación cortante a lo largo de un plano invariante da origen a la MT. La fase martensítica se manifiesta en forma de plaquetas dentro de la matriz austenítica y se presenta distribuida en forma aleatoria con orientaciones definidas. Estas variantes de martensita poseen la misma estructura cristalina pero difieren en la orientación de los planos [8]. Durante la transformación se presenta el fenómeno de autoacomodamiento donde hay una compensación entre las variantes formadas y la deformación, esto da lugar a que no se tenga un cambio de volumen de forma macroscópica (figura 6).

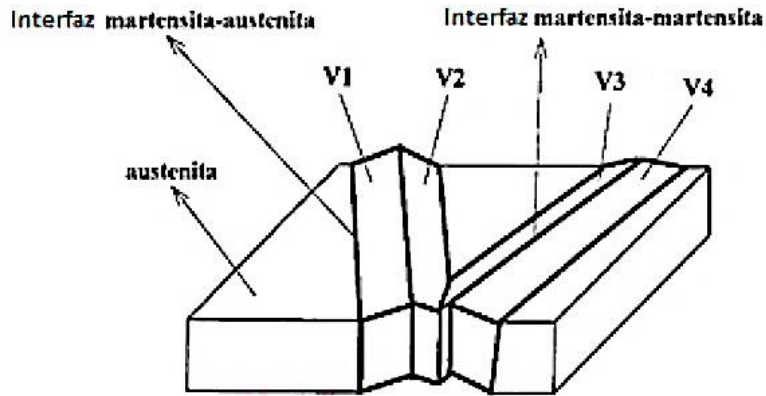


Figura 6. Representación de la formación de variantes de martensita.[4]

El cristal de martensita formado se desplaza parcialmente por encima y por debajo de la superficie de la austenita debido al corte. De esta forma la superficie original de la fase madre está rotada o inclinada en una nueva orientación debida a la transformación por corte (figura 7). La inclinación de la superficie es una característica importante de las transformaciones de tipo de corte o martensíticas. La transferencia átomo por átomo a través de las interfaces en las transformaciones controladas por difusión no produce inclinación sino que tienden a producir que la superficie de la fase producto sea paralela la superficie de la fase madre.

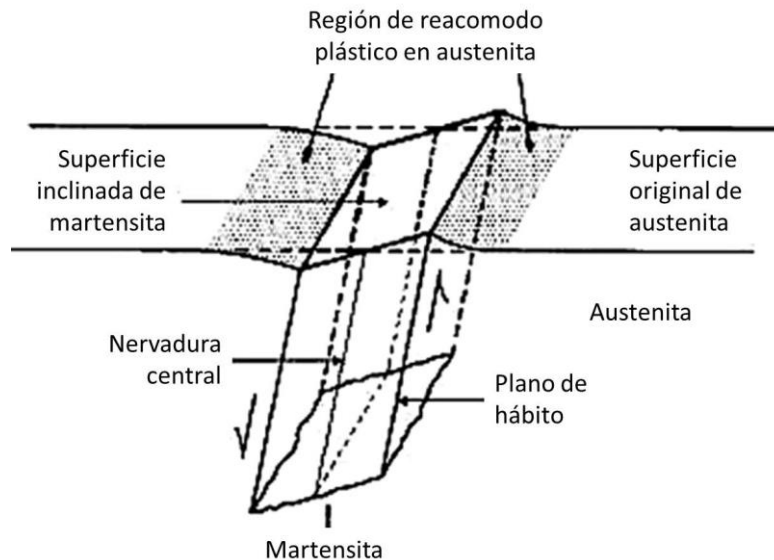


Figura 7. Esquema de la formación de una placa de martensita. Adaptado de [11].

La formación de un cristal de martensita está acompañada por una deformación homogénea de red de la austenita. Eventualmente, la compresión de la fase madre limita el ancho de la placa de martensita y una transformación posterior puede proceder sólo por la nucleación de nuevas placas [9]. Si la austenita no puede acomodar los cambios de forma producidos por la transformación martensítica, podría ocurrir la separación o fisuración de la interfase martensita/fase madre. Afortunadamente, la austenita en los aceros tiene suficiente ductilidad para acompañar la formación de la martensita. Sin embargo, en muchos sistemas cerámicos la fase madre no puede acomodar los cambios de forma y las transformaciones displacivas deben evitarse.

1.1.4. Generalidades termodinámicas de la transformación martensítica

Retomando que la transformación martensítica es displaciva y por tanto, no hay difusión atómica ni cambios en la composición química, entonces desde el punto de vista termodinámico se puede tratar a la transformación como si fuera una transformación de un solo componente. En la figura 8 se presenta de manera esquemática la energía libre de Gibbs en función de la temperatura de las fases austenita y martensita. Se aprecia que la fase austenita es más estable termodinámicamente cuando se tienen temperaturas por encima de la temperatura de equilibrio (T_0), mientras que a temperaturas inferiores a la T_0 la fase más estable es la martensita. Cuando se lleva la aleación hasta una temperatura por debajo de T_0 es necesario un sobreenfriamiento para que haya una fuerza motriz suficiente ΔG_{A-M} para generar las interfaces martensita-austenita, de manera que aparece la M_s y comience la transformación martensítica. De igual forma, para el proceso inverso se necesita un sobrecalentamiento que sea la fuerza motriz de la transformación ΔG_{M-A} para que se recupere la fase austenita donde la transformación comienza en A_s . Estos cambios de energía libre pueden ser derivados directamente de datos medidos experimentalmente.

La nucleación de la martensita es la barrera energética que hace necesario el sobreenfriamiento. Aquí se involucran tres procesos: la nucleación de la martensita, el

crecimiento de sus variantes y la deformación elástica o plástica que se genera por la martensita dentro de la austenita [12].

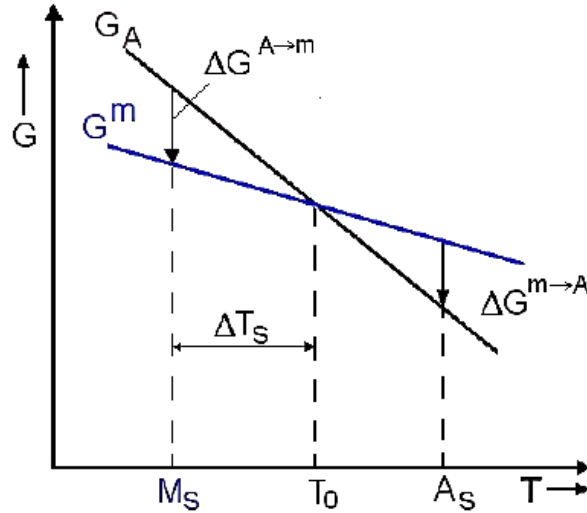


Figura 8. Curva $G(T)$ para las fases martensita y austenita.[8]

Una manera de calcular el cambio de entropía en la transformación de la martensita es de manera indirecta como se muestra a continuación:

$$\Delta G^{A-M} = G^M - G^A = \Delta H^{A-M} - T \Delta S^{A-M} \quad (1.1)$$

donde ΔH^{A-M} es la entalpia y ΔS^{A-M} la entropía de transformación. Ahora, si $\Delta G^{A-M} = 0$ obtenemos: $\Delta H^{A-M} = T \Delta S^{A-M}$ para la temperatura de equilibrio T_0 . Así, ΔH^{A-M} puede ser medida mediante calorimetría y T_0 se obtiene aproximadamente de la relación:

$$T_0 \approx \frac{(A_s + M_s)}{2} \approx \frac{(A_f + M_f)}{2} \approx \frac{(A_{50} + M_{50})}{2} \quad (1.2)$$

De esta forma, es posible calcular el cambio de entropía indirectamente:

$$T \Delta S^{A-M} = \Delta H^{A-M} / T_0. \quad (1.3)$$

1.1.5. Histéresis de la transformación martensítica

El ancho del ciclo de histéresis es consecuencia de vencer la barrera energética necesaria para iniciar la transformación. Partiendo de esta definición las transformaciones martensíticas se pueden clasificar en termoelásticas y en no termoelásticas (figura 9).

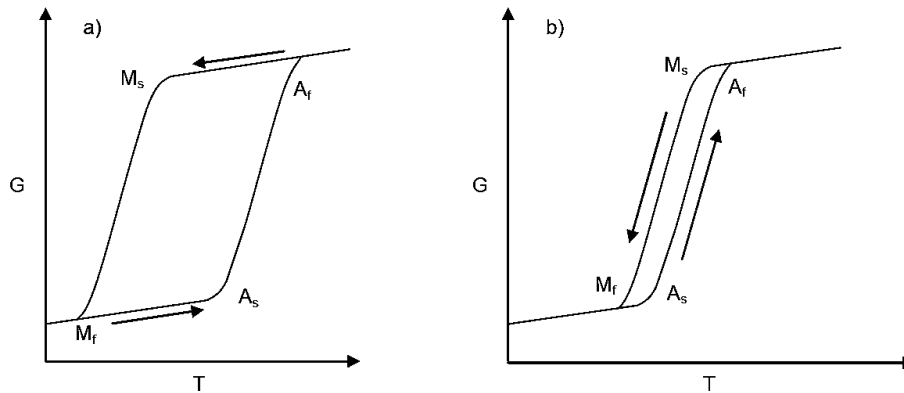


Figura 9. Tipos de transformación. a) No termoelástica y b) Termoelástica. [8]

Una transformación martensítica termoelástica se caracteriza por presentar un ciclo pequeño de histéresis (típicamente menor a 30 K) debido a los diferentes efectos displacivos que actúan durante la transformación. Por otro lado, una transformación martensítica no termoelástica contiene una barrera energética grande relacionada principalmente con el importante cambio de volumen que ocurre entre fases [4].

1.2. Aleaciones Heusler

En 1903 A. Heusler reportó que la adición de elementos sp (Al, In, Sn, Sb o Bi) en la aleación Cu-Mn resultaba en la obtención de un material ferromagnético aun cuando no se tuvieran elementos ferromagnéticos. Esto fue el descubrimiento de las aleaciones Heusler [13]. Posteriormente, en 1929, mediciones de rayos-X hechas por Potter en la aleación Cu-Mn-Al revelaron que todos los componentes de ese sistema presentaban un orden químico FCC [14].

Las aleaciones Heusler son compuestos intermetálicos ternarios con composición estequiométrica X_2YZ y estructura $L2_1$. Donde L indica el tipo de estructura (L=Alloys) y la estequiometría X_2YZ viene dada por un número y un subíndice, en este caso 2_1 . Esto se cumple si la aleación está ordenada pero también puede tener la composición X_2YZ con estructura B2 o incluso donde ninguna especie tiene sitio preferencial, A2. El hecho de tener orden químico en la aleación implica que cada especie atómica ocupa sitios exclusivos dentro de la estructura cristalina. En la figura 10 se presenta la estructura tipo $L2_1$, ahí se muestran las subredes FCC en las que átomos de níquel ocupan las posiciones $(0,0,0)$, $(\frac{1}{2},0,0)$, $(0,\frac{1}{2},0)$, $(0,0,\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$, $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$, $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ y $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$. Los átomos de hierro ocupan las posiciones $(\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4})$ y los átomos de galio $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4})$, $(\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4})$.

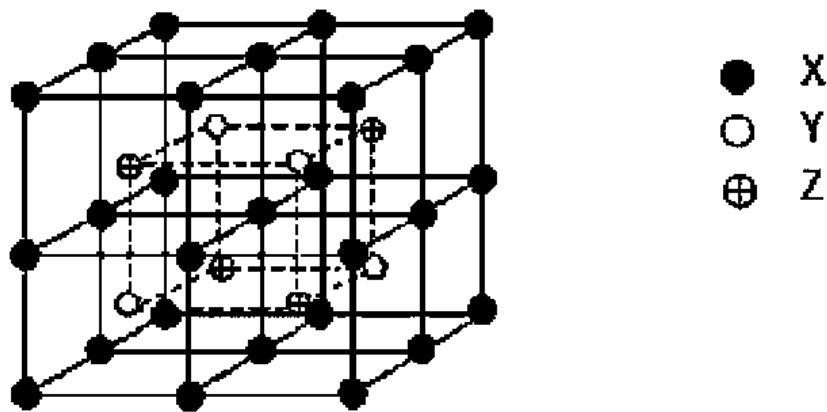


Figura 10. Estructura de una celda unitaria $L2_1$. [15]

Por otra parte, también es posible obtener una fase B2, donde B se refiere a que es un compuesto binario (para elementos puros es A1 (fcc), A2 (bcc), etc) con estequiometría 1:1 y el número 2 (es para denotar que es tipo CsCl, la B1 es otra estructura) es para diferenciar de estructuras binarias con estequiometría 2:1. En este caso en particular la estructura B2 (grupo espacial $Pm3m$) hace referencia a una de tipo cloruro de cesio (CsCl). En la figura 11 se puede apreciar la estructura tipo B2 para el sistema Ni-Fe-Ga, donde X=Ni y Y=Fe, Ga [16].

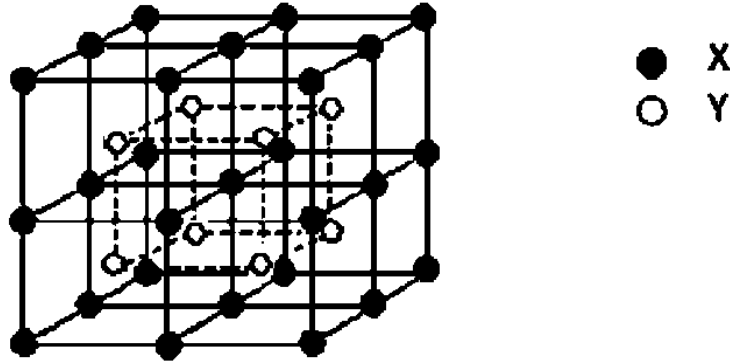


Figura 11. Estructura tipo B2 (CsCl).[15]

Algunos casos de aleaciones tipo Heusler, por ejemplo: Co-Ni-Ga, Ni-Fe-Ga, Ni-Mn-Ga, presentan transformación martensítica en composiciones específicas [17]–[23]. De ahí el interés de estudiar este tipo de materiales con características ferromagnéticas y memoria de forma, estas aleaciones han sido objeto de estudio debido a que son ricas en fenómenos físicos entre los que destacan los efectos magnetocalórico (MC) y elastocalórico (eC).

1.3. Sistema Ni-Fe-Ga

En lo que se refiere a aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma, las aleaciones del sistema Ni-Mn-Ga son las más estudiadas. Sin embargo, debido a que ese sistema presenta fragilidad, ha ido aumentando el número de estudios focalizados en el sistema Ni-Fe-Ga. Aunque la información de este último aun no es abundante, parece mostrar características prometedoras presentando aleaciones más resistentes. Un parámetro de interés en las aleaciones de estudio es que muestren temperaturas de transformación que hagan factible su aplicación a temperatura ambiente.

1.3.1. Características cristalográficas

El sistema Ni-Fe-Ga presenta diferentes estructuras cristalinas en la austenita y en la martensita. Se ha reportado por varios autores que durante el proceso de enfriamiento, las aleaciones del sistema Ni-Fe-Ga muestran transformación martensítica

termoelástica en temperaturas mayores a 230 K con histéresis térmica menor a 15 K ($A_f - M_s < 15$ K). La austenita manifiesta una estructura con orden químico dependiente del tratamiento térmico al que se someta la aleación. En un principio es posible obtener una estructura tipo B2 dependiendo la composición y posteriormente pasar a una estructura ordenada $L2_1$ (estos arreglos se muestran en las figuras 10 y 11). Resultados han mostrado que la temperatura de transición para obtener la fase B2 (CsCl) está alrededor de 1200 K dependiendo también del tiempo de difusión. Por otro lado el orden químico tipo ($L2_1$) se consigue a menor temperatura (~ 750 K) [10], [24]–[27].

Adicionalmente, la martensita presenta diferentes tipos de estructura cristalina: bct (tetragonal centrada) sin modulaciones, además de estructuras 10M y 14M (figura 12) que si tienen modulación [25], [28], [29].

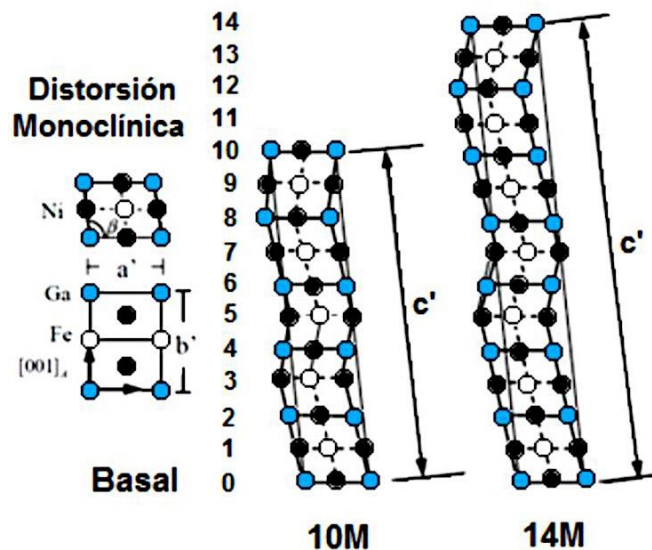


Figura 12. Representación de la modulación en estructuras de martensita. [30]

1.3.2. Diagramas de fase del sistema Ni-Fe-Ga

Los diagramas de fase para el sistema Ni-Fe-Ga se muestran en las figuras 13-15, se presentan para las isotermas a 850, 900 y 1000 °C [8].

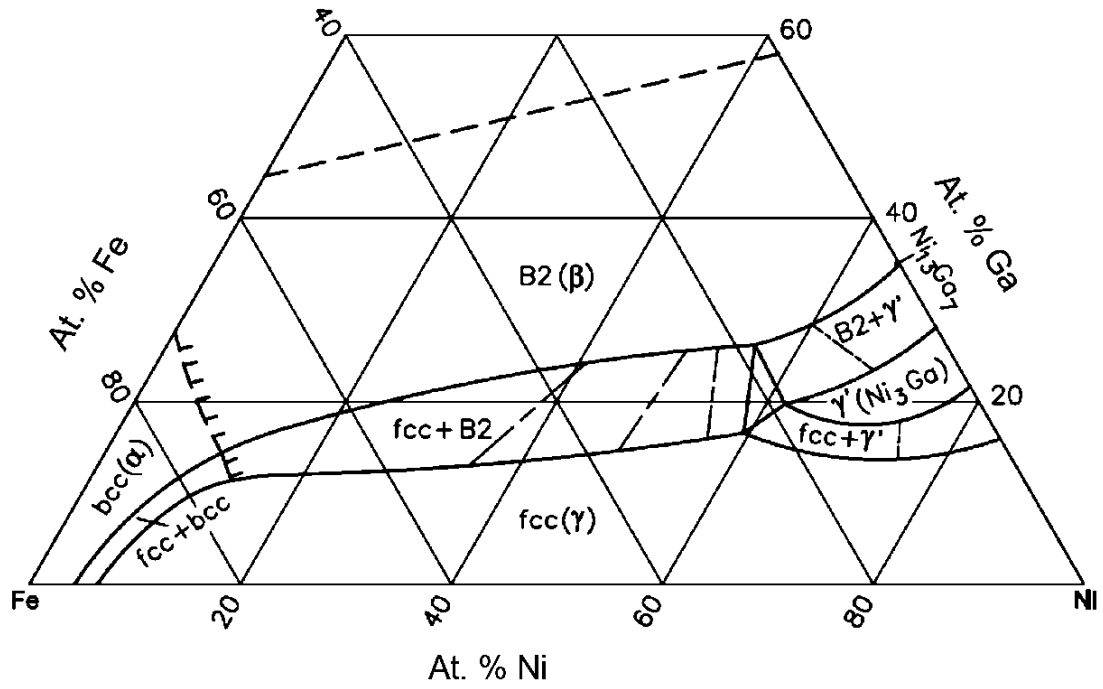


Figura 13. Isoterma a 850 °C del sistema Ni-Fe-Ga. [31]

