

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

**POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

**Estudio de los efectos magnetocalórico,  
elastocalórico y de estado vítreo de deformación  
en aleaciones Heusler basadas en Ni-Mn**

Tesis que presenta

**Fernando Hernández Navarro**

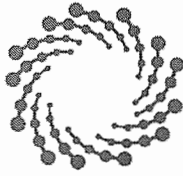
Para obtener el grado de:

**Doctor en Nanociencias y Materiales**

Director de Tesis:

Dr. Horacio Flores Zúñiga

San Luis Potosí, S.L.P., enero de 2020



**IPICYT**

## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "*Estudio de los efectos magnetocalórico, elastocalórico y de estado vítreo de deformación en aleaciones Heusler basadas en Ni-Mn*" presentada para obtener el Grado de Doctor en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Fernando Hernández Navarro** y aprobada el **veintisiete de enero de dos mil veinte** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

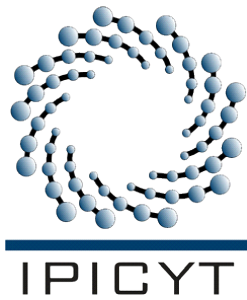
**Dr. Horacio Flores Zúñiga**  
Director de la tesis

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

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

**Dr. Armando Encinas Oropesa**  
Miembro del Comité Tutorial

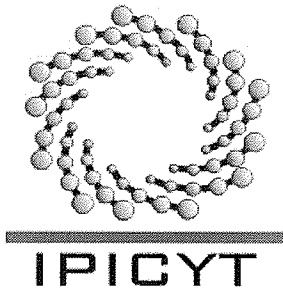
**Dr. Jorge García Rocha**  
Miembro del Comité Tutorial



## **Créditos Institucionales**

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

Durante la realización del trabajo el C. Fernando Hernández Navarro recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. 298347 de registro) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



# 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 015 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 27 días del mes de enero del año 2020, se reunió a las 12:30 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

<b>Dr. David Ríos Jara</b>	<b>Presidente</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Sergio Díaz Castañón</b>	<b>Secretario</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Armando Encinas Oropesa</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Jorge García Rocha</b>	<b>Sinodal externo</b>	<b>UASLP</b>
<b>Dr. José Luis Sánchez Llamazares</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>

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

**DOCTOR EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

sustentó el C.

**Fernando Hernández Navarro**

sobre la Tesis intitulada:

*Estudio de los efectos magnetocalórico, elastocalórico y de estado vítreo de deformación en aleaciones Heusler basadas en Ni-Mn*

que se desarrolló bajo la dirección de

**Dr. Horacio Flores Zúñiga**

El Jurado, después de deliberar, determinó

**APROBARLO**

Dándose por terminado el acto a las 13:35 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 27 días del mes de enero de 2020.

  
**Dr. Marcial Bonilla Marín**  
Secretario Académico

  
**Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez**  
Jefa del Departamento del Posgrado



## **Dedicatorias**

Dedico este trabajo a mi familia, mi madre Bertha Alicia Navarro Rojas, mi padre Santiago Hernández Gómez, mi hermano Santiago Hernández Navarro y mi hermana Ana Bertha Hernández Navarro. Ellos fueron parte fundamental durante la realización de este proyecto, desde su comienzo hasta su final. Siempre recibí su comprensión, consejos, confianza y amor. Ahora que esto termina, sé que sin ellos este camino habría sido más difícil, pero sus palabras de aliento me ayudaron en todo momento y ahora la meta ha sido cumplida.

Dedico este trabajo a mi novia Margarita López Medina, que estuvo a mi lado la mayor parte del tiempo durante la realización este proyecto. Ella estuvo conmigo en los logros y tropiezos que se presentaron durante el camino. En el transcurso de este proyecto, ella siempre confió en mí y me brindó sus ánimos para que no decayera el mío ante las adversidades que se presentaban y así poder terminarlo.

## Agradecimientos

Agradezco, al Dr. Horacio Flores Zúñiga que me ayudó durante todo este tiempo y depositó su confianza en mí para realizar este trabajo. Aun cuando en el camino cometí errores, él estaba ahí para hacérmelos ver y para hacerme mejorar día a día aprendiendo de mis errores y brindándome su experiencia.