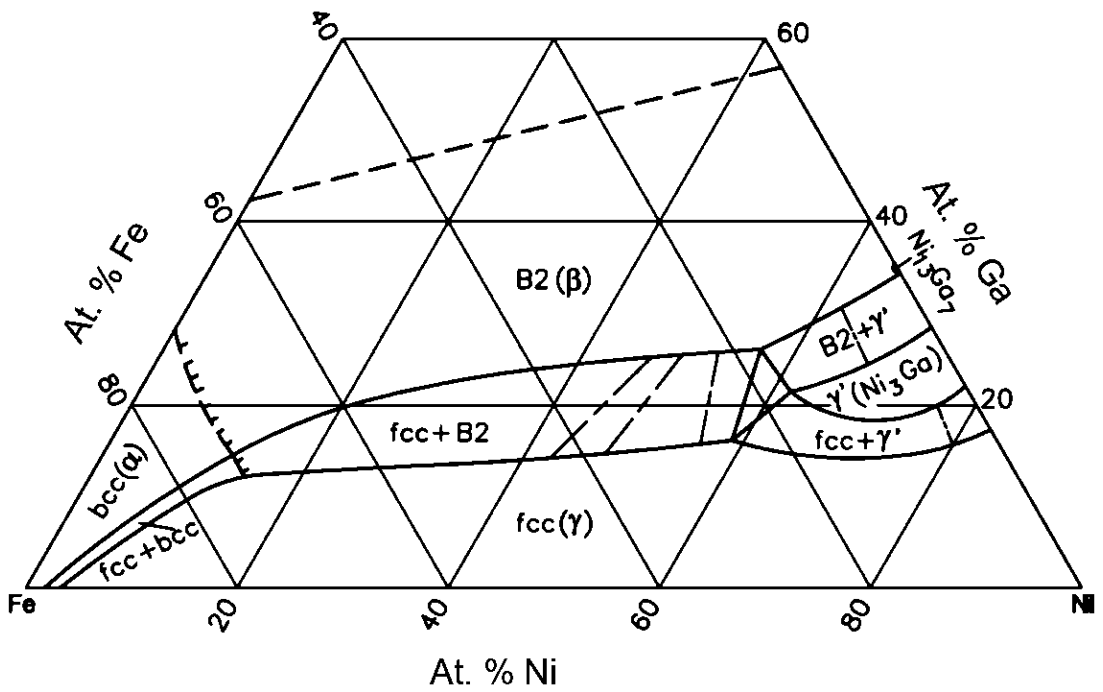


Figura 14. Isoterma a 900 °C del sistema Ni-Fe-Ga. [31]

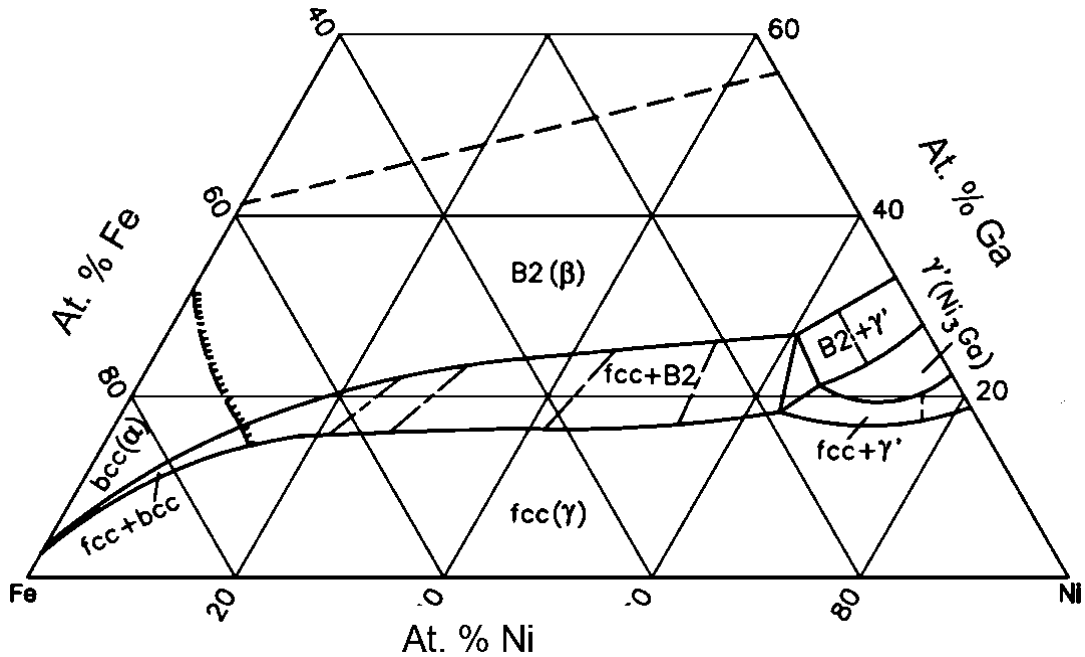


Figura 15. Isoterma a 1000 °C del sistema Ni-Fe-Ga. [31]

1.4. Métodos de síntesis

Existe una gran cantidad de métodos de síntesis para aleaciones metálicas, que involucran procesos químicos, físicos o fisicoquímicos. En esta sección se da una breve descripción acerca de los métodos de síntesis empleados para la fabricación de las aleaciones de este estudio.

1.4.1. Fusión en horno de arco eléctrico

El calentamiento de materiales por arco eléctrico se realiza básicamente por el paso de la corriente eléctrica entre dos electrodos uno de los cuales puede ser la propia muestra [32]. Los campos principales de aplicación del calentamiento por arco son:

- La soldadura
- Los hornos de fusión de metales
- Los hornos de reducción de minerales

Básicamente existen tres tipos de horno de arco eléctrico, los cuales se esquematizan posteriormente en la figura 16:

- a) De arco radiante.
- b) De fusión en corriente alterna (b1) y en corriente continua (b2).
- c) De reducción de minerales.

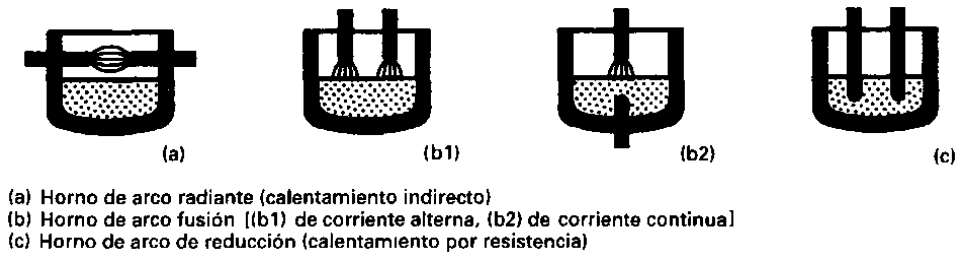


Figura 16. Tipos de hornos de arco. [32]

En el laboratorio se emplea un horno de fusión por arco eléctrico en corriente continua para la fabricación de las aleaciones metálicas en pequeña escala.

1.4.1.1. Principios de funcionamiento

Los hornos de arco se basan en la transformación de la energía eléctrica en calor aplicado a la carga (muestra), lo que provoca su elevación de temperatura [32]. La energía eléctrica procede de una red de corriente alterna en alta tensión y llega al horno, propiamente dicho, a través de un circuito eléctrico que consta básicamente de:

- 1) Una línea de entrada en alta tensión.
- 2) Un transformador principal, que reduce la tensión de entrada a la requerida en el horno.
- 3) Un circuito eléctrico, a continuación del secundario del transformador, que termina en los electrodos.

En los hornos de corriente continua se dispone un electrodo, que hace de cátodo, encima del material, en cuya parte inferior se sitúa el ánodo. El arco salta entre el

cátodo y el material pasando la corriente eléctrica hasta el ánodo que está en contacto con la muestra. Desde éste se cierra el circuito mediante cables hasta el equipo rectificador, colocado a continuación del transformador principal.

Por otra parte, el circuito eléctrico completo comprende resistencias, inductores y condensadores que determinan los parámetros de funcionamiento de la instalación. Dichos parámetros son, entre otros:

- 1) La tensión e intensidad de la corriente.
- 2) Las potencias activas a la entrada y en el arco.
- 3) Los factores de potencia en diversos puntos.

1.4.1.2. Características del arco eléctrico

El plasma es un gas ionizado conformado por electrones, iones y partículas neutras, pero eléctricamente neutro, el cual exhibe un comportamiento colectivo. La palabra plasma fue introducida por primera vez por I. Langmuir y L. Tonks en 1928 para describir un gas ionizado de una descarga eléctrica.

Se puede considerar el arco eléctrico como la manifestación del paso continuo de una corriente eléctrica de alta intensidad entre dos electrodos en un medio gaseoso ionizado. Se precisa un conductor eléctrico para el establecimiento del arco, que se realiza por el paso de una corriente eléctrica, suficientemente elevada, entre los dos electrodos puestos en contacto y sometidos a potenciales eléctricos diferentes. El cátodo, calentado por el paso de corriente, emite electrones que se desplazan hacia el ánodo bajo el efecto del campo eléctrico que se crea entre los electrodos.

Al colisionar con las moléculas del gas inerte le ceden su energía aumentando la temperatura de las mismas. Cuando se alcanza la energía térmica suficiente, las moléculas de gas se ionizan haciéndose conductoras y aseguran el paso de la corriente eléctrica aunque los electrodos estén separados. Los iones positivos producidos en la columna de plasma son acelerados hacia el cátodo, donde ceden su

energía por colisión aumentando la temperatura del mismo, dando lugar a una mayor emisión de electrones, permitiendo la continuidad de la emisión termoelectrónica.

Por la repulsión electromagnética que se produce en las corrientes paralelas entre cátodo y ánodo, el arco toma la forma de tonel o barrica. Realmente se origina en una pequeña parte del cátodo, denominada “mancha catódica” y termina en una pequeña parte de ánodo, llamada “mancha anódica”. La densidad de corriente es mayor en las proximidades del ánodo y cátodo que en la parte central del arco, como consecuencia de la repulsión antes citada, que hace mayor la sección de paso.

El canal del arco entre dos electrodos se caracteriza por tres regiones importantes:

- 1) La zona catódica, donde se produce una caída de tensión, que incluye la mancha catódica.
- 2) La columna de arco en forma de tonel con una caída de tensión progresiva.
- 3) La zona anódica, que incluye la mancha anódica, donde se produce la caída de tensión anódica.

1.4.2. Solidificación rápida

La solidificación es un proceso de manufactura empleado para la obtención de materiales metálicos. Las propiedades que se obtienen dependen de la manera en que se haya realizado la solidificación, el tipo de molde empleado, las temperaturas inicial y final y la velocidad de enfriamiento [33]. Casi todas las propiedades cambian en el momento que un sólido cristaliza y la temperatura a la cual ocurre la transformación es muy variable. La energía necesaria para separar los átomos en un proceso de fusión se denomina calor latente y tienen un intervalo de variación de 2,000-20,000 J/mol.

Durante la solidificación ocurren dos procesos, la nucleación y el crecimiento. La nucleación es el proceso mediante el cual se forman aglomerados de metal sólido dentro del metal fundido, cuyo tamaño es estable. A partir de ese tamaño el crecimiento de los núcleos es estable y terminará este fenómeno hasta que todo el metal esté en

estado sólido. En el caso de un enfriamiento muy rápido no se da tiempo suficiente al crecimiento por nucleación. Es decir que en principio esta solidificación rápida podría generar un material amorfo (sin estructura cristalina). Si la rapidez de enfriamiento no es demasiado alta, lo que puede ocurrir es que se obtiene una microestructura de tamaño de grano fino, y con una fase que esencialmente es estable a altas temperaturas.

1.4.2.1. *Melt spinning*

Uno de los métodos más comúnmente utilizado en los procesos de solidificación rápida es el melt spinning, empleado para la producción de cintas metálicas delgadas. En la figura 17 se muestra un esquema simplificado del arreglo interno de los componentes del equipo de melt spinning. La fusión del material se logra mediante inducción.

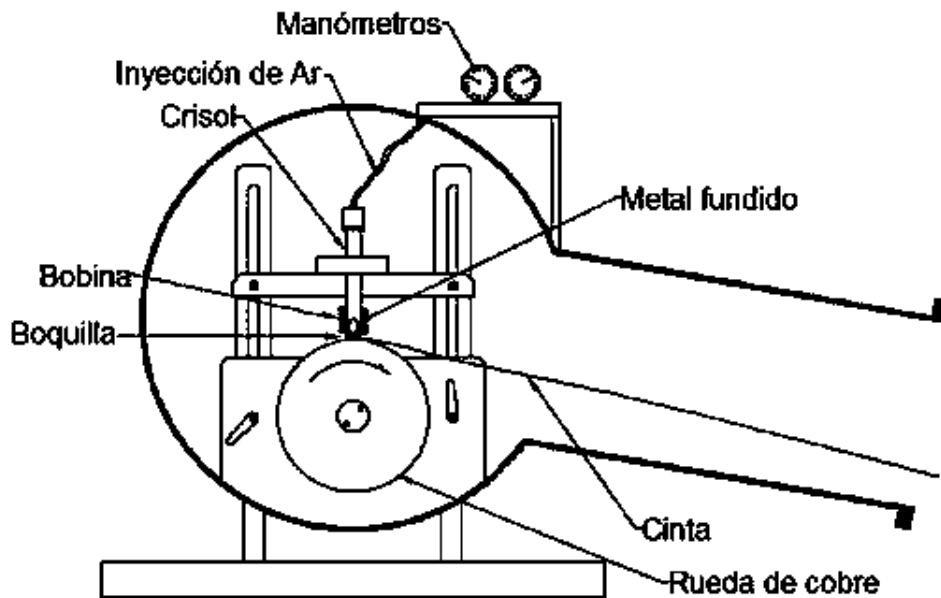


Figura 17. Esquema de un equipo de melt spinning. [34]

Estudios recientes demuestran que éste es un proceso complejo desde el punto de vista de dinámica de fluidos, y que además variando la masa de la aleación fundida se modifican los resultados [35]. La preparación es compleja, ya que depende de un gran número de factores, incluyendo la composición del material y sus propiedades, temperatura y presión, así como de factores geométricos, velocidad de la rueda,

calidad de la superficie de la rueda y la presencia de una fase gaseosa sobre el metal fundido. La fabricación de cintas a través de melt spinning utilizando nuevos materiales por lo general requiere de una importante inversión de tiempo para encontrar las condiciones de funcionamiento adecuadas para producir cintas con las propiedades buscadas. Sin embargo, se ha mostrado que esta técnica tiene la posibilidad de producir cintas uniformes y largas facilitando algunas mediciones físicas o mecánicas [36].

1.4.3. Sinterizado por descarga de plasma

El sinterizado es un proceso mediante el cual se fabrican objetos a partir de polvos. El material se calienta en un horno (o mufla) por debajo de su temperatura de fusión para promover la unión de las partículas por difusión atómica. Esto permite que cada partícula individual de polvo se adhiera una con otra formando un consolidado denso. El sinterizado por descarga de plasma (SPS, por sus siglas en inglés) es una técnica nueva que permite terminar el proceso de sinterizado en minutos, comparado con el sinterizado convencional que puede tomar varias horas. La aplicación simultánea de temperatura y presión hace posible una alta densificación a relativamente bajas temperaturas.

1.4.3.1. Configuración del sistema de SPS

El sistema del SPS consiste de una máquina que aplica presión vertical sobre émbolos que funcionan como electrodos y que están refrigerados con agua. Esto ocurre dentro de una cámara al vacío con la opción de usar alguna atmosfera inerte. También se tiene el generador de corriente y las unidades de medición necesarias. En la figura 18 se presenta la configuración básica del sistema SPS.

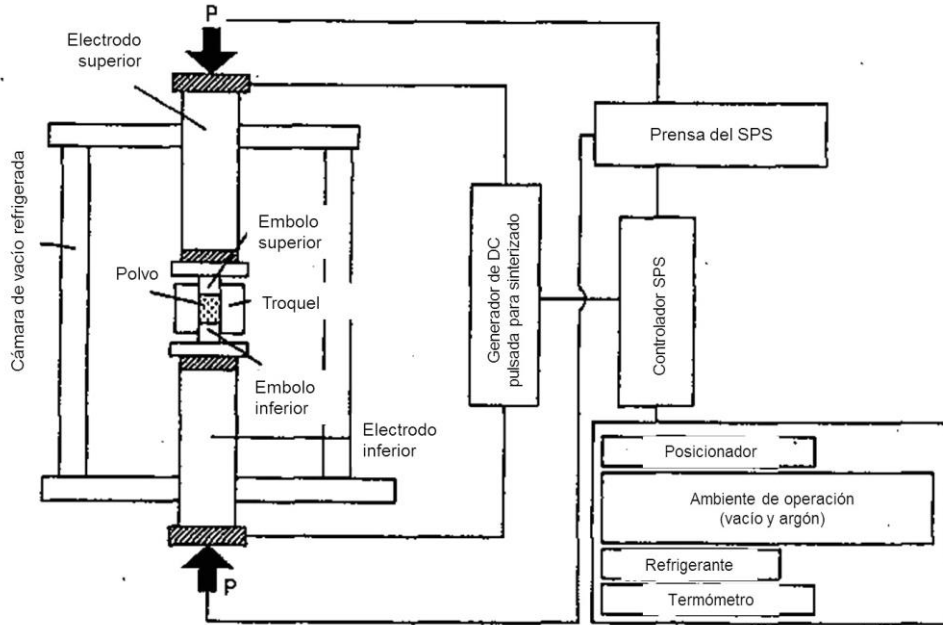


Figura 18. Configuración del sistema SPS. Adaptado de [37].

1.4.3.2. Funcionamiento del SPS

El sinterizado por SPS es un método de sinterizado con presión basado en un plasma o chispa de alta temperatura que se produce momentáneamente en las fronteras de las partículas de materiales pulverizados, iniciando el proceso con una descarga eléctrica energizante pulsada ON-OFF DC [37]. Los efectos de esta corriente se resumen en la figura 19.

El método ON-OFF DC genera la chispa de plasma, una presión por el impacto de la chispa y calentamiento Joule [38]. En el proceso del SPS, la superficie de las partículas del polvo es fácil de activar y se promueve la transferencia de material. La corriente pulsada fluye a través de las partículas de polvo dentro del dado (troquel) de sinterizado (figura 20).

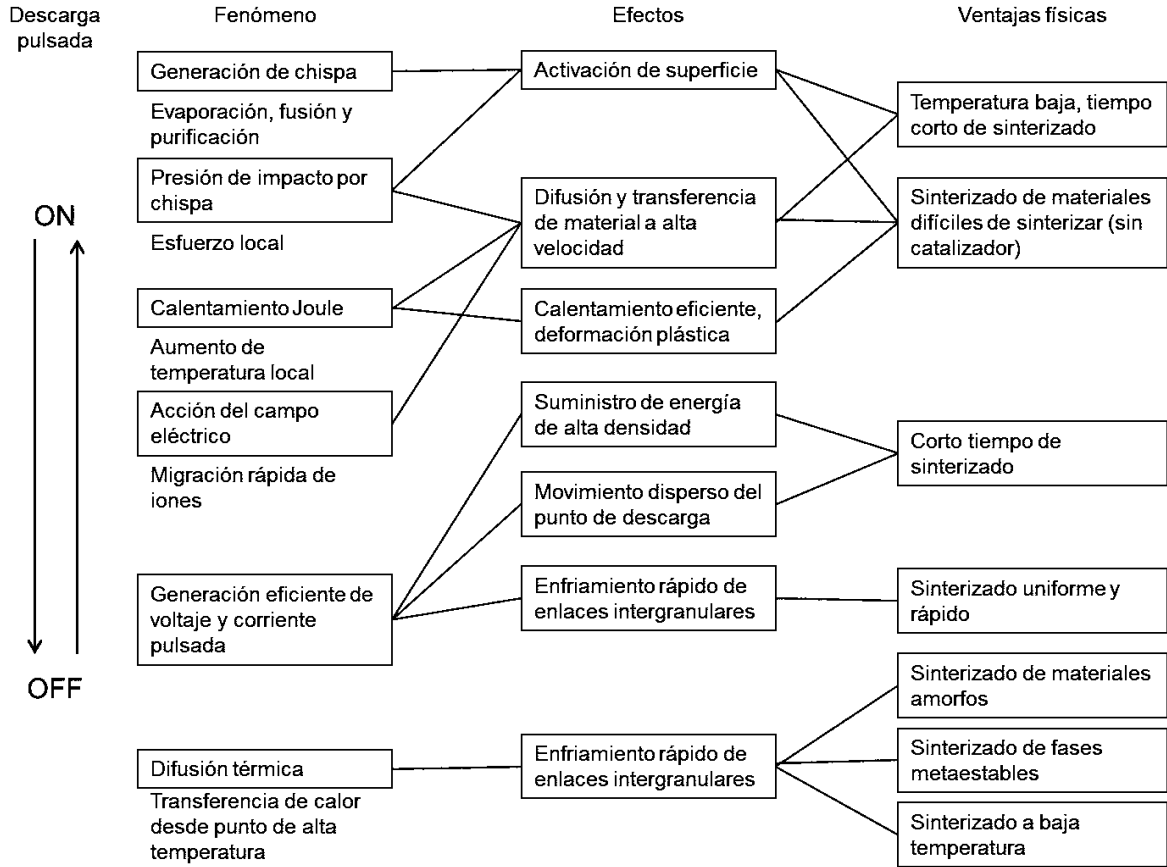


Figura 19. Efectos del pulso energizante ON-OFF DC. Adaptado de [37].

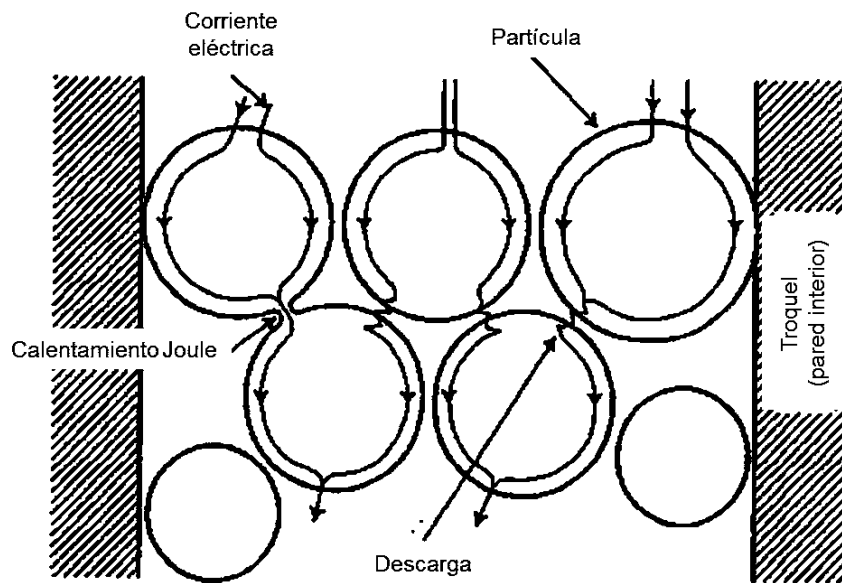


Figura 20. Flujo de la corriente pulsada a través de las partículas de polvo. Adaptado de [37]

1.4.3.3. SPS en aleaciones con memoria de forma

Existen pocos reportes acerca del uso del método de sinterizado SPS en aleaciones con memoria de forma. Sin embargo se han publicado estudios que muestran el efecto del tamaño de partícula de los polvos en relación a las temperaturas de transformación martensítica en aleaciones Ni-Fe-Ga. Aquí, la disminución del tamaño se asocia a una disminución en la temperatura de transformación [39].

Una de las ventajas del SPS es que se pueden fabricar consolidados densos nanoestructurados con propiedades interesantes. Por ejemplo, es posible obtener nanocompositos de TiN/Al₂O₃ con un tamaño de grano menor a 400 nm, lo cual mejora las propiedades mecánicas. [40]. En algunas aleaciones es posible mejorar la ductilidad aplicando el proceso de sinterizado por descarga de plasma sin tener gran pérdida en propiedades asociadas a la transformación martensítica [41].

1.4.3.4. Sumario

Las tres técnicas mencionadas anteriormente presentan diversas características, ventajas y desventajas que son relevantes a la hora de realizar la síntesis de las aleaciones, en este caso.

La fusión por horno de arco es una técnica relativamente sencilla que permite obtener muestras con crecimiento de grano en una dirección preferencial debido a que la nucleación se inicia a partir de la base fría del crisol de cobre. Una de las desventajas de este método es que se tienen pérdidas de material por sublimación, esto se atribuye a la forma en que se aplica la corriente dependiendo del usuario. Por otro lado, la síntesis por melt spinning es un tanto complicada debido al gran número de variables involucradas en el proceso. Sin embargo, es posible obtener cintas uniformes y con una composición cercana a la nominal. Finalmente, el SPS es un proceso relativamente nuevo y los reportes que se tienen a la fecha sólo hacen referencia al sinterizado de polvos. Esta técnica brinda la posibilidad de fabricar piezas densas a temperaturas

bajas y con posibles mejoras en el comportamiento mecánico, pero actualmente está un poco limitada la geometría de las piezas sinterizadas que son posibles de fabricar.

1.5. Efecto elastocalórico

El efecto elastocalórico (eC), también llamado piezocalórico, se define como el cambio isotérmico de entropía o cambio adiabático de temperatura cuando se aplica o se retira un esfuerzo. En este efecto, la elongación o desplazamiento generalizado es la variable conjugada del esfuerzo. El efecto elastocalórico, de forma similar a otros efectos calóricos, puede cuantificarse a través del cambio de entropía inducido empleando una relación de Maxwell [42]. En este caso una relación generalizada considera un sistema termodinámico descrito por las variables $\{X, Y, T\}$, donde X representa el desplazamiento generalizado, Y el correspondiente campo conjugado, y T la temperatura (X y Y tienen el mismo orden tensorial). Un cambio en el desplazamiento generalizado dará lugar a un efecto calórico. Si este cambio es inducido por un cambio isotérmico de su campo conjugado ΔY , considerando la ecuación de Maxwell generalizada $(\partial S / \partial Y)_T = (\partial X / \partial T)_Y$ se obtiene el cambio de entropía [43]:

$$\Delta S = \int_{\Delta Y} \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_Y dY \quad (1.4)$$

Si el campo es un esfuerzo uniaxial σ con la correspondiente elongación relativa en la dirección de la fuerza aplicada ε , el cambio isotérmico de entropía está dado por:

$$\Delta S(0 \rightarrow \sigma) = \int_0^\sigma \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\sigma d\sigma \quad (1.5)$$

Esa es la ecuación que determina el efecto elastocalórico. Usando la ecuación de Maxwell $(\partial S / \partial \varepsilon)_T = -(\partial \sigma / \partial T)_\varepsilon$, controlando la variable ε en lugar de σ , el cambio de entropía debido a una variación isoterma de la elongación de 0 a ε está dado por:

$$\Delta S(0 \rightarrow \varepsilon) = \int_0^\varepsilon \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_\varepsilon d\varepsilon \quad (1.6)$$

1.5.1. Efecto elastocalórico en aleaciones con memoria de forma

Las aleaciones con memoria de forma representan una alternativa para obtener valores altos de cambio de entropía mecanocalórica. Se pueden alcanzar valores de ΔS_{me} del

orden del cambio de entropía de transformación [44]. Gran parte de los reportes de este efecto se han realizado en aleaciones dúctiles como Ti-Ni [45], con resultados de $|\Delta T_{ad}| \sim 20-40$ K para $|\Delta\sigma|$ hasta 800 MPa y aleaciones base cobre [44]. El estudio del efecto elastocalórico en aleaciones tipo Heusler es relativamente nuevo, habiéndose estudiado en aleaciones mono y policristalinas de Ni-Mn-Ga-X (X= Fe y Co), Ni-Mn-Sn-Cu, Ni-Mn-In-Ga [22], [23], [44]–[50].

1.5.2. El eC y la textura

El efecto elastocalórico es una propiedad anisotrópica, es decir, varía dependiendo de la dirección en la que se aplique el estímulo externo (esfuerzo). En la literatura está reportado que para una aleación monocristalina del sistema Ni-Fe-Ga-Co, el cambio de temperatura adiabático (ΔT_{ad}) está fuertemente relacionado con la orientación del cristal [48]. El efecto elastocalórico se favorece al aplicar el esfuerzo paralelo a la dirección [001] mostrando valores de $\Delta T_{ad} \approx 10$ K, en contraste con la dirección [111] donde los valores caen a una tercera parte. En la figura 21 se muestran los resultados de la prueba reportada en donde se aplicó un esfuerzo de 300 MPa, se dejó termalizar y posteriormente se retiró la carga mientras se medía el cambio de temperatura adiabático.

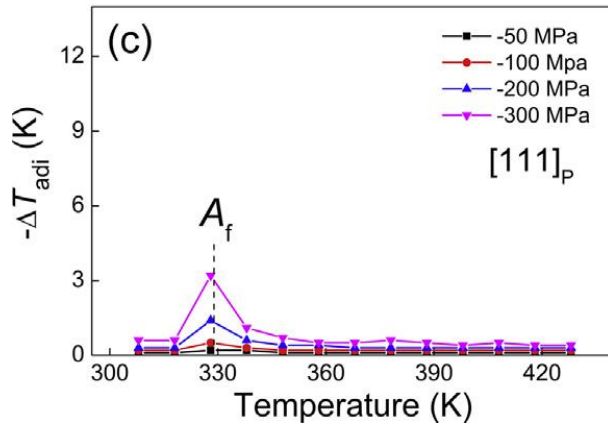
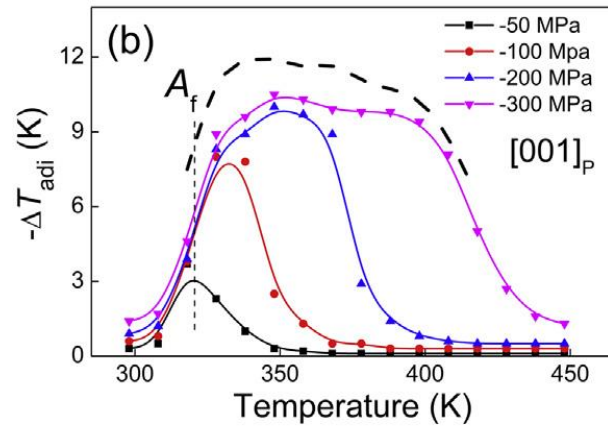
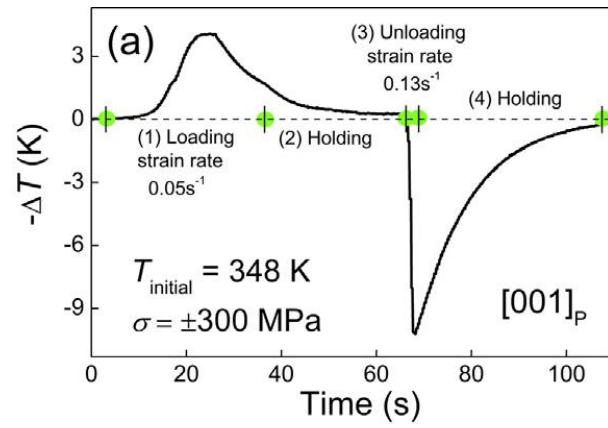


Figura 21. Resultados que muestran la dependencia del eC con la dirección de aplicación del esfuerzo. a) Aplicación y retiro del esfuerzo, b) ΔT_{ad} en la dirección $[001]_p$, c) ΔT_{ad} en la dirección $[111]_p$. [48]

HIPÓTESIS

Utilizar el sinterizado por descarga de plasma hará posible fabricar un espécimen con textura a partir de cintas de Ni-Fe-Ga-Mn texturizadas con transformación martensítica. Este sinterizado de cintas tendrá un efecto elastocalórico más alto que el correspondiente al polvo debido a que éste último es isotrópico.

OBJETIVOS

General

Comparar el efecto elastocalórico obtenido en un espécimen sinterizado por SPS a partir de cintas de la aleación Ni-Fe-Ga-Mn anisotrópico con el obtenido en un consolidado de polvos fabricado por SPS.

Específicos

- I. Determinar la presencia de textura en cintas de Ni-Fe-Ga-Mn obtenidas por melt-spining.
- II. Demostrar que la textura presente en las cintas se puede mantener consolidándolas por sinterizado por descarga de plasma.
- III. Determinar y comparar el cambio de temperatura adiabático de los consolidados de cintas y polvo.

CAPÍTULO 2.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Este trabajo de tesis es un estudio del efecto elastocalórico en una aleación anisotrópica del sistema Ni-Fe-Ga sinterizada por SPS a partir de cintas elaboradas mediante solidificación rápida (melt spinning). En este capítulo se describe la preparación de la aleación, las metodologías de síntesis y los parámetros utilizados en cada una de las técnicas de caracterización empleadas para el estudio. Finalmente se presenta el método de medición del efecto elastocalórico en las muestras.

2.1. Selección de la aleación

Previamente, se mencionó que el sistema Ni-Fe-Ga ya ha sido estudiado y que aunque no presenta los valores más altos respecto al efecto elastocalórico, es muy prometedor debido a que tiene propiedades mecánicas favorables.

Un aspecto importante a considerar en el desarrollo de una aleación del sistema Ni-Fe-Ga es la temperatura de transformación martensítica. Idealmente se busca que las temperaturas de transformación estén en el intervalo de temperatura ambiente, lo cual aumenta la posibilidad de encontrar una aplicación al material. Se eligió la aleación $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$ (porcentaje atómico), ya que tiene reportado que presenta transformación martensítica a 302 K y transformación austenítica a 313 K (figura 22) [51], y presenta una histéresis pequeña. Además en esa composición se presenta una mínima proporción de fase secundaria (γ) [31].

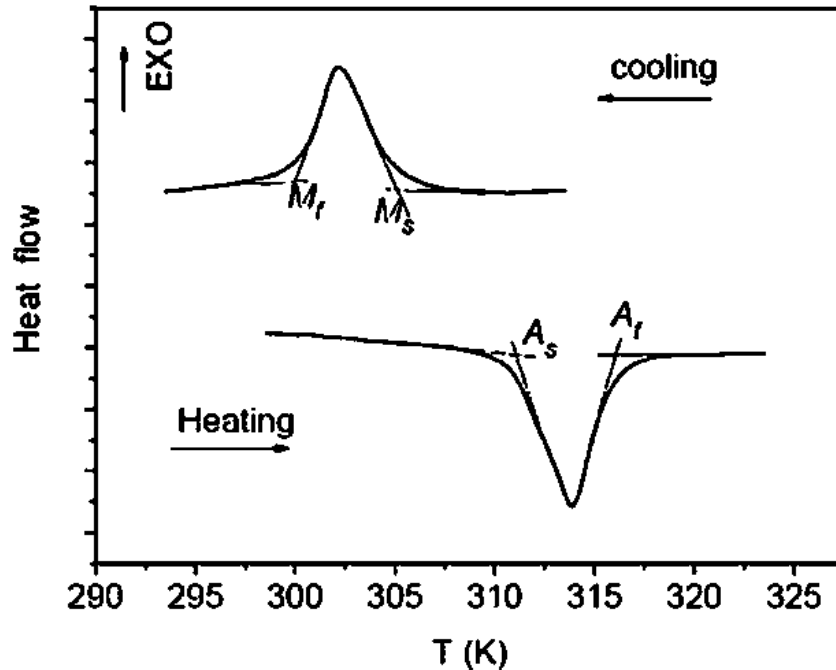


Figura 22. Resultado de calorimetría diferencial de barrido de la aleación Ni₅₅Fe₁₈Ga₂₇ [51]

2.1.1. Preparación de las aleaciones del sistema Ni-Fe-Ga-Mn

Si bien la aleación Ni₅₅Fe₁₈Ga₂₇ presenta características favorables para el desarrollo del trabajo, se optó por agregar manganeso y formar una aleación cuaternaria con el fin de desplazar la transformación martensítica entorno a la temperatura ambiente (290 K). Obteniendo así la transformación a una menor temperatura se hace posible la medición de cambio de temperatura adiabático con el equipo que se tiene en el laboratorio.

Las temperaturas de transformación martensítica están directamente relacionadas con la concentración de electrones de valencia por átomo (*e/a*) [19], [52]–[54]. Considerando esto, para disminuir la temperatura de transformación se debió agregar un elemento quitando algo del hierro, de manera que baje el valor del cociente *e/a*.

El elemento sustituyente, en este caso, fue el manganeso (Mn). Se elaboró una serie de aleaciones del sistema Ni-Fe-Ga-Mn variando la cantidad de manganeso hasta obtener una muestra con temperatura de transformación martensítica alrededor de los 270 K. Por otro lado, en la aleación Ni₅₅Fe₁₈Ga₂₇ se mantuvo constante la concentración atómica de níquel y galio, y se agregó 2.5, 5 y 7 % atómico de

manganeso. La variación entre las composiciones se muestra en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1. Composición de las aleaciones.

Muestra	Ni (%at)	Fe (%at)	Ga (%at)	Mn (%at)	e/a
B	55	15.5	27	2.5	7.73
D	55	13	27	5	7.70
mD-01	55	11	27	7	7.68

Se prepararon muestras de 4 gramos de cada una de las tres aleaciones, para ello, los elementos puros se pesaron en una balanza analítica Explorer Ohaius con una resolución de 0.0001 g. En la tabla 2 se enlistan las características de los elementos empleados para la síntesis.

Tabla 2. Características de la materia prima.

Elemento	Pureza (%)	Marca	Presentación
Níquel	>99.9	-	Trozos
Hierro	99.98	Sigma-Aldrich	Hojuelas
Galio	99.99	Sigma-Aldrich	Solidificado
Manganeso	>99.9	-	Hojuelas

2.1.2. Síntesis por fusión en horno de arco eléctrico

Las aleaciones se fabricaron mediante fusión en un horno de arco eléctrico (figura 23) con las características que se presentan en la tabla 3.



Figura 23. Horno de arco eléctrico utilizado.

Tabla 3. Características del horno de fundición.

Marca	MRF
Refrigerante	Agua a 11 °C
Corriente utilizada	120 A
Atmósfera	Argón
Electrodo	Tungsteno dopado con torio
Crisol	Cobre

Para fundir el material, se colocan los elementos en uno de los espacios del crisol (figura 24). También se pone una pequeña esfera de titanio y un electrodo fijo de tungsteno con torio en el centro del crisol.



A, B y C: Lugar para aleación
D: Lugar para Titanio
E: Filamento de Tungsteno dopado

Figura 24. Crisol de cobre.

Una vez que se acomodaron todos los componentes en el crisol, éste se inserta en la cámara por la parte inferior y se asegura con ayuda del sistema de vacío y tres tornillos de apoyo. Se genera vacío en la cámara hasta alcanzar una presión de -25 in Hg manteniéndolo por 5 min. En seguida se realizan tres purgas de la cámara introduciendo argón succionándolo con la bomba de vacío. Al final de este proceso, se mantiene una atmósfera interna de -13 in Hg. En este punto se inicia con la fundición de los materiales aplicando la corriente. Una vez que se unen los elementos se deja enfriar el sistema y luego se retira el crisol para girar la aleación. Enseguida, la aleación se coloca en un crisol totalmente plano y se refunde 2 veces más. El crisol se debe limpiar entre cada fundición para evitar la oxidación o contaminación de la aleación. De este proceso se obtiene un botón o perla.

2.1.3. Tratamiento térmico

El tratamiento térmico es necesario para obtener la fase que manifiesta la transformación martensítica. Para realizar el tratamiento térmico de las muestras, éstas fueron encapsuladas en una ampollita de cuarzo con una atmósfera de argón para evitar la oxidación al someterlas a alta temperatura. Se usó una mufla marca Thermolyne, modelo 48000. El tratamiento térmico se aplicó en dos etapas:

- 1) Tratamiento de homogeneización a 1000 °C durante 24 h y en seguida un templado en agua con hielo a 0 °C. con esto se obtiene la fase B2 de la aleación.
- 2) Tratamiento a 500 °C por 1 h, seguido de un templado con las mismas condiciones descritas en el punto anterior. Este segundo paso permite dar un ordenamiento químico pasando de B2 a L2₁ en la aleación.

2.1.4. Caracterización preliminar

Para determinar si las aleaciones propuestas presentaban transformación martensítica y a que temperatura lo hacían se realizó calorimetría diferencial de barrido (DSC) de cada una de las tres aleaciones. El sistema DSC mide la diferencia de flujo de calor entre la muestra y una referencia. En el proceso, ambos objetos son calentados y enfriados independientemente, la temperatura se mantiene siempre igual en las dos partes aplicando la potencia requerida para ello.



Figura 25. Equipo de calorimetría diferencial de barrido Q200- TA Instruments.

Se utilizó un calorímetro marca TA Instruments modelo Q200 con un enfriador RSC 90 (figura 25). Para el análisis se cortó una pequeña fracción de las aleaciones

(15-30 mg). El intervalo de temperatura de medición programado fue de 223 K a 373 K, con una rampa de calentamiento de 10 K/min.

2.2. Preparación de la aleación de trabajo

De acuerdo a los resultados de la caracterización, mostrados en el capítulo de resultados, se eligió la aleación $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Ga}_{27}\text{Mn}_7$ como aleación de trabajo para el proyecto ya que presenta las propiedades más favorables para este estudio. Entonces, se prepararon 5 réplicas más de la aleación siguiendo el mismo procedimiento que se presentó en la sección 2.1. En este punto ya se contaba con 6 muestras de una masa cercana a 4 g cada una de la aleación. Las muestras fueron repartidas para los próximos procedimientos de la siguiente manera:

- Una muestra se usó así (bulk o bulto) justo como resultó de la fusión por arco eléctrico.
- Dos muestras se tomaron para fabricar cintas por melt-spinning.
- Dos muestras se pulverizaron para hacer sinterizado SPS.

2.2.1. Obtención de polvo de la aleación

Idealmente para el sinterizado por SPS es necesario obtener un polvo fino del material. Por esta razón se pulverizó la muestra utilizando un mortero de ágata hasta obtener un polvo de apariencia homogénea. Posteriormente se trató térmicamente el polvo con las condiciones presentadas anteriormente para liberar los esfuerzos remanentes debido a la molienda que pudieran inhibir la transformación martensítica.

2.2.2. Fabricación de cintas por Melt Spinning

Dos de las muestras de la aleación $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Ga}_{27}\text{Mn}_7$ se colocaron dentro de un crisol (recubierto con nitruro de boro) para el melt spinner y se colocaron dentro de la cámara como se aprecia en la figura 26.

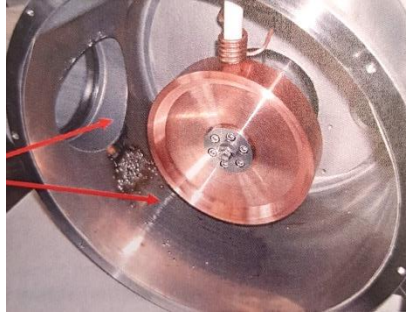


Figura 26. Interior de la cámara del equipo de melt spinning.

Se utilizó un equipo de melt spinning marca Edmund Bühler GmbH modelo SC con un sistema de vacío HVD 200 (figura 27).