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

Asimismo, al Dr. José Luis Sánchez Llamazares por las mediciones magnéticas de mis muestras. Al Dr. José Gonzalo González Reyes del IIM de la UNAM por las mediciones de difracción de rayos X de textura cristalina. Al Dr. David Ríos Jara de la División de Materiales Avanzados del IPICYT, al Dr. Pablo Álvarez Alonso del Departamento de Física de la universidad de Oviedo, al Dr. Daniel Enrique Soto Parra y al Dr. Christian Omar Aguilar Ortiz por su colaboración durante el desarrollo de este trabajo.

Agradezco al Dr. Martín Edgar Reyes Melo y al Dr. Osvaldo Emmanuel Lomas González, del FIME de la UANL al apoyarme en las mediciones de DMA en sus instalaciones.

Agradezco al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, así como También al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca proporcionada con número de registro No. 298347.

Agradezco a mis compañeros de la división de materiales avanzados, que estuvieron conmigo durante este tiempo, junto a los cuales viví gratas experiencias.

Agradezco a mis compañeros de laboratorio: José Daniel Navarro García y Margarita López Medina, de los cuales recibí todo el apoyo en base a su experiencia y compartí momentos muy agradables.

Agradezco al departamento de posgrado del IPICYT, en especial a Ivonne Lizette Cuevas Vélez y Juana Edith Rodríguez Delgadillo que fueron de gran apoyo para resolver cualquier duda administrativa.

Agradezco a mi comité tutorial, por el apoyo brindado durante la escritura de este trabajo, así como la disposición a resolver las dudas y las sugerencias realizadas para que este trabajo fuera lo mejor posible: Dr. Sergio Díaz Castañón, Dr. José Luis Sánchez Llamazares, Dr. Armando Encinas Oropesa y el Dr. Jorge García Rocha del IM-UASLP.

Agradezco mucho al Dr. Juan Pablo Ramón Camarillo García, por la ayuda en la realización de este trabajo. De él, recibí muchos consejos tanto en el ámbito científico como personal, esto me ayudó para seguir adelante y terminar este proyecto de la mejor manera.

## Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos Institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatorias	v
Agradecimientos	vi
Contenido	vii
Lista de Tablas	x
Lista de Figuras	xi
Resumen	xv
Abstract	xvi
Capítulo I. Introducción	1
Capítulo II. Antecedentes	7
II.1 Aleaciones de base Ni-Mn	7
II.2 Transformación martensítica	9
II.2.1 Efecto memoria de forma	14
II.2.2 Efecto superelástico	15
II.3 Propiedades magnéticas	17
II.3.1 Efecto memoria de forma magnético	19
II.4 Aleaciones Heusler	20
II.5 Efecto elastocalórico	21
II.6 Efecto magnetocalórico	24
II.7 Estado vítreo de deformación	27
Capítulo III. Metodología	32
III.1 Síntesis por fusión en horno de arco eléctrico	32
III.2 Caracterización mediante calorimetría diferencial de barrido	35
III.3 Caracterización mediante microscopia electrónica de barrido	35
III.4 Caracterización mediante difracción de rayos X	35
III.5 Caracterización de la textura cristalina mediante difracción de rayos X	36
III.6 Evaluación del efecto elastocalórico mediante cambio de temperatura adiabático ( $\Delta T_{ad}$ ) y cambio de entropía mecánico ( $\Delta S_{me}$ )	36
III.7 Caracterización magnética y evaluación del efecto magnetocalórico mediante el cambio de entropía magnético ( $\Delta S_{mag}$ )	37
III.8 Evaluación del estado vítreo de deformación mediante análisis dinámico mecánico	37