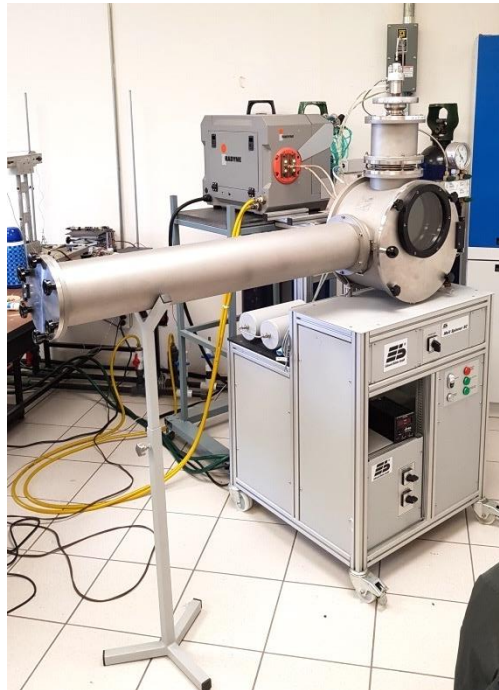


Figura 27. Melt spinner.

Después de que el crisol es colocado en su lugar y toda la cámara se cierra es necesario purgar un par de veces para lograr una atmósfera inerte. Esto se hace inyectando y retirando argón, finalmente la cámara se mantendrá en una atmósfera con este gas para el procedimiento. La fabricación de las cintas se llevó a cabo bajo las condiciones de síntesis que se enlistan en la tabla siguiente:

Tabla 4. Condiciones de síntesis utilizadas para fabricar las cintas.

Masa de la muestra	~ 8 g
Presión	0.8 bar
Sobrepresión	0.2 bar
Altura de lanzamiento	11 mm
Diámetro de salida del crisol	1.6 mm
Velocidad de la rueda	20 m/s

Se necesitan dos operarios para el equipo, uno estará encargado de controlar la fuente de poder y manipular la corriente hasta lograr fundir la aleación, el otro controla las válvulas para el lanzamiento. Este segundo operario debe observar el proceso de fusión y liberar la presión en el momento que vea indicado. Es aquí donde radica la importancia de crear una sobrepresión en el crisol, ya que esto permite expulsar el material semifundido. Después del lanzamiento de la aleación fundida es necesario esperar unos minutos para que el sistema se enfríe. Finalmente se permite el ingreso de aire a la cámara para poder abrir y recolectar el material fabricado.

2.2.3. Sinterizado SPS

El propósito de esta técnica es fabricar un consolidado sinterizando una muestra en polvo y otra en cintas aplicando una corriente pulsada para calentarlas y al mismo tiempo aplicando presión. Para el sinterizado se hizo uso de un equipo SPS marca Sinter Land modelo Labox-210 (figura 28).

En el proceso se debe de cuidar la forma en que se alinean todos los componentes de grafito del troquel, incluyendo la muestra, una buena alineación ayudará a mantener un mejor flujo de corriente y por lo tanto un sinterizado más eficiente. En la figura 29 se presenta la configuración requerida para los componentes internos. El troquel con la muestra queda en el centro y debe quedar la misma distancia hacia arriba y hacia abajo, esto se logra colocando los espaciadores necesarios.



Figura 28. Equipo de sinterizado SPS.

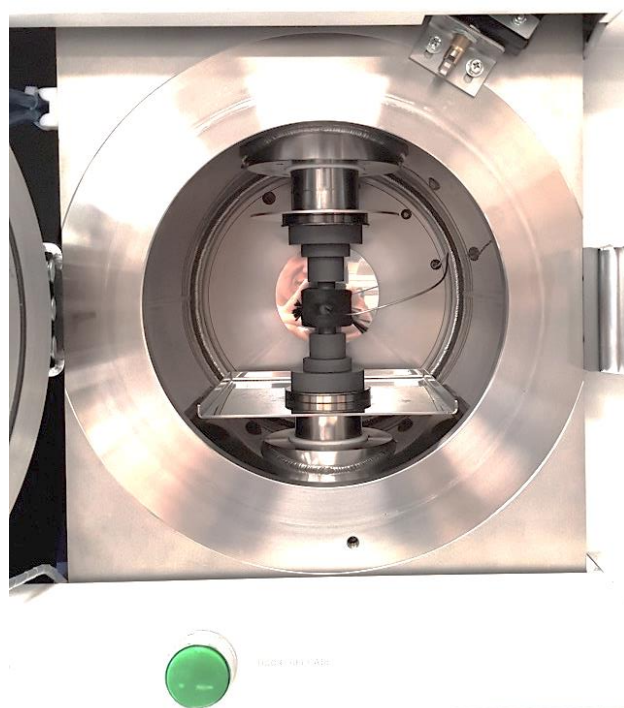


Figura 29. Arreglo interno de la cámara de sinterizado.

2.2.3.1. Preparación de la muestra

Preparar la muestra para el sinterizado en SPS es la parte más importante del proceso, esto definirá la calidad del consolidado. Primero se elige el troquel adecuado y el par de émbolos correspondientes. Se coloca un émbolo dentro del troquel, seguido del polvo y después el otro. Se aplica una leve presión para fijar los componentes cuidando que la muestra quede en la parte central y se cubre la pieza con tela de carbono (para favorecer la uniformidad térmica). Enseguida se acomoda el troquel dentro de la cámara con los espaciadores asegurándose que todo quede centrado y en línea. Es necesario poner atención y dejar el orificio para el termopar en posición frontal. Este proceso de preparación se resume en la siguiente ilustración (figura 30).

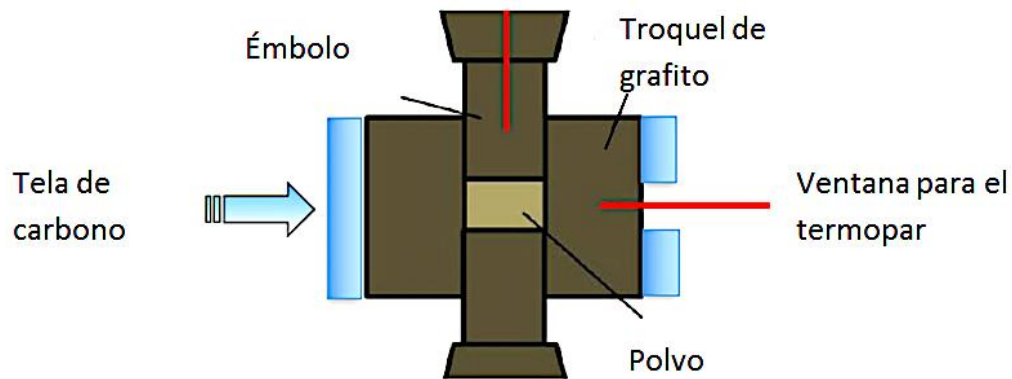


Figura 30. Arreglo de la muestra dentro del troquel.

Para el consolidado de cintas se sigue el mismo procedimiento pero en este caso se colocan las cintas recortadas en el interior del troquel (figura 31). Esto se realiza asegurándose de que todas las cintas queden en posición horizontal y buscando una distribución uniforme por todo el diámetro del troquel.



Figura 31. Preparación de las cintas para el SPS.

2.2.3.2. Condiciones de sinterizado

En la fabricación del consolidado se utilizó un troquel de 15 mm de diámetro y el sinterizado se realizó bajo las condiciones de trabajo que se muestran en la tabla:

Tabla 5. Condiciones de sinterizado

Atmósfera	Vacío, 10.5 Pa
Intervalo de temperatura	0-1000 °C
Intervalo de desplazamiento	10 mm
Presión mecánica	30 MPa
Corriente	< 1000 A
Voltaje	< 3 V

Después del sinterizado, el consolidado de cintas fue tratado térmicamente a 1000 °C por 24 h y 500 °C durante 1 h, realizando un templado en agua con hielo al finalizar cada una de las dos etapas del tratamiento.

2.3. Métodos de caracterización

Hasta este punto se cuenta con 4 muestras de la aleación $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Ga}_{27}\text{Mn}_7$ que son de interés: polvo, bulk, sinterizado de polvo y sinterizado de cintas. Se utilizó calorimetría diferencial de barrido (DSC), difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de

barrido (SEM), energía dispersiva de rayos X (EDS) y microscopia óptica llevar a cabo la caracterización de las propiedades.

2.3.1. Calorimetría diferencial de barrido

El DSC permite obtener las temperaturas características de la transformación martensítica, calor latente y cambio de entropía de transformación de la aleación, después hacer un comparativo entre los resultados de los distintos métodos de síntesis. Para este análisis se prepararon paralelepípedos de las muestras con las siguientes características:

Tabla 6. Características de las muestras preparadas.

	Bulk	SPS_Cintas	SPS_Polvo	Polvo
Dimensiones (mm)	4.31x2.16x2.08	4.37x2.59x2.41	2.18x 2.32x2.12	-
Masa (mg)	162.9	228.2	89.9	20.5

El análisis se realizó en el equipo ya mencionado en la sección 2.1 usando un barrido de temperatura de 5 K/min en un intervalo de temperatura de 243 a 373 K. Cabe mencionar que la rigurosidad de la geometría en las muestras obedece a que estas mismas serán utilizadas en la medición del efecto elastocalórico.

2.3.2. Difracción de rayos X

Los rayos X son ondas electromagnéticas de una longitud de onda del orden de 0.1 nm, fueron descubiertos por W. Roentgen en el año de 1895. Cuando los rayos X inciden en una muestra cristalina son difractados de forma intensa en ciertas direcciones, estas difracciones corresponden a la interferencia constructiva de ondas difractadas por los átomos de un cristal. A partir de esto es posible deducir la estructura cristalina mediante el patrón de difracción obtenido [55].

La difracción es un fenómeno en el que los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones. En algunas direcciones los rayos dispersados estarán en fase, provocando interferencia constructiva y magnificando la señal (figura 32).

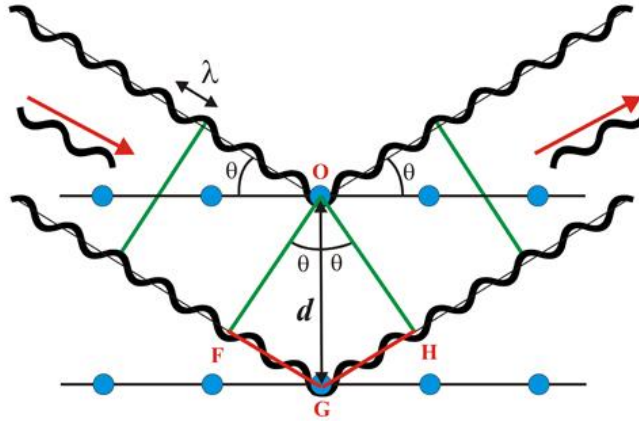


Figura 32. Esquema de rayos X difractados.

Los rayos dispersados estarán completamente en fase si la diferencia es igual a un número entero n de longitudes de onda λ , esta relación es conocida como la Ley de Bragg y establece la condición esencial para que ocurra difracción.

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

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

Para este análisis se utilizó un difractómetro de polvos marca Rigaku modelo SmartLab (figura 33).

Se obtuvo el patrón de difracción de las 4 muestras de interés (ver tabla 4) empleando las condiciones de operación que se muestran a continuación:



Figura 33. Difractómetro Rigaku.

Tabla 7. Condiciones de operación para el análisis de rayos X.

Voltaje	40 (kV)
Corriente	30 (mA)
Paso de medición	0.02 (2θ)
Intervalo de medición	20-100 (2θ)
Detector	D/tex sensitiva de alta velocidad.
Fuente de rayos x	Cu $K\alpha = 1.541 \text{ \AA}$.

2.3.3. Microscopía electrónica de barrido y análisis de energía dispersiva de rayos X

Un microscopio electrónico de barrido crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. El detector de electrones secundarios (SE) ofrece una imagen en blanco y negro de la topografía de la superficie examinada. Se produce

a partir de la emisión de los electrones de valencia de los átomos de la muestra, los cuales son de muy baja energía (< 50 eV) y por consiguiente sólo logran salir los más superficiales.

Por otro lado, el detector de electrones retrodispersados (BSE) ofrece una imagen de la superficie pero con menor resolución con la ventaja de que es sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes. Esta señal está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV y depende del número atómico del material, a mayor número atómico mayor intensidad.

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

Las micrografías de SEM y análisis EDS de las muestras (conformado de cintas y de polvo) se llevaron a cabo con un microscopio marca FEI modelo QUANTA FEG 250 (figura 34).



Figura 34. Microscopio electrónico de barrido FEI.

Fue necesario pulir las muestras acabado espejo y posteriormente someterlas a un ataque electroquímico para revelar la microestructura. El pulido se realizó con una serie de lijas (320, 400, 1200, 2400 y 4000 en esa secuencia) y se finalizó con alúmina de 0.05 micras. El ataque electroquímico fue con una solución al 10 % de ácido nítrico en metanol y empleando 5 V durante 2 min.

A continuación se presentan los parámetros de operación del microscopio:

Tabla 8. Condiciones de operación para el análisis mediante SEM.

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

2.3.4. Microscopia óptica

La microestructura de las aleaciones se observó utilizando un microscopio óptico (MO) marca NIKON modelo MA-200 (figura 35). Se usaron las muestras pulidas y atacadas. En el microscopio óptico la imagen se produce por absorción de los fotones. Es decir, la imagen que se observa en un microscopio óptico se debe a la diferente absorción de la luz por las distintas estructuras de la muestra.



Figura 35. Microscopio óptico NIKON.

2.4. Estudio del efecto elastocalórico

En la determinación indirecta del efecto elastocalórico se usan las definiciones de densidad, deformación y esfuerzo para llevar la expresión particular para el efecto elastocalórico de

$$\Delta S(0 \rightarrow \sigma) = \int_0^\sigma \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\sigma d\sigma \quad (2.1)$$

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

$$\Delta S(T, \sigma) = \frac{1}{m} \int_0^F \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F dF \quad (2.2)$$

El equipo utilizado para las mediciones se detalla en la referencia [23]. El equipo está compuesto de un vástago de aluminio con punta de acero, portamuestras de cobre que intercambia calor entre un fluido y la muestra, un baño recirculador, dos termopares tipo K, una masa conocida y un adquisidor-almacenador de datos.

En este trabajo únicamente se hicieron mediciones directas del efecto elastocalórico. Las mediciones del cambio adiabático de temperatura para carga y descarga del esfuerzo se hicieron en los paralelepípedos del bulk, sinterizado de cintas y sinterizado de polvos, la carga y descarga de la masa se hizo con ayuda de un servo-motor dando tiempo a la estabilización térmica entre cada paso. Las mediciones se realizaron a diferentes esfuerzos (80, 100 y 120 MPa) y temperaturas, lo cual se logró variando la fuerza sobre el vástago y ajustando la temperatura en el baño térmico. En la figura 36 se muestra la configuración del equipo utilizado en el laboratorio para la medición del cambio de temperatura adiabático.

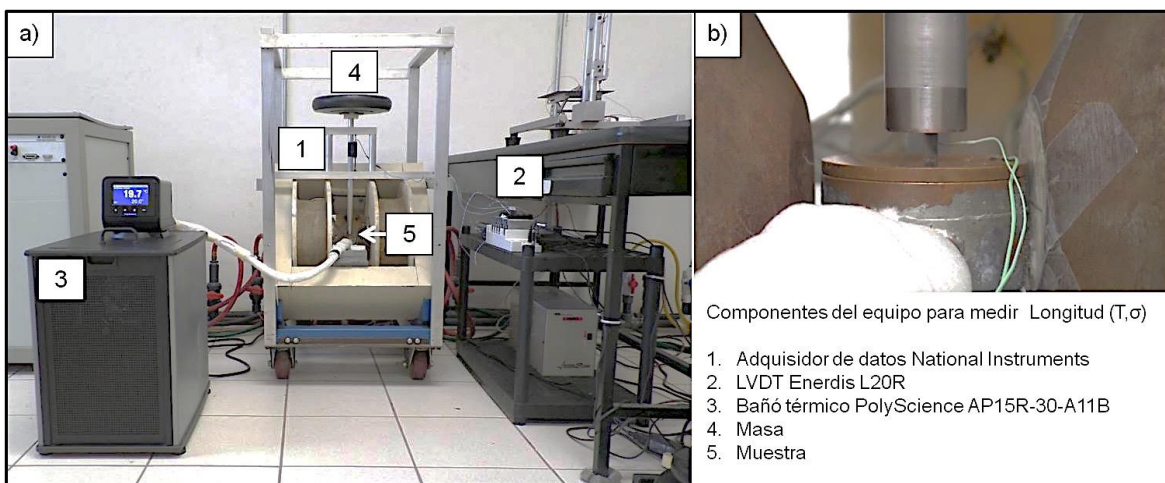


Figura 36. a) Equipo para medir el cambio de temperatura adiabática inducido por esfuerzo.

b) Montaje de la muestra.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan las curvas experimentales del proceso de sinterizado de las muestras. Se presentan los principales resultados de i) la caracterización térmica, por calorimetría diferencial de barrido, ii) la caracterización estructural, por difracción de rayos X, iii) la morfología, por imágenes de microscopía óptica y electrónica de barrido y iv) la medición del cambio de temperatura adiabático. Considerando los resultados se muestra que es posible fabricar una aleación anisotrópica a partir de la técnica de spark plasma sintering, se discuten los pros y contras en base a la comparación con la aleación fabricada por fusión en arco eléctrico convencional.

3.1. Sinterizado por descarga de plasma

Del proceso de sinterizado se obtuvieron dos piezas cilíndricas compactas de 15 mm de diámetro (figura 37), las cuales se limpiaron utilizando lijas para quitar los residuos de grafito superficiales provenientes del troquel usado en el sinterizado.

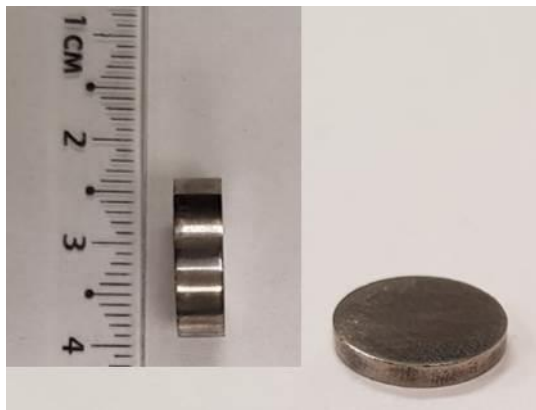


Figura 37. Conformados obtenidos del proceso SPS.

El proceso de sinterizado tiene una duración de unos minutos (10-20 min) dependiendo del material que se trate. En este estudio, la corriente se aumentó de forma manual y gradualmente a una razón aproximada de 50 A/min, esto provoca calentamiento en la muestra sobre la cual se aplicó una fuerza constante en compresión de 5.3 kN.

(30 MPa) Durante el transcurso se observa, mediante el software de operación, las curvas con los parámetros de interés: temperatura, desplazamiento, corriente, tiempo, entre otros. El gráfico de desplazamiento ofrece una guía del proceso de sinterizado, en un inicio al ir aumentando la temperatura la aleación se dilata hasta un punto máximo, posteriormente se comprime hasta alcanzar un valor quasiconstante. El proceso de sinterizado se completa cuando se observa un pequeño aumento nuevamente en el desplazamiento, esto indica que la muestra de polvo o de cintas experimenta dilatación pero ya como una sola pieza consolidada. En las figuras 38 y 39 se presentan los gráficos de temperatura y desplazamiento vs el tiempo generadas en el proceso de sinterizado de polvo y de cintas.

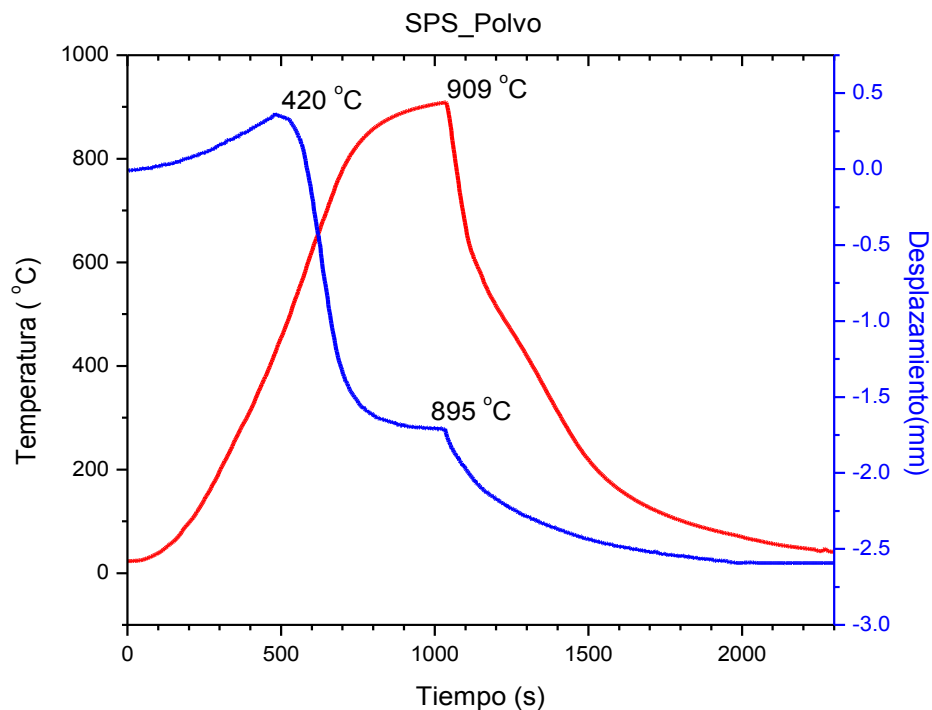


Figura 38. Proceso de sinterizado de polvo de la aleación $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$.

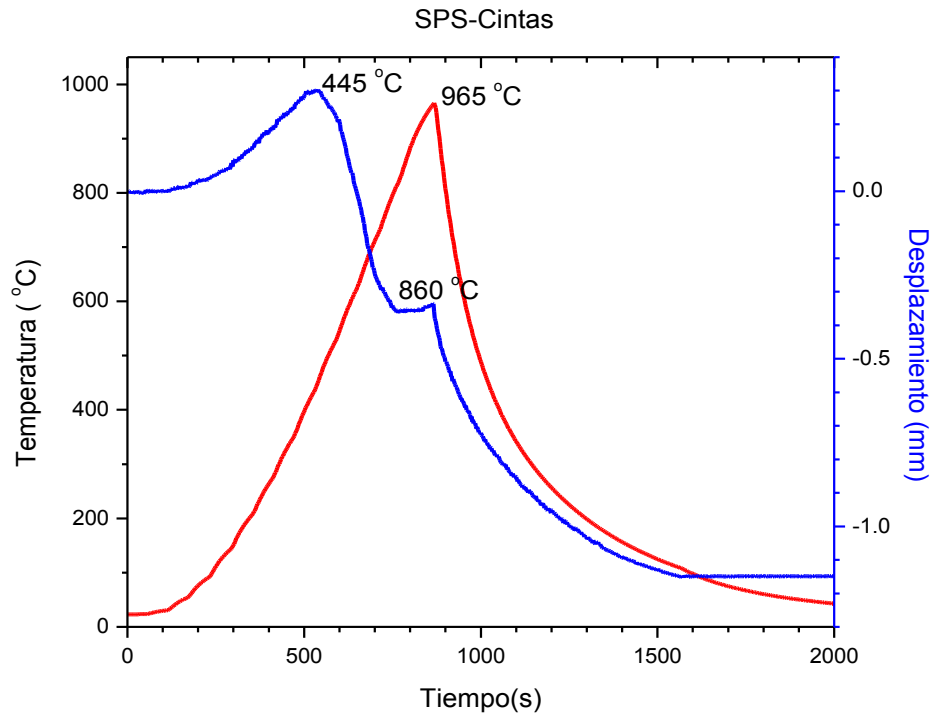


Figura 39. Proceso de sinterizado de cintas de la aleación $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$.

La compactación indica el inicio del sinterizado y por otro lado la 2da expansión térmica evidencia el fin del proceso. Se puede apreciar que estas etapas del sinterizado de polvo y de cintas de la aleación $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$ ocurren en un tiempo similar, pero con ligeras diferencias en la temperatura. Estas variaciones pueden ser debidas a las diferencias de compactación y conductividad eléctrica que se esperan dependan de la forma del material de partida para el sinterizado (cinta o polvo).

3.2. Caracterización térmica

Los termogramas obtenidos del análisis por DSC se muestran en la figura 40. En la imagen se comparan directamente las curvas resultantes de las 5 muestras de la aleación $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$ fabricada.

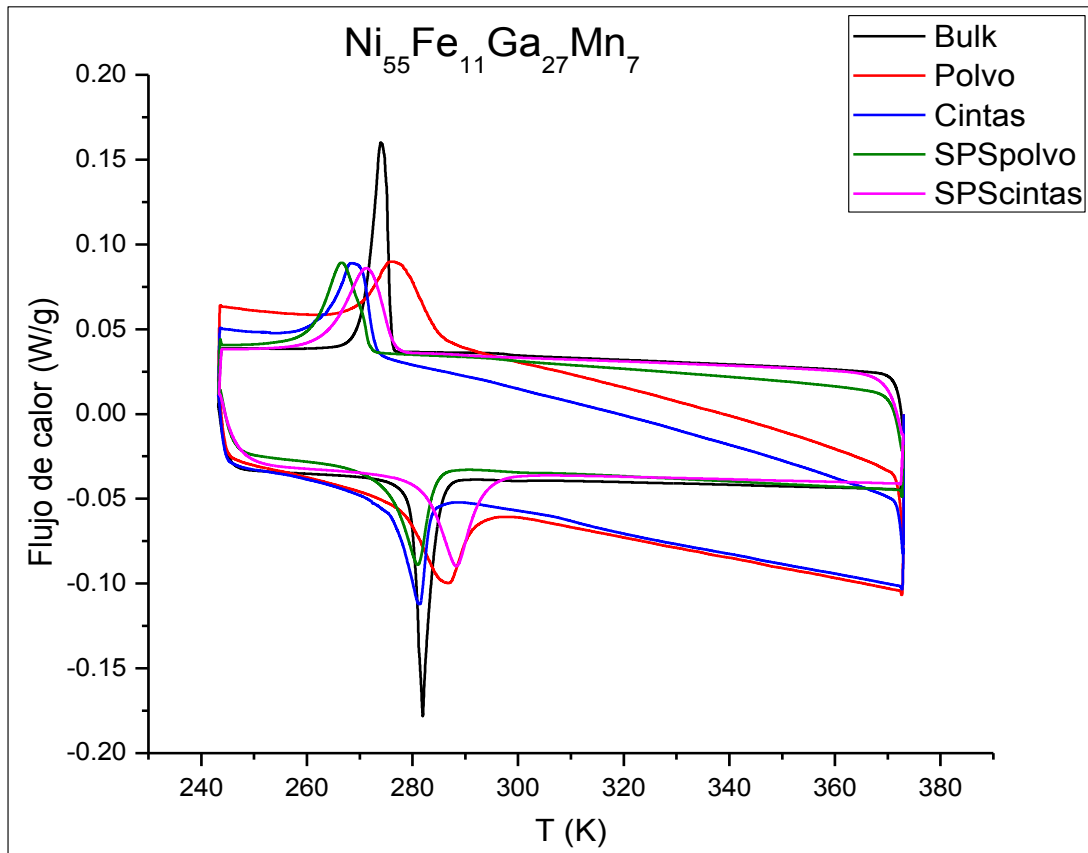


Figura 40. Termogramas de las muestras de la aleación $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$.

De lo anterior se observa que todas las muestras preparadas presentan transformación martensítica en un intervalo de temperatura muy similar entre ellas. Esto es de gran relevancia considerando que las temperaturas y energías de transformación son altamente sensibles a variaciones de composición o impurezas, incluso dentro de una misma muestra [56], también es conocido que son dependientes de tratamientos térmicos aun siendo breves o de baja temperatura [57], [58]. Esto sugiere que no se tienen cambios físicos ni químicos importantes en las cintas o el polvo debido al proceso de sinterizado por chispa de plasma que da lugar a las muestras SPScintas y SPSPolvos. La T_M (temperatura de transformación martensítica) está alrededor de los 270 K, lo cual es muy favorable para la posterior medición del cambio de temperatura adiabático en el laboratorio.

3.2.1. Determinación de la temperatura de transformación martensítica

Para cada muestra analizada por DSC se obtiene la curva de porcentaje de fase transformada vs temperatura a partir de la integral de los picos de transformación martensítica directa e inversa.

Para determinar el intervalo de temperaturas característico de inicio y fin de la transformación se consideraron las temperaturas a las cuales ocurre el 5 y 95 % respectivamente de la transformación total para cada fase. También se hace la determinación de la histéresis, entalpía y entropía para cada muestra. En las figuras 41-45 se observan los gráficos de flujo de calor y porcentaje de fracción transformada de martensita para cada muestra.

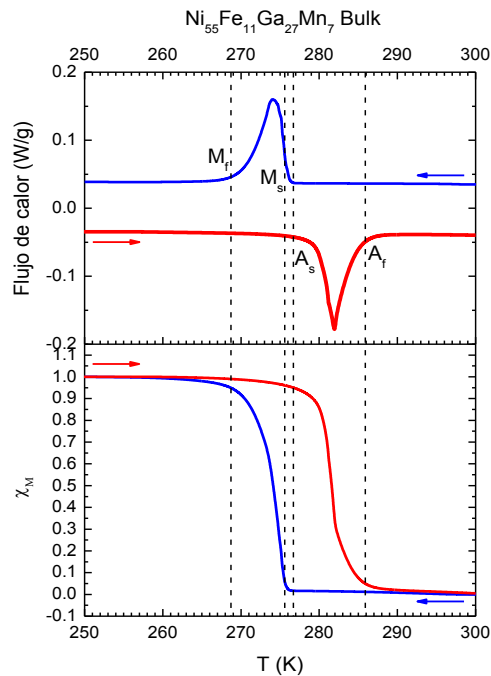


Figura 41. Propiedades térmicas: flujo de calor y fracción transformada de martensita en bulk de $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Ga}_{27}\text{Mn}_7$.

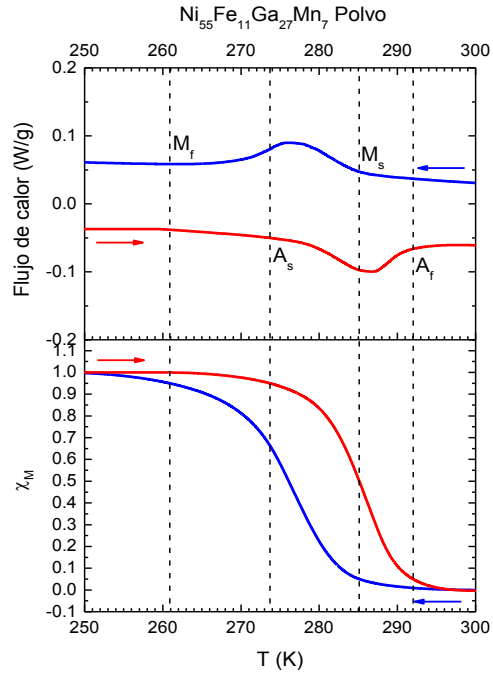


Figura 42. Propiedades térmicas: flujo de calor y fracción transformada de martensita en polvo de $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$.

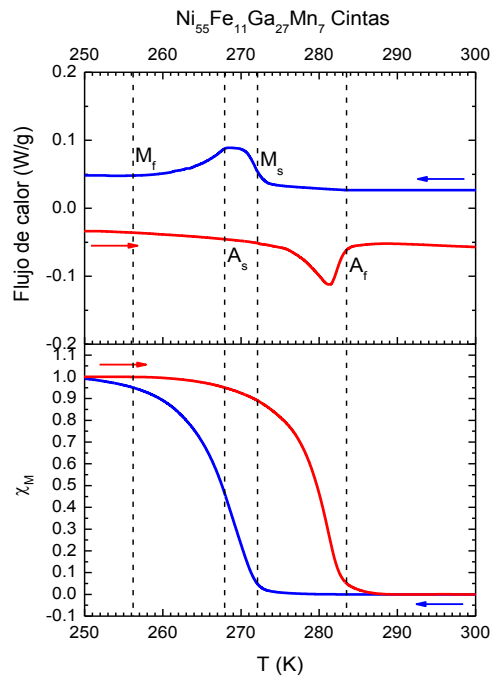


Figura 43. Propiedades térmicas: flujo de calor y fracción transformada de martensita en cintas de $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$.

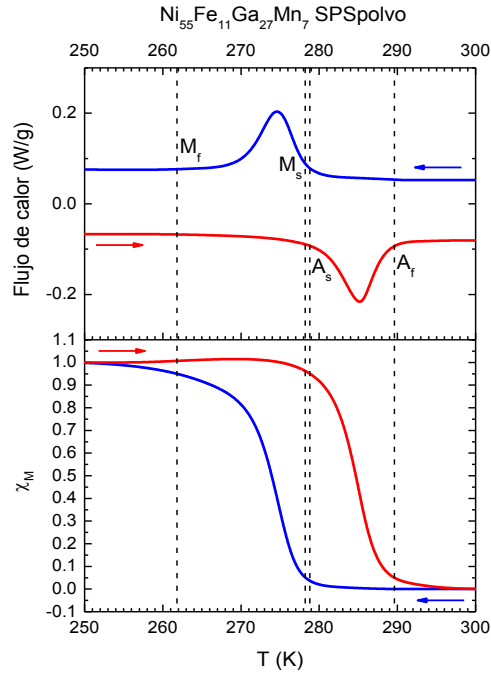


Figura 44. Propiedades térmicas: flujo de calor y fracción transformada de martensita en sinterizado SPS de polvo de $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$.

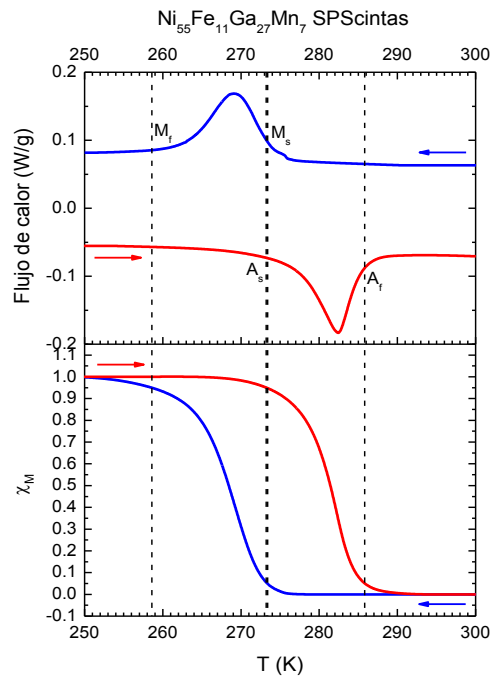


Figura 45. Propiedades térmicas: flujo de calor y fracción transformada de martensita en sinterizado SPS de cintas de $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$.

El intervalo de temperaturas de transformación martensítica de las muestras está muy cercano entre sí considerando las diferencias en el modo de preparación y material base.

El método de preparación también modifica otras características de la aleación, tales como: histéresis térmica (H_T), entalpía (ΔH) y entropía (ΔS) de transformación. El valor de la histéresis térmica se obtiene de la diferencia entre las temperaturas correspondientes al 50% de la transformación. La entalpía proporciona información de cuanta energía fue absorbida o disipada durante la transformación y se determina calculando la integral del flujo de calor respecto al tiempo para cada caso. En la tabla 9 se presenta un resumen de las propiedades térmicas obtenidas del análisis por calorimetría diferencial de barrido.

Tabla 9. Características térmicas para las muestras de la aleación $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$.

Muestra	M_s (K)	M_{50} (K)	M_f (K)	A_s (K)	A_{50} (K)	A_f (K)	H_T (K)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ (Jg ⁻¹)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ (Jg ⁻¹)	ΔS (Jkg ⁻¹ K ⁻¹)
Bulk	276	274	269	277	282	286	7.5	5.8	6.0	21.3
Polvo	285	276	261	274	285	292	9.0	7.2	5.8	23.3
Cintas	272	268	256	268	280	284	12.2	5.7	4.7	19.1
SPSpolvo	278	274	262	279	285	290	10.7	5.6	5.3	19.5
SPScintas	273	268	259	273	281	286	13.0	5.0	4.7	17.6

La muestra en bulk de la aleación $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$ es la que presenta una menor histéresis térmica (~7.5 K) en contraste con el sinterizado de cintas que tiene una H_T de 13 K. El valor de entropía más alto lo presenta la aleación en polvo (23.3 Jkg⁻¹K⁻¹) y el más bajo aparece en el sinterizado de cintas (17.6 Jkg⁻¹K⁻¹), las demás muestras se mantienen con un valor cercano a 20 Jkg⁻¹K⁻¹.

3.3. Análisis de composición elemental

La caracterización mediante análisis de energía dispersiva de rayos X nos permitió determinar la composición final de las aleaciones sinterizadas por SPS. A continuación se presentan los espectros EDS característicos representativos correspondientes a los conformados SPS de polvos (figura 46) y de cintas (figura 47) de la aleación $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$. Como es de esperarse, los dos espectros son prácticamente idénticos ya que se trata de la misma aleación.

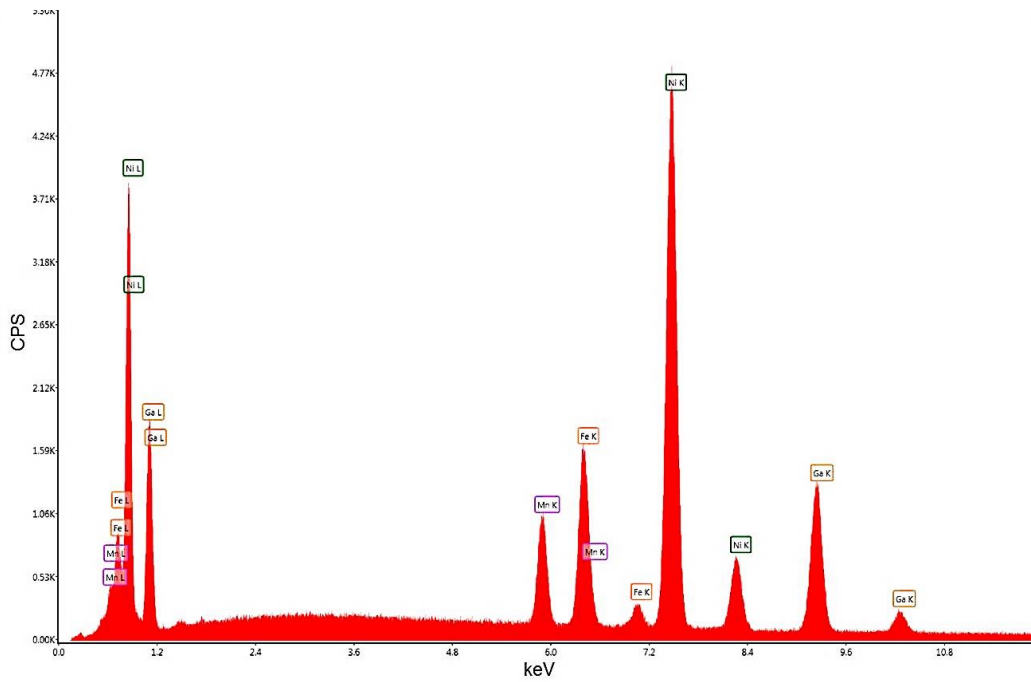


Figura 46. Espectro EDS característico correspondiente al sinterizado SPS de polvo de la aleación $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$.

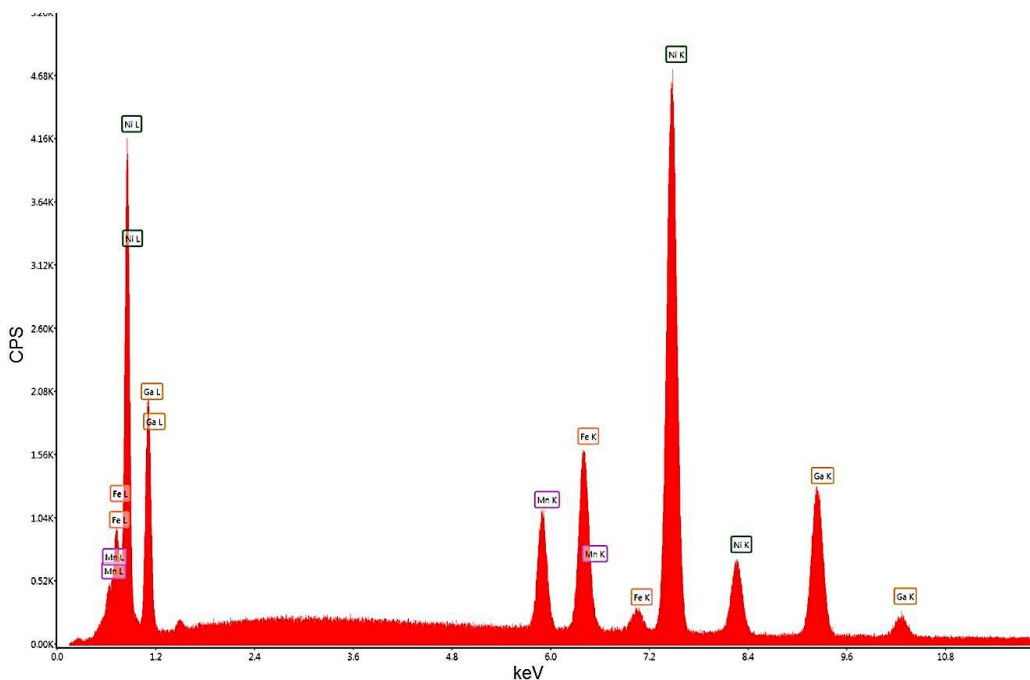


Figura 47. Espectro EDS característico correspondiente al sinterizado SPS de cintas de la aleación $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$.

La composición final de la aleación se calculó obteniendo el promedio de un total de 10 adquisiciones para cada caso, los valores se muestran en la tabla 10.