Capítulo IV. Influencia de la textura sobre el efecto elastocalórico de la aleación Ni <sub>50</sub> Mn <sub>32</sub> In <sub>16</sub> Cr <sub>2</sub>	39
IV.1 Resumen	39
IV.2 Hipótesis	39
IV.3 Objetivos	39
IV.4 Resultados y discusión	40
IV.4.1 Calorimetría diferencial de barrido	40
IV.4.2 Espectroscopia de energía dispersa	41
IV.4.3 Difracción de rayos X	42
IV.4.4 Difracción de rayos-X de textura	43
IV.4.5 Medición del efecto elastocalórico ( $\Delta T_{ad}$ )	44
IV.5 Conclusiones	49
Capítulo V. Estudio del efecto elastocalórico y magnetocalórico en la aleación Ni <sub>44.0</sub> Mn <sub>36.5</sub> In <sub>13.5</sub> Co <sub>3.8</sub> Cu <sub>2.2</sub>	50
V.1 Resumen	50
V.2 Hipótesis	50
V.3 Objetivos	50
V.4 Resultados y discusión	51
V.4.1 Calorimetría diferencial de barrido y curva M(T)	51
V.4.2 Espectroscopía de energía dispersa	52
V.4.3 Difracción de rayos X	53
V.4.5 Medición del efecto magnetocalórico ( $\Delta S_{mag}$ )	54
V.4.6 Medición del efecto elastocalórico ( $\Delta T_{ad}$ y $\Delta S_{me}$ )	56
V.5 Conclusiones	59
Capítulo VI. Influencia del estado vítreo de deformación sobre el sistema Ni <sub>50-x</sub> Mn <sub>30</sub> Ga <sub>20</sub> Co <sub>x</sub> (X= 0, 8 y 12)	60
VI.1 Resumen	60
VI.2 Hipótesis	60
VI.3 Objetivos	60
VI.4 Resultados y discusión	61
VI.4.1 Calorimetría diferencial de barrido	61
VI.4.2 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersa	62
VI.4.3 Difracción de rayos X	64
VI.4.4 Análisis dinámico mecánico	65
VI.5 Conclusiones	71
Capítulo VII. Conclusiones generales	72



Perspectivas	73
Anexo 1. Publicaciones	74
Anexo 2. Calibración del equipo de magnetodeformación.	75
Anexo 3. Cálculo para el desplazamiento de la temperatura de transformación martensítica y el esfuerzo aplicado ( $\Delta T_M/\Delta\sigma$ ).	76
Anexo 4. Cálculo para el cambio de entropía mediante la ecuación II.11	77
Bibliografía	82

## Lista de tablas

<i>Tabla I.1. Gases comúnmente usados en refrigerantes y aires acondicionados [2].</i>	4
<i>Tabla I.2. Gases alternativos con bajo-GWP para aires acondicionados [2].</i>	4
<i>Tabla II.1. Aleaciones que presentan Strain-Glass.</i>	30
<i>Tabla III.1. Purezas de los elementos empleados.</i>	32
<i>Tabla III.2. Muestras preparadas a partir de la aleación <math>Ni_{50}Mn_{32}In_{16}Cr_2</math>.</i>	34
<i>Tabla III.3. Condiciones de operación de la espectroscopia de energía dispersiva de RX.</i>	35
<i>Tabla III.4. Dimensiones de las muestras de las aleaciones <math>Ni_{50-x}Mn_{30}Ga_{20}Co_x</math> (X= 8 y 12 % at.) para DMA (L-largo A-Ancho E-espesor).</i>	38
<i>Tabla IV.1. Características térmicas de la aleación <math>Ni_{50}Mn_{32}In_{16}Cr_2</math>. Para la muestra 1, muestra 2 y muestra 3.</i>	41
<i>Tabla IV.2. Valores máximos de <math>\Delta T_{ad}</math> para 50, 75 y 100 MPa de la aleación policristalina <math>Ni_{50}Mn_{32}In_{16}Cr_2</math> con textura.</i>	45
<i>Tabla IV.3. Comparación de aleaciones de base Ni-Mn para <math>\Delta T_{ad}^{descarga}</math> y la relación <math>( \Delta T_{ad} / \Delta\sigma )</math> [92].</i>	48
<i>Tabla V.1. Características térmicas de la aleación <math>Ni_{44.0}Mn_{36.5}In_{13.5}Co_{3.8}Cu_{2.2}</math>.</i>	52
<i>Tabla VI.1. Características térmicas para las aleaciones <math>Ni_{50-x}Mn_{30}Ga_{20}Co_x</math> (X= 0, 8 y 12 % at.).</i>	62
<i>Tabla VI.2. Composición EDS para las aleaciones <math>Ni_{50-x}Mn_{30}Ga_{20}Co_x</math> (X= 0, 8 y 12 % at.).</i>	64