Tabla 10. Composición final para los dos casos de sinterizado SPS.

Composición nominal (%at)	Composición final			
	Ni	Fe	Ga	Mn
$Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$				
SPS de polvo	55.8 ± 0.1	12.0 ± 0.1	25.3 ± 0.1	6.9 ± 0.1
SPS de cintas	55.8 ± 0.2	11.9 ± 0.1	25.2 ± 0.2	7.1 ± 0.1

Todos los valores que se presentan en la tabla anterior están expresados en porcentaje atómico. Se observa una tendencia que muestra un aumento del contenido de hierro y níquel respecto a la composición nominal. Por otra parte, la concentración de galio tiene una disminución mientras que el manganeso concuerda con la propuesta de la composición nominal. En sí, las dos muestras son muy similares entre ellas

presentando la misma tendencia de variación, la cual puede entrar en el error referente a la medición.

3.4. Análisis microestructural

El estudio de la microestructura de las aleaciones elaboradas mediante sinterizado por descarga de plasma se llevó a cabo mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. En este caso, la microestructura estaría definida por las características del material usado para el sinterizado, el arreglo difiere al utilizar polvo o un apilamiento de cintas.

3.4.1. Microscopía óptica

La microscopía óptica permitió observar el arreglo microestructural que adoptaron los sinterizados. En la figura 48 se muestra una imagen en campo claro y campo oscuro del sinterizado de polvos, se puede observar una gran cantidad de granos de distintos tamaños que estuvieron definidos por la molienda previa al SPS de la aleación. Por otro lado, en la figura 49 se aprecian una serie de líneas continuas que corresponden con un apilamiento de cintas. Debido al corto tiempo de sinterizado fue posible mantener las características del material base, esto implica que la temperatura y tiempo que conlleva el proceso permite conservar la microestructura inicial. También se puede ver que hay presencia de granos dentro de los límites de las cintas en el sinterizado.

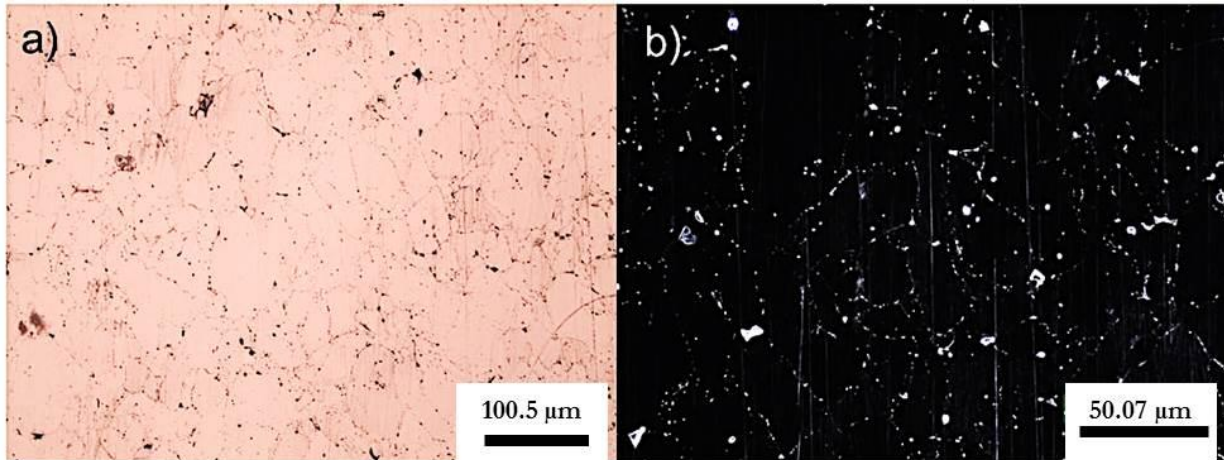


Figura 48. Micrografías del sinterizado de polvos a) campo claro y b) campo oscuro.

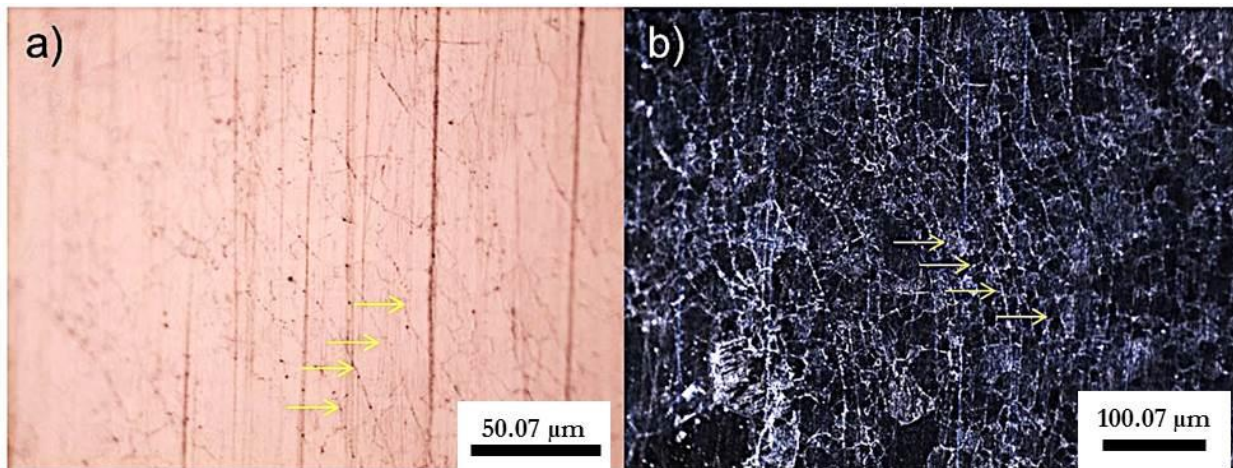


Figura 49. Micrografías del conformado SPS de cintas a) campo claro y b) campo oscuro.

3.4.2. Microscopía electrónica de barrido

A continuación se presentan las micrografías del sinterizado SPS de polvo (figura 50). El ataque electroquímico dio lugar a la formación de poros en los límites de grano y creó cavidades muy marcadas en algunos puntos de la muestra. Los tamaños varían, la mayoría de los granos observados son de unas decenas de micras. Estas diferencias de tamaño están relacionadas con el tamaño de partícula del polvo que se utilizó, al no tener un tamaño de partícula homogéneo el crecimiento de los granos se dio de

manera aleatoria. Por otro lado, se puede notar en las imágenes de electrones retrodispersados que se tiene una composición homogénea.

En el caso de la muestra de sinterizado de cintas, las micrografías dejan ver un arreglo de líneas continuas paralelas que está definido por pequeñas porosidades que se formaron entre los límites de cada cinta (figura 51). En la imagen 51-f) está enfocada una sola cinta, en algunos lugares se logran observar secuencias de porosidades que se formaron perpendicularmente a las líneas continuas de mayor longitud, esto es un indicio de la dirección de crecimiento preferencial que se produce debido a la técnica de melt spinning donde se obtiene un crecimiento columnar por la solidificación de la aleación sobre la rueda.

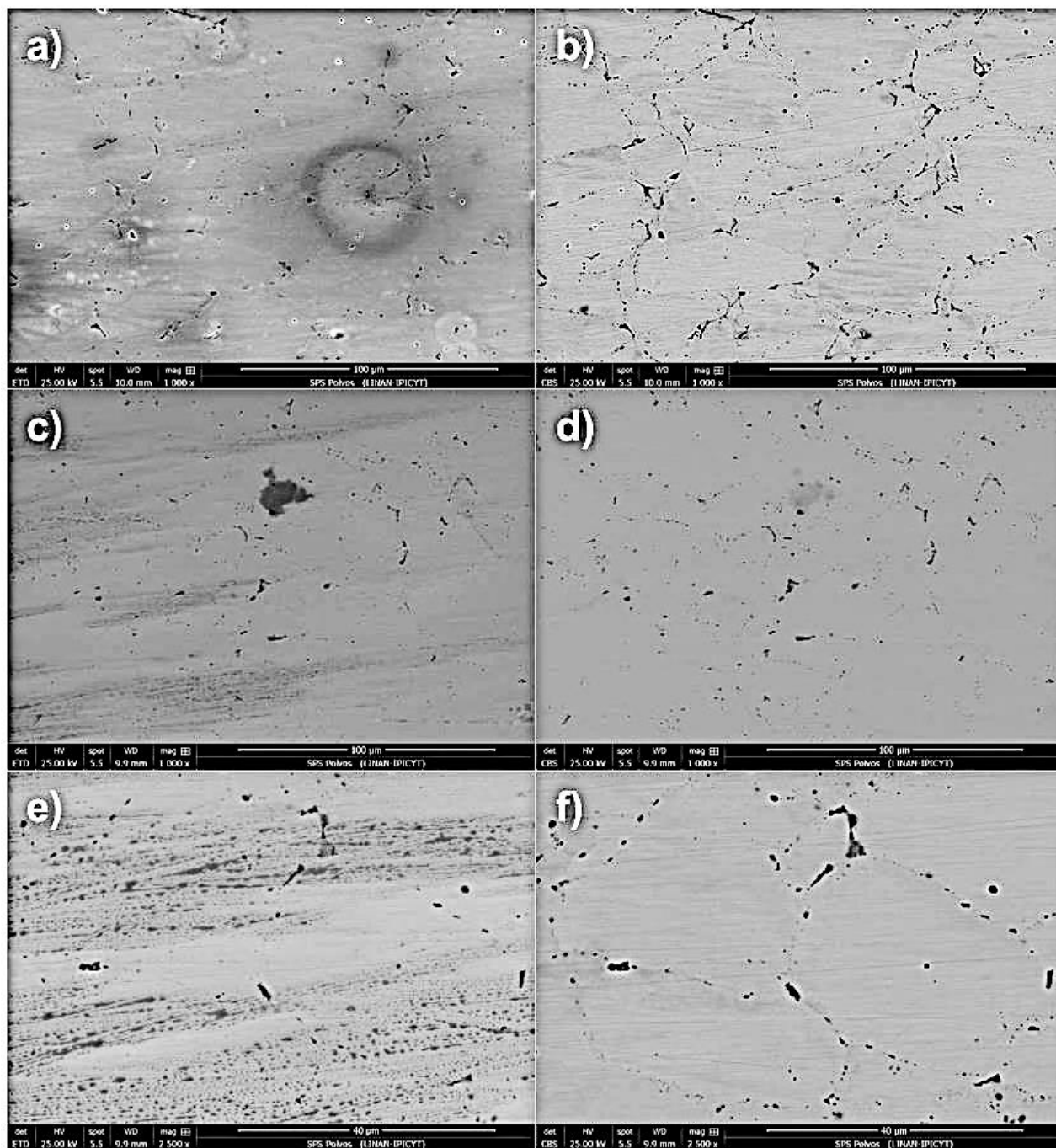


Figura 50. Micrografías del sinterizado SPS de polvo magnificadas a 1000 X (a-d) y 2500 X (e y f). Las imágenes de la derecha fueron tomadas con el detector de electrones retrodispersados mientras que las imágenes de la izquierda corresponden electrones secundarios.

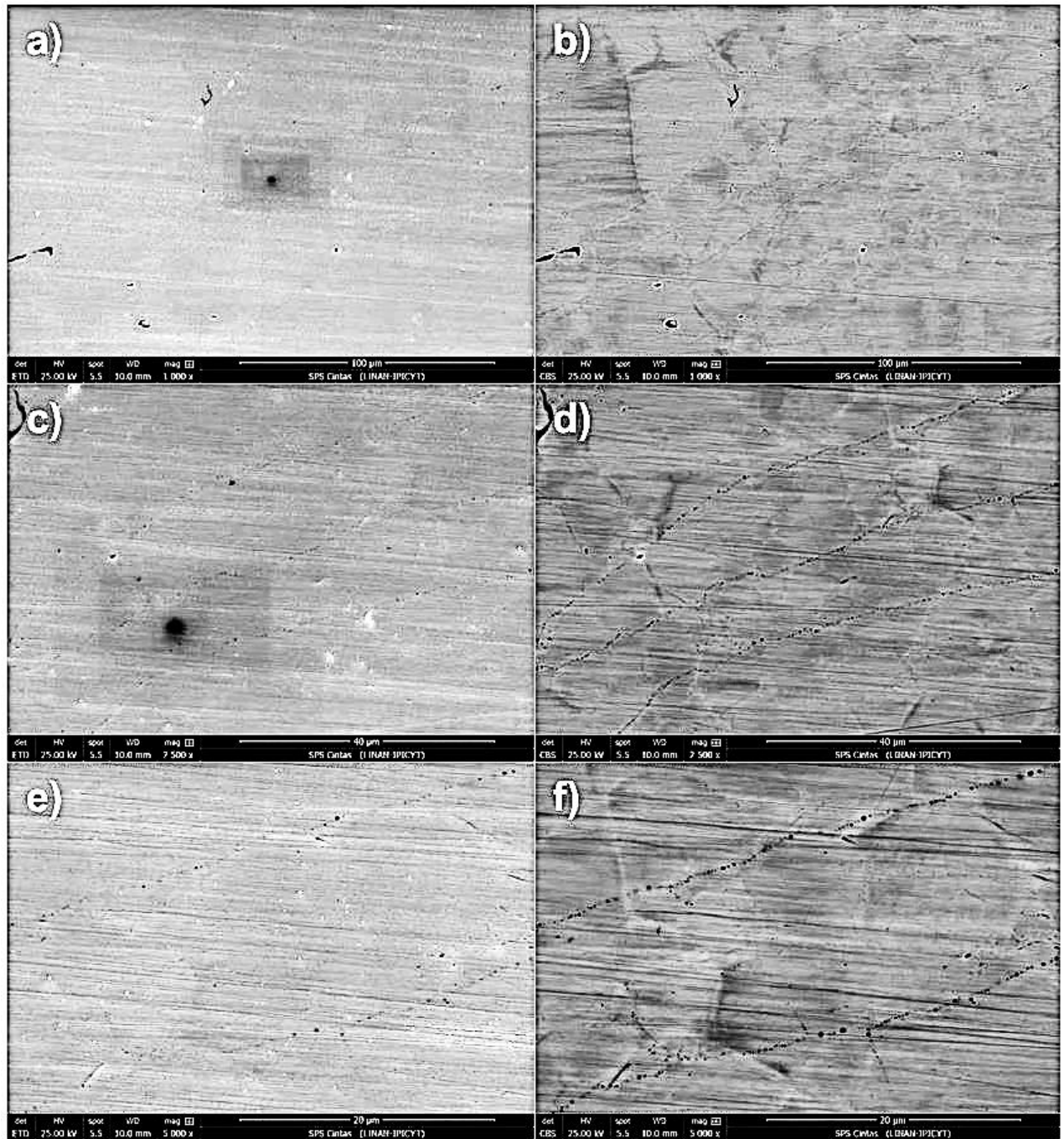


Figura 51. Micrografías del sinterizado SPS de cintas magnificadas a 1000 X (a y b), 2500 X (c y d) y 5000 X (e y f). Las imágenes de la derecha fueron tomadas con el detector de electrones retrodispersados mientras que las imágenes de la izquierda corresponden electrones secundarios.

3.5. Difracción de rayos X

Mediante difracción de rayos X fue posible comprobar la estructura cristalina de la aleación y la presencia de fase ordenada tipo Heusler $L2_1$. Los patrones de difracción de las muestras de la aleación $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$ (figura 52) se indexaron utilizando las siguientes cartas cristalográficas:

Fase $L2_1 \rightarrow$ ICDD 04-014-5690. Grupo espacial: 225. Parámetros de red: $a=5.774 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$.

Fase $\gamma \rightarrow$ ICDD 01-077-7907. Grupo espacial: 221. Parámetros de red: $a=3.583 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$.

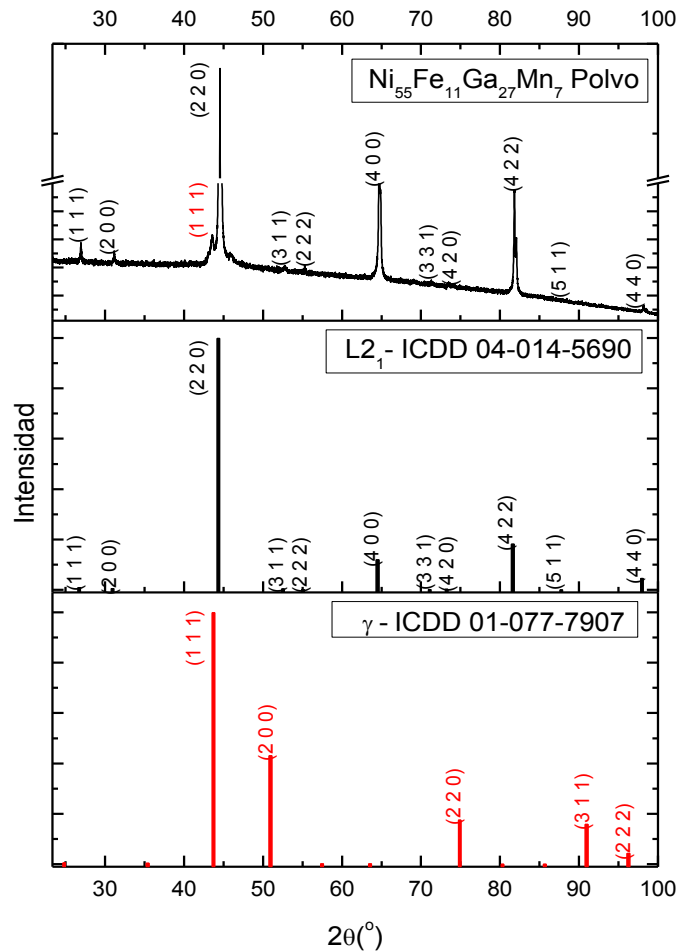


Figura 52. Indexación del patrón de difracción de la muestra de $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$ pulverizada.

En la figura 53 se puede observar que las muestras presentan anisotropía cristalina, a excepción del polvo que es un material isotrópico, en este difractograma se muestra una división para facilitar la observación de los picos de baja intensidad. El bulk presenta difracción de rayos X preferencialmente en los planos (4 0 0). Las cintas tienen dos picos intensos de los planos (2 2 0) y (4 0 0). Se mantiene cierta anisotropía después de ser sinterizadas por SPS respecto al polvo. Sin embargo, se puede observar que este proceso dio lugar a la presencia de fase γ , que favorece el crecimiento de los planos (2 2 0) a expensas de los (4 0 0).

A partir de los resultados de difracción se puede ver que el polvo es isotrópico, mientras que las demás muestras presentan cierta anisotropía cristalina. El bulk tiene un crecimiento preferencial en la dirección [1 0 0]. Las cintas mantienen un carácter anisotrópico mostrando una mayor intensidad de difracción de los planos (2 2 0) y (4 0 0). Se puede decir que aún se presenta anisotropía posterior al sinterizado SPS.

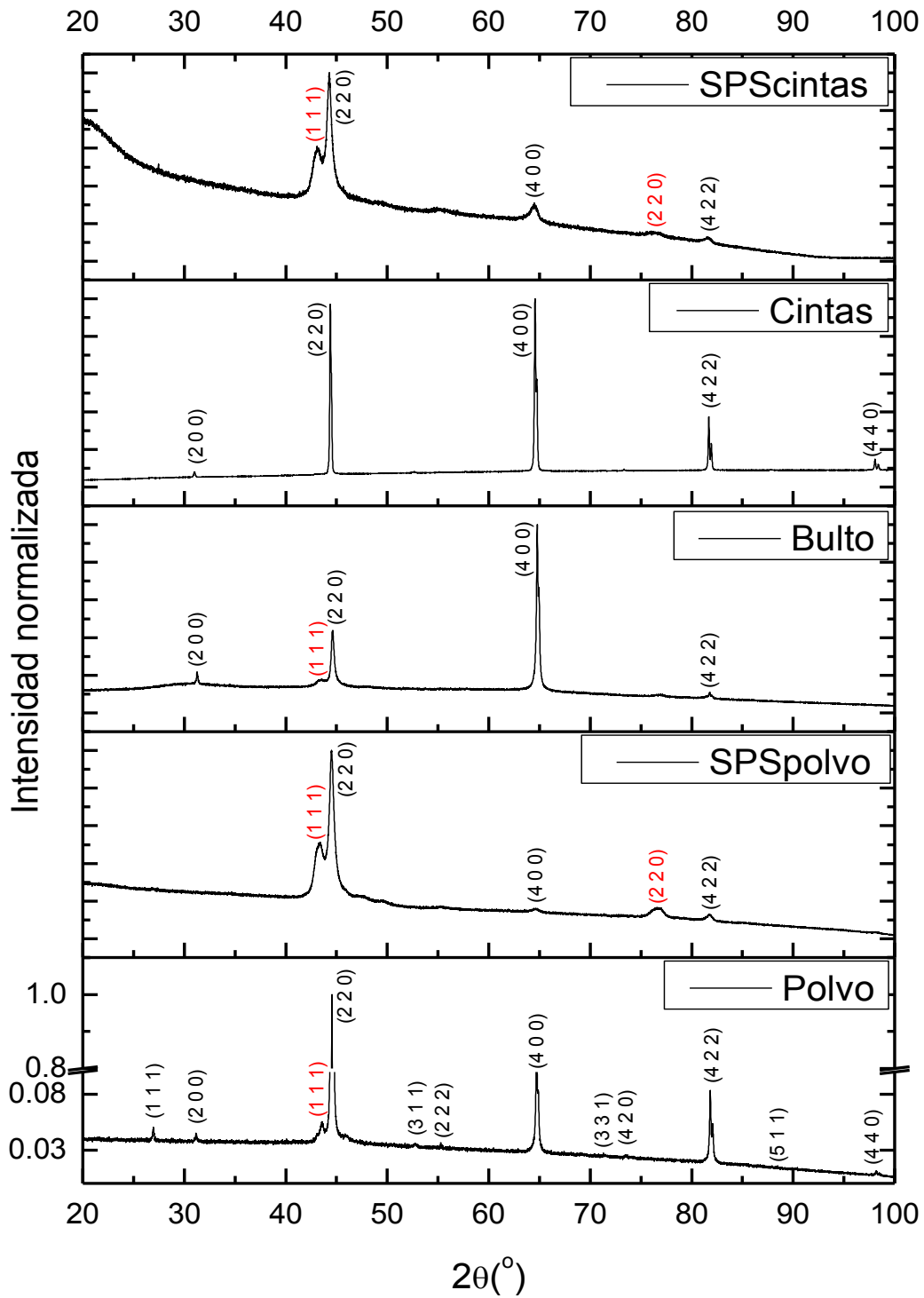


Figura 53. Difractogramas de las distintas muestras de $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$ fabricadas.