## Lista de figuras

<i>Figura I.1. Cambio de temperatura observado en la superficie de la Tierra entre 1901 y 2012 [1].</i>	1
<i>Figura I.2. Simulación del incremento de temperatura promedio por año entre 2075 y 2099 en México [1].</i>	2
<i>Figura I.3. Demanda de aire acondicionado por regiones entre 2010 y 2015 [2].</i>	3
<i>Figura II.1. Deformación homogénea de la red durante la transformación martensítica [53].</i>	10
<i>Figura II.2. Transformación martensítica por maclado [47].</i>	10
<i>Figura II.3. Temperaturas características de la transformación martensítica [53].</i>	11
<i>Figura II.4. Representación de variantes de martensita autoacomodadas [51].</i>	12
<i>Figura II.5. Curvas de energía libre en función de la temperatura <math>G(T)</math> para las fases martensita y austenita [54].</i>	13
<i>Figura II.6. Tipos de transformación a) No termoelástica (b) Termoelástica [56].</i>	14
<i>Figura II.7. Representación del efecto memoria de forma [49].</i>	15
<i>Figura II.8. Representación del efecto superelástico [57].</i>	16
<i>Figura II.8 (b). Dominio de estabilidad de las fases martensítica y austenítica en un diagrama <math>\sigma</math>-<math>T</math> [58].</i>	16
<i>Figura II.9. Esquema de movimiento de paredes y rotación de dominios magnéticos [59].</i>	18
<i>Figura II.10. Procesos que dominan el ciclo de histéresis [59].</i>	19
<i>Figura II.11. Reorientación de las variantes provocada por el campo magnético aplicado [63].</i>	19
<i>Figura II.12. Celda unitaria de una aleación Heusler (<math>L2_1</math>) [66].</i>	20
<i>Figura II.13. Estructura de martensita modulada monoclinica <math>6M Ni_{50}Mn_{36}In_{14}</math> [68].</i>	21

<i>Figura II.14. Cambio de temperatura adiabático en función de del cambio de entropía isotérmico para diferentes aleaciones con memoria de forma. Los símbolos abiertos corresponden a mediciones directas de <math>\Delta T</math> y <math>\Delta S</math> calculado. Los símbolos con cruz corresponden a valores de <math>\Delta T</math> y <math>\Delta S</math> estimados de calorimetría. Los símbolos sólidos corresponden a <math>\Delta T</math> y <math>\Delta S</math> de mediciones directas e indirectas respectivamente [70].</i>	23
<i>Figura II.15. Valores máximos del cambio de entropía isotérmico inducido como función del esfuerzo uniaxial para el efecto elastocalórico [70].</i>	24
<i>Figura II.16. Dependencia de la transformación martensítica (<math>M_s</math>), la temperatura de Curie de la austenita y martensita para aleaciones Ni-Mn-Z (Z= Ga, In, Sn, Sb) [4].</i>	26
<i>Figura II.17. Valores de <math>\Delta S_{mag}</math> de diferentes aleaciones Heusler de base Ni-Mn a 5 T [72].</i>	27
<i>Figura II.18. La dispersión de frecuencias de las propiedades mecánicas del estado vítreo de deformación (strain-glass), demuestran la existencia de la transición dinámicamente congelada [77].</i>	29
<i>Figura II.19. (a) Curvas ZFC/FC del <math>Ti_{48.5}Ni_{51.5}</math> mostrando desviación A <math>T &lt; T_g</math> (168K). A <math>T &gt; T_g</math> estado descongelado (“unfrozen”), y dos estados congelados a <math>T &lt; T_g</math> con