Se realizó un refinamiento Rietveld (PowderCell 2.3) para estimar la proporción de fases y parámetros de red que se obtuvieron en la aleación (figura 54). La fase $L2_1$

representa un 94% mientras que la fase γ tiene un 6%, lo cual es una cantidad muy pequeña respecto al total. Los parámetros de red son de 5.7706 Å y 3.6069 Å para las fases $L2_1$ y γ respectivamente.

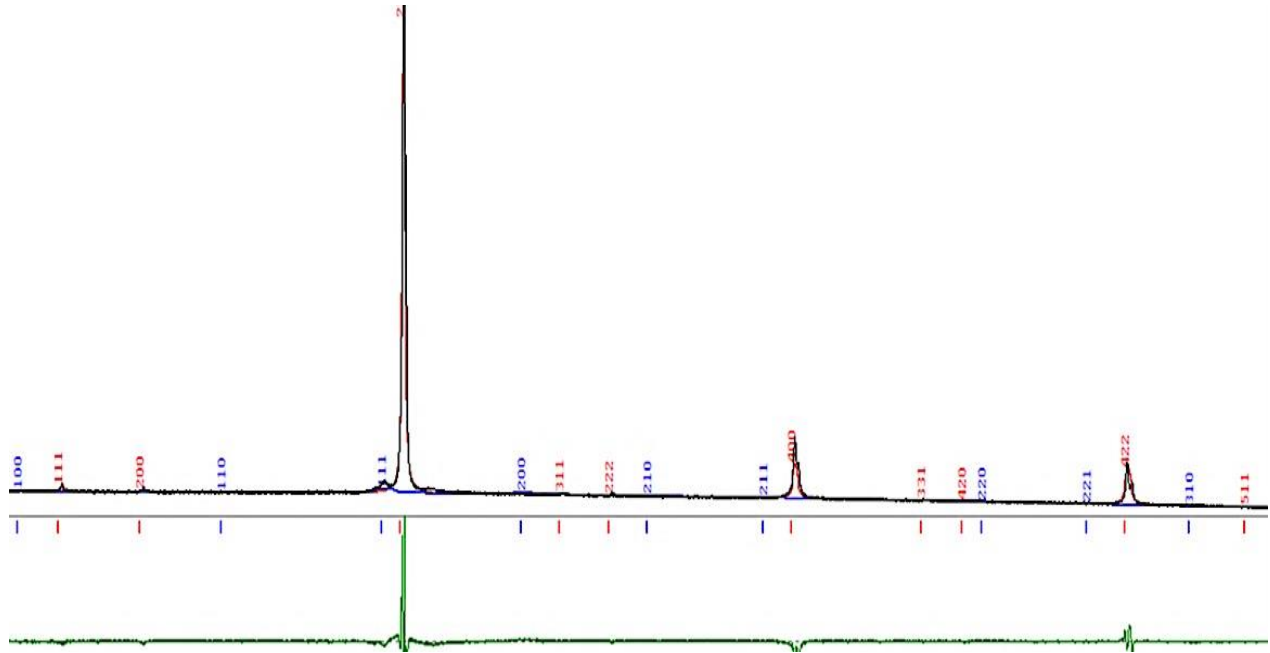


Figura 54. Refinamiento Rietveld del difractograma de polvo de la aleación.

3.6. Medición del efecto elastocalórico

El efecto elastocalórico (eC) está definido como un cambio de temperatura adiabático. De acuerdo a esto, se midió de forma directa el ΔT_{ad} de las muestras (bulk, SPSPolvo y SPScintas) utilizando el equipo y procedimiento que se menciona en la sección de metodología.

Las mediciones se realizaron con tres distintos esfuerzos (80, 100 y 120 MPa) a diferentes temperaturas en un intervalo amplio. Cada muestra se colocó en el equipo de medición, se aplicó y retiró el esfuerzo tres veces para cada temperatura por cada esfuerzo. En la figura 55 se muestra esquemáticamente un ciclo de medición representativo utilizado en la obtención del cambio de temperatura adiabático. El segmento (1) representa una etapa de termalización del sistema, el punto (2) es la

aplicación del esfuerzo, (3) valor máximo alcanzado por la temperatura debido a la inducción de martensita por esfuerzo, (4) termalización, (5) punto de retiro del esfuerzo, (6) valor mínimo de la temperatura debido a la transformación de martensita a austenita después de liberar el esfuerzo y (7) termalización (análogo a (1)), esto se repite hasta completar todo el ciclo.

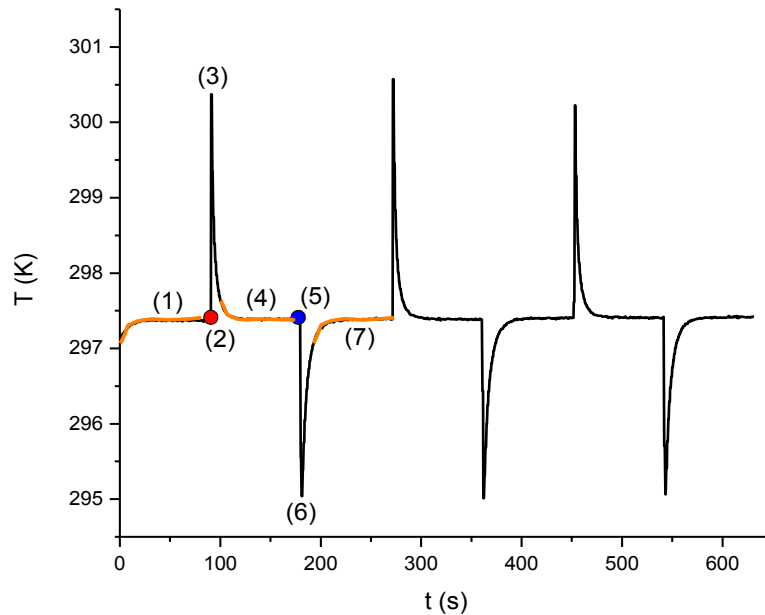


Figura 55. Ciclo de esfuerzo para la medición de ΔT_{ad} .

Aplicar un esfuerzo externo permite que la martensita sea la fase termodinámicamente estable por un intervalo mayor de temperatura, esto significa, que es posible inducir la transformación martensítica aplicando un esfuerzo a $T \geq A_f$. A mayor temperatura más alto es el esfuerzo necesario para provocar la transformación martensítica. Entonces, La magnitud depende de $\Delta T_{ad} = -\frac{T}{C} \Delta S$, donde: C, es la capacidad calorífica, T, la temperatura de medición y ΔS , el cambio de entropía de transformación. Así pues el máximo ΔT_{ad} para una T dada estará limitado por la fracción de austenita que pueda ser transformada a martensita.

A continuación se presentan una serie de ciclos que representan distintos puntos de la medición para las tres muestras de la aleación $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Ga}_{27}\text{Mn}_7$ (figura 56). En el gráfico se puede apreciar la evolución de la señal del cambio de temperatura adiabático correspondiente a una temperatura específica de medición durante la carga y descarga de un esfuerzo de 120 MPa.

1. La columna de la izquierda pertenece a temperaturas, ligeramente mayores a A_s , donde se empieza a obtener una señal medible debido a que es posible transformar la baja fracción de austenita presente a martensita. Se espera que al aplicar esfuerzo la muestra sea sólo martensita, dado su proximidad con A_s sólo una pequeña fracción puede transformarse a austenita al liberar el esfuerzo.
2. La columna central contiene los cambios máximos, donde se indujo el máximo de fase martensita para el esfuerzo aplicado. Considerando el esfuerzo moderado de 120 MPa, se espera que la transformación martensítica debida al esfuerzo sea parcial de modo que ambas fases coexisten mientras el esfuerzo está aplicado, al liberarlo dado que la temperatura es cercana a A_f la fase mayoritaria es austenita.
3. A la derecha se observa una disminución en el cambio de temperatura adiabático. Ya que la temperatura es mayor a A_f la fase sin estrés es únicamente austenita y el esfuerzo aplicado sólo permite inducir una fracción pequeña de martensita.

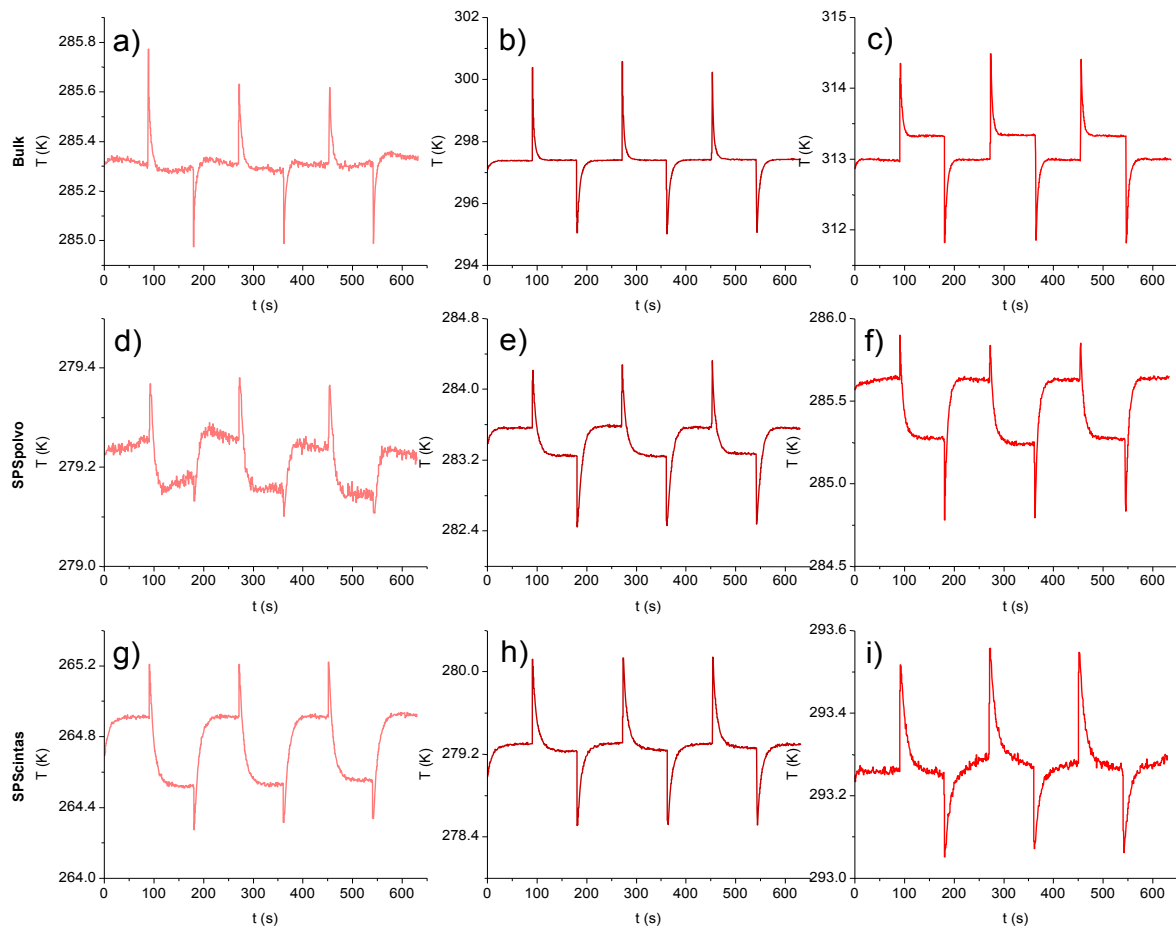


Figura 56. Evolución de la señal de los ciclos de medición de ΔT_{ad} . a)-c) bulk, d)-f) SPSPolvo y g)-i) SPScintas.

El efecto elastocalórico tiene una potencial aplicación en la refrigeración, por lo que es importante conocer la respuesta máxima al estímulo de cada aleación de interés. En la figura 57 se presentan los ciclos de medición que mostraron un mayor cambio de temperatura adiabático durante la liberación del esfuerzo.

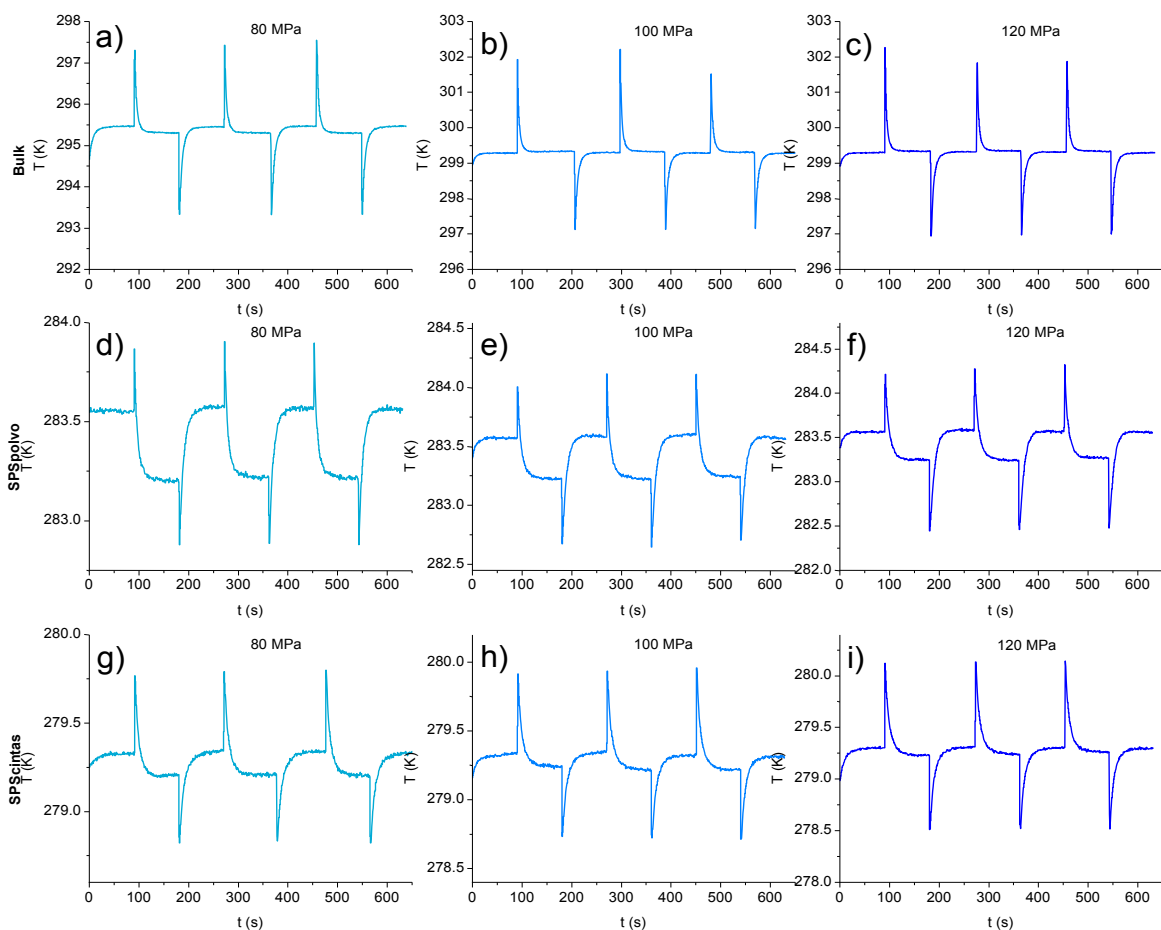


Figura 57. Ciclos de medición con $-\Delta T_{ad}$ máximo para cada muestra. a)-c) bulk, d)-f) SPSpolvo y g)-i) SPScintas.

3.6.1. Determinación y comparación del ΔT_{ad} en función del método de síntesis.

Para cada temperatura y esfuerzo se construyó la curva de ΔT_{ad} para cada una de las muestras (figuras 58-60), se debe observar que la escala del eje Y se ajustó para cada muestra mientras que en el eje X se tiene la misma magnitud. El bulk presenta una manifestación del eC en un amplio intervalo de temperaturas que va de 285 a 320 K, alcanzando los máximos valores de ΔT_{ad} al ser medido alrededor de los 300 K (figura 58).

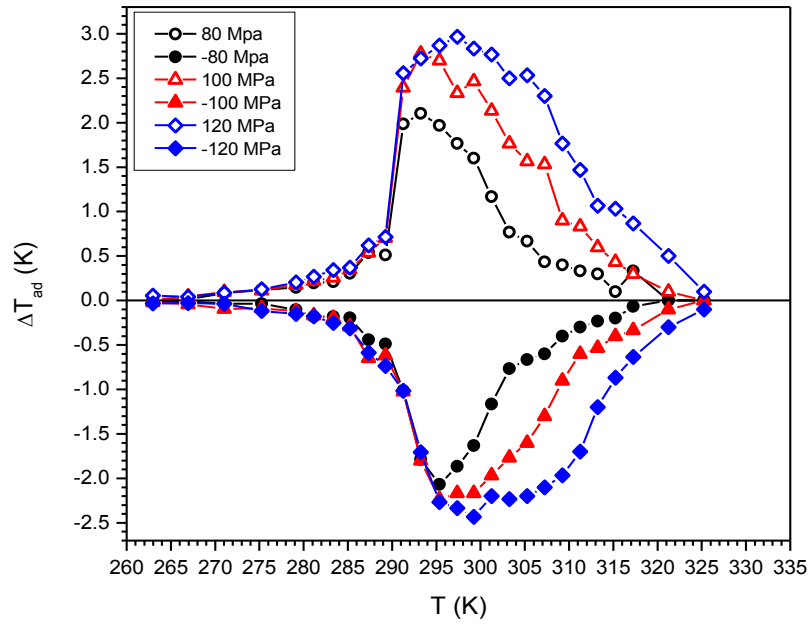


Figura 58. ΔT_{ad} medido en la muestra en bulk de $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$.

Para el sinterizado SPS de polvos se obtuvieron menores valores de ΔT_{ad} y en un intervalo de temperatura de medición más cerrado (figura 59).

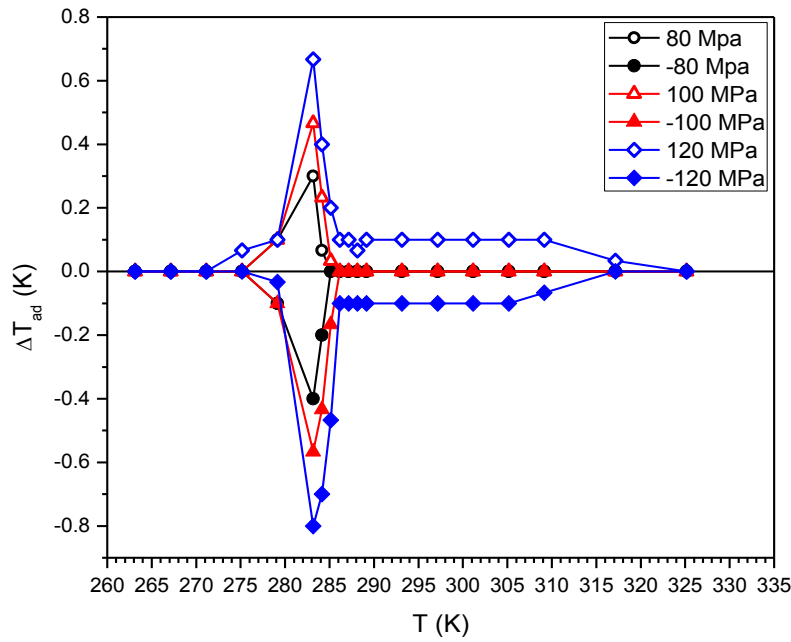


Figura 59. ΔT_{ad} medido en la muestra sinterizada por SPS de $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$ en polvo.

Por otra parte, el sinterizado SPS a partir de cintas de la aleación (figura 60) presentó un cambio de temperatura adiabático en un intervalo de temperatura más amplio que el sinterizado de polvo. Los máximos de ΔT_{ad} se presentan alrededor de los 280 K y se observa que para los esfuerzos más altos adquiere un valor casi constante que posiblemente se extienda a mayor temperatura.

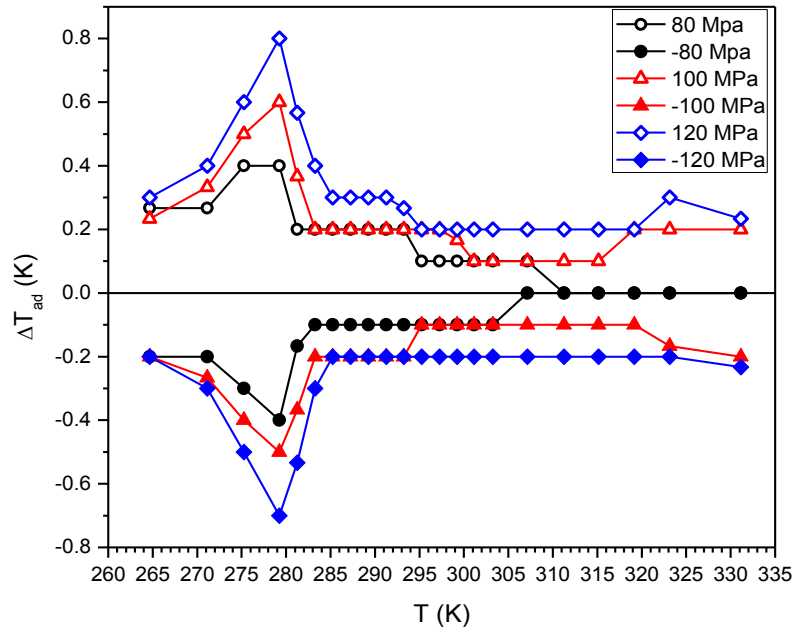


Figura 60. ΔT_{ad} medido en la muestra sinterizada por SPS de $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$ en cintas.

A continuación se presenta un gráfico en donde se hace la comparación directa de los valores de cambio de temperatura adiabático para cada muestra cuando se sometieron a un esfuerzo de 120 MPa (figura 61). Se observa que la aleación en bulk es la que presenta un mayor ΔT_{ad} en un intervalo amplio de temperatura que además está alrededor de ambiente, se tienen valores máximos de 3 y -2.5 K para carga y descarga respectivamente. En contraste con esos resultados se tienen a los valores obtenidos para las muestras sinterizadas, las cuales exhiben sólo un tercio del valor máximo que se logró para la aleación $Ni_{55}Fe_{11}Ga_{27}Mn_7$ en bulk.

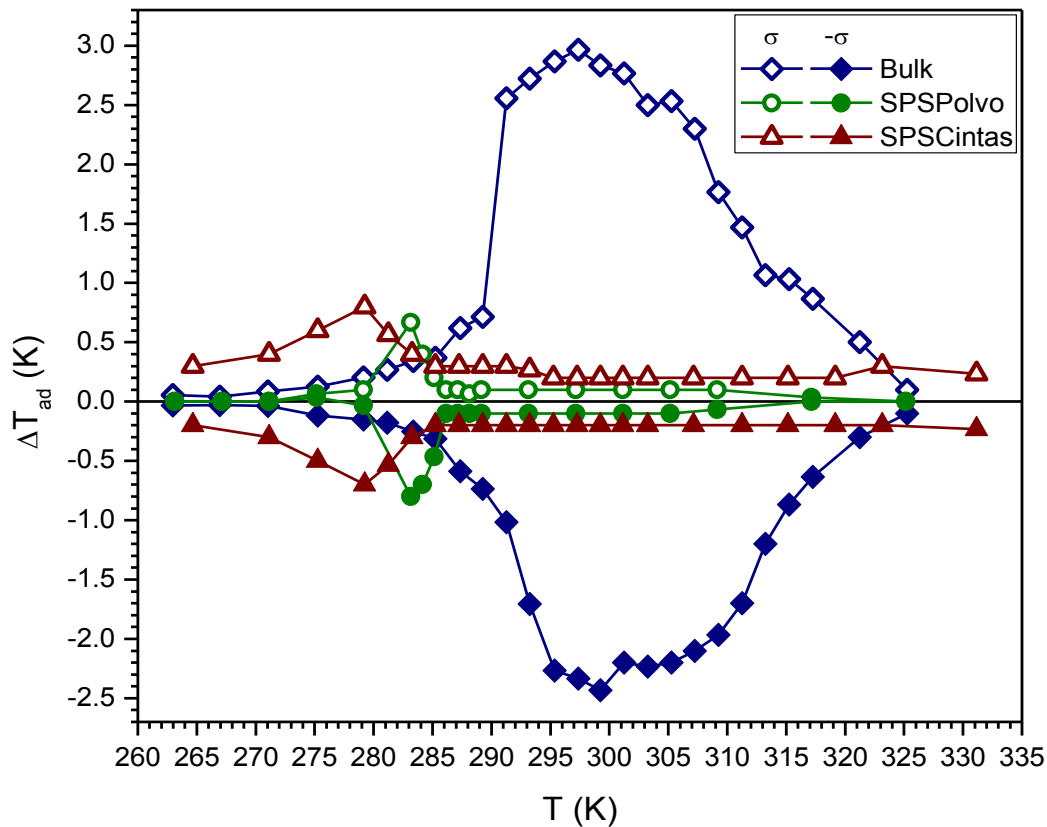


Figura 61. ΔT_{ad} de las muestras obtenido con un esfuerzo de 120 MPa.

Entre las ventajas conocidas del SPS como método de síntesis está la de una densidad cercana a la teórica y un incremento en las propiedades mecánicas. Por su parte, el melt-spinning ofrece un material con textura y reduce la presencia de fases “espurias” pero típicamente ofrece un material muy frágil. El análisis de los resultados muestran que es factible la síntesis de un consolidado obtenido por SPS a partir de cintas fabricadas con melt-spinner, lo que busca combinar las ventajas de ambos métodos.

Los resultados de difracción de rayos X comprueban la ausencia de la fase γ en las cintas previas a su sinterizado. El consolidado hecho a partir de cintas presentó fase γ y una marcada reducción de la textura respecto al material en cintas, sin llegar a un material isotrópico donde la difracción del plano (4 0 0) tiene baja intensidad.

Estos resultados son congruentes con la caída de ΔS_{Tr} de transformación desde $19.1 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, presente en las cintas hasta $16.9 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ mostrado en su sinterizado, considerando que la fase γ no presenta transformación martensítica.

También se pueden relacionar los resultados obtenidos de la medición de cambio de temperatura adiabático con el método de síntesis de la aleación. El comportamiento de las muestras está ligado con la influencia de la anisotropía en la medición del eC [48]. El efecto de la reducción de la textura y aparición de la fase γ en el consolidado de cintas puede ser debido a la temperatura máxima alcanzada durante el sinterizado (965°C), ambos factores se relacionan con la obtención de un valor moderado de ΔT_{ad} en la muestra SPScintas respecto al bulto. Entonces cabría esperar que mantener la temperatura del sinterizado por debajo de 850°C [31] evite o disminuya la fase γ presente en la aleación, esto aunado a una mejora en las propiedades mecánicas de la aleación aumenta la posibilidad de dar una aplicación tecnológica al material en el área de refrigeración en este caso.

.El sinterizado de polvo mostró valores bajos debido a que el proceso de SPS se realizó a partir de un material isotrópico donde no había ninguna dirección con crecimiento preferencial. Ahora, la fusión en horno de arco permite obtener anisotropía cristalina en la aleación. Los resultados de difracción de rayos X muestran que los granos columnares del bulto están orientados principalmente en la dirección $[1\ 0\ 0]$, reportada como la de mayor respuesta elastocalórica en un monocristal Ni-Fe-Ga [48].

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

La medición del efecto elastocalórico en una aleación anisotrópica del sistema Ni-Fe-Ga sinterizada por spark plasma sintering a partir de cintas elaboradas por melt spinning involucra la evaluación de la factibilidad de la síntesis, para lo cual las técnicas de calorimetría diferencial de barrido y difracción de rayos X tuvieron un papel importante. La medición y comparación del cambio de temperatura adiabático entre las muestras sinterizadas a partir de polvo y cintas muestra un valor ligeramente mayor en el sinterizado, sin embargo el valor máximo se presentó en el bulk texturado. En este capítulo se citan los resultados más relevantes de esta tesis así como las perspectivas que derivan de ella.

4.1. Conclusiones

1. Se lograron consolidar, mediante SPS, las cintas de la aleación $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{11}\text{Ga}_{27}\text{Mn}_7$ manteniendo parcialmente la textura.
2. La obtención de un espécimen tridimensional a partir de cintas facilitó la evaluación del efecto elastocalórico.
3. Mediante la aplicación de un esfuerzo moderado se encontró que el sinterizado de cintas presentó cambio de temperatura adiabático en un intervalo de mayor amplitud comparado con el consolidado de polvos.
4. Se determinó que la aleación de estudio presentó fase γ en un porcentaje aproximado a 6%. El proceso de sinterizado promovió el aumento de dicha fase disminuyendo la entalpia de transformación.

4.2. Perspectivas

El análisis de los resultados ofrece una primera guía para la obtención de un material que presente textura cristalina y sea sinterizado por SPS. Para mejorar los resultados se plantea una serie de consideraciones en el proceso de síntesis.

- Estudiar la textura cristalina del sinterizado de cintas.
- Estudiar el efecto de la magnitud del esfuerzo uniaxial durante el proceso de sinterizado.
- Estudiar el efecto de la temperatura máxima en el sinterizado.
- Ajustar el tratamiento térmico para controlar la abundancia de fase γ en la aleación.
- Evaluar las propiedades mecánicas de las piezas sinterizadas y compararlas con las que presenta el bulk.

REFERENCIAS

- [1] D. William and J. Callister, "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales," *Reverté*, p. 804, 1995.
- [2] D. Porter and K. Easterling, "Phase transformations in metals and alloys," *Chapman Hall*, p. 439, 1992.
- [3] A. Umantsev, "Martensitic Transformation," *ResearchGate*, no. May, 2014.
- [4] P. O. Castillo-Villa, "Influencia del Contenido de Hierro en la aleación Ferromagnética con Memoria de Forma de tipo Ni-Fe-Ga," Centro de Investigación en Materiales Avanzados, 2007.
- [5] J. W. Christian, G. B. Olson, and M. Cohen, "Classification of Displacive Transformations: What is a Martensitic Transformation?," *Le J. Phys. IV*, vol. 5, no. C8, pp. C8-3-C8-10, 1995.
- [6] U. C. III, "Estudio e implementación de actuadores basados en aleaciones sma," 2010.
- [7] M. Almonacid Kroeger, "Control de posición usando Shape Memory Alloy (SMA). Diseño y construcción de una plataforma de experimentación para comparativa con motores DC." [Online]. Available: <http://docplayer.es/26407691-Control-de-posicion-usando-shape-memory-alloy-sma-diseno-y-construccion-de-una-plataforma-de-experimentacion-para-comparativa-con-motores-dc.html>.
- [8] F. Hernández, "Estudio de propiedades térmicas y magnéticas en aleaciones Ni-Fe-Ga-X (X = Al , Sn).," Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, 2015.
- [9] M. J. Bibby and J. G. Parr, "Capítulo 3: Martensita Consideraciones generales," vol. 202, pp. 1–23, 1964.
- [10] J. M. Barandiarán *et al.*, "Martensitic transformation in Ni-Fe-Ga alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 478, no. 1–2, pp. 125–129, 2008.
- [11] "Placa de martensita." [Online]. Available: https://www.researchgate.net/figure/Relieve-superficial-generado-por-una-placa-de-martensita-a-Esquema-de-la-deformacion_281461854_fig2.
- [12] H. Flores-Zúñiga, "Stabilité thermique de la phase \square et de l'effet mémoire double sens d'un alliage à mémoire de forme du type Cu-Al-Be.," *Inst. Nat. Sc. Appl. Lyon.*, 1993.
- [13] F. Heusler, "Über magnetische Manganlegierungen," *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, vol. 5, p. 219, 1903.
- [14] H. H. Potter, "The X-ray structure and magnetic properties of single crystals of Heusler alloy," *Proc. Phys. Soc*, vol. 41, p. 135, 1929.

- [15] "Index by Strukturbericht Designation." [Online]. Available: <https://homepage.univie.ac.at/michael.leitner/lattice/struk/index.html>.
- [16] V. Raghavan, "Al-Fe-Si (Aluminum-Iron-Silicon)," *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 30, no. 2, pp. 184–188, 2009.
- [17] J. M. Barandiarán, V. A. Chernenko, P. Lázpita, J. Gutiérrez, and J. Feuchtwanger, "Effect of martensitic transformation and magnetic field on transport properties of Ni-Mn-Ga and Ni-Fe-Ga Heusler alloys," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 80, no. 10, pp. 1–7, 2009.
- [18] A. Planes, L. Mañosa, and M. Acet, "Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 23, 2009.
- [19] Z. H. Liu *et al.*, "Martensitic transformation and magnetic properties of Heusler alloy Ni-Fe-Ga ribbon," *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.*, vol. 329, no. 3, pp. 214–220, 2004.
- [20] J. L. Sánchez Llamazares *et al.*, "Martensitic phase transformation in rapidly solidified Mn₅₀Ni₄₀In₁₀ alloy ribbons," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 1, pp. 1–3, 2008.
- [21] D. Pal and K. Mandal, "Magnetocaloric effect and magnetoresistance of Ni-Fe-Ga alloys," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 45, 2010.
- [22] Y. Li, D. Zhao, and J. Liu, "Giant and reversible room-temperature elastocaloric effect in a single-crystalline Ni-Fe-Ga magnetic shape memory alloy," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. January, pp. 1–11, 2016.
- [23] 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 - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 83, no. 17, pp. 1–6, 2011.
- [24] K. Oikawa *et al.*, "Magnetic and martensitic phase transitions in ferromagnetic Ni – Ga – Fe shape memory alloys," vol. 5201, no. 2002, pp. 79–82, 2004.
- [25] T. Omori, N. Kamiya, Y. Sutou, K. Oikawa, R. Kainuma, and K. Ishida, "Phase transformations in Ni-Ga-Fe ferromagnetic shape memory alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 378, no. 1–2 SPEC. ISS., pp. 403–408, 2004.
- [26] F. Chen, X. L. Meng, W. Cai, L. C. Zhao, and G. H. Wu, "Martensitic transformation and shape memory effect of a Ni-Fe-Ga polycrystalline alloy," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 302, no. 2, pp. 459–462, 2006.
- [27] H. Zheng, J. Liu, M. Xia, and J. Li, "Martensitic transformation of In-doped Ni₅₈Fe_{17.5}Ga_{27.5} magnetic shape memory alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 438–440,

- no. SPEC. ISS., pp. 1011–1014, 2006.
- [28] R. F. Hamilton, H. Sehitoglu, C. Efstathiou, and H. J. Maier, “Inter-martensitic transitions in Ni-Fe-Ga single crystals,” *Acta Mater.*, vol. 55, no. 14, pp. 4867–4876, 2007.
- [29] N. Ozdemir, I. Karaman, N. A. Mara, Y. I. Chumlyakov, and H. E. Karaca, “Size effects in the superelastic response of Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₇ shape memory alloy pillars with a two stage martensitic transformation,” *Acta Mater.*, vol. 60, no. 16, pp. 5670–5685, 2012.
- [30] J. E. Ulibarri, “Propiedades magnetoelásticas de aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma,” 2013.
- [31] R. Ducher, R. Kainuma, and K. Ishida, “Phase equilibria in the Ni-Fe-Ga alloy system,” *J. Alloys Compd.*, vol. 463, no. 1–2, pp. 213–219, 2008.
- [32] F. Blanco, “Hornos de arco,” 2006.
- [33] R. Serrano, “SOLIDIFICACIÓN,” 2004.
- [34] A. M. Malmoria, M. Pagnola, and M. Barone, “Estudio Magnético de Cintas de FeSiB Obtenidas mediante Melt Spinning,” in *13 Congreso Interanacional en ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales*, 2013.
- [35] F. Chen et al., “Nanocrystalline Fe₈₃P₁₆Cu₁ soft magnetic alloy produced by crystallization of its amorphous precursor,” *J. Alloys Compd.*, vol. 549, pp. 26–29, 2013.
- [36] H. Jones, “A perspective on the development of rapid solidification and nonequilibrium processing and its future,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 306, pp. 11–19, 2001.
- [37] M. Tokita, E. Bldg, K. Sc, and P. Ksp, “Mechanism of Spark Plasma Sintering,” *Ceramics*, vol. 44903, no. Mmc, pp. 605–608, 2011.
- [38] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, and M. Ohyanagi, “The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method,” *J. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 3, pp. 763–777, Feb. 2006.
- [39] X. H. Tian, J. H. Sui, X. Zhang, X. H. Zheng, and W. Cai, “Grain size effect on martensitic transformation, mechanical and magnetic properties of Ni-Mn-Ga alloy fabricated by spark plasma sintering,” *J. Alloys Compd.*, vol. 514, pp. 210–213, 2012.
- [40] T. Hungría, J. Galy, and A. Castro, “Spark plasma sintering as a useful technique to the nanostructuring of piezo-ferroelectric materials,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 11, no. 8, pp. 615–631, 2009.
- [41] K. Ito et al., “Metamagnetic shape memory effect in polycrystalline NiCoMnSn alloy fabricated by spark plasma sintering,” *Scr. Mater.*, vol. 61, no. 5, pp. 504–507, 2009.
- [42] P. O. Castillo-Villa, “Efectos calóricos en aleaciones tipo Heusler con efecto memoria de forma magnético,” Centro de Investigación en Materiales Avanzados, 2011.

- [43] A. Planes, L. Mañosa, and M. Acet, "Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, pp. 1–29, 2009.
- [44] E. Bonnot, R. Romero, L. Mañosa, E. Vives, and A. Planes, "Elastocaloric effect associated with the martensitic transition in shape-memory alloys," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 12, pp. 1–4, 2008.
- [45] J. Cui et al., "Demonstration of high efficiency elastocaloric cooling with large ΔT using NiTi wires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, 2012.
- [46] Y. Xu, B. Lu, W. Sun, A. Yan, and J. Liu, "Large and reversible elastocaloric effect in dual-phase Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₇ superelastic alloys," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 20, 2015.
- [47] Y. Xu, B. Lu, W. Sun, A. Yan, and J. Liu, "Large and reversible elastocaloric effect in dual-phase Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₇ superelastic alloys," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 20, pp. 5–9, 2015.
- [48] F. Xiao, M. Jin, J. Liu, and X. Jin, "Elastocaloric effect in Ni₅₀Fe₁₉Ga₂₇Co₄ single crystals," *Acta Mater.*, vol. 96, pp. 292–300, 2015.
- [49] L. Mañosa and A. Planes, "Materials with Giant Mechanocaloric Effects: Cooling by Strength," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 11, 2017.
- [50] J.-P. Camarillo, H. Flores-Zúñiga, and D. Ríos-Jara, "Large and reversible elastocaloric effect near room temperature in a Ga-doped Ni – Mn – In metamagnetic shape-memory alloy," *Funct. Mater. Lett.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–6, 2017.
- [51] H. J. Yu et al., "Phase transformations and magnetocaloric effect in NiFeGa ferromagnetic shape memory alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 477, pp. 732–735, 2009.
- [52] H. J. Yu, H. Fu, Z. G. Wang, and X. T. Zu, "Effect of Ge addition on the martensitic transformation temperatures of Ni – Fe – Ga alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 507, pp. 37–41, 2009.
- [53] J. Liu, N. Scheerbaum, D. Hinz, and O. Gutfleisch, "Martensitic transformation and magnetic properties in Ni-Fe-Ga-Co magnetic shape memory alloys," *Acta Mater.*, vol. 56, no. 13, pp. 3177–3186, 2008.
- [54] J. Liu, N. Scheerbaum, D. Hinz, and O. Gutfleisch, "A high-temperature coupling of martensitic and magnetic transformations and magnetic entropy change in Ni-Fe-Ga-Co alloys," *Scr. Mater.*, vol. 59, no. 10, pp. 1063–1066, 2008.
- [55] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction, 2nd edition*, Second Edi. Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1978.

- [56] J. Marcos, A. Planes, and L. Mañosa, "Magnetic field induced entropy change and magnetoelasticity in Ni-Mn-Ga alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 66, 2002.
- [57] V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, V. Sánchez-Alarcos, and J. A. Rodríguez-Velamazán, "Dependence of the martensitic transformation and magnetic transition on the atomic order in Ni–Mn–In metamagnetic shape memory alloys," *Acta Mater.*, vol. 60, pp. 1937–1945, 2012.
- [58] J. Font *et al.*, "Thermal stability and ordering effects in Ni–Fe–Ga ferromagnetic shape memory alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 481–482, pp. 262–265, 2008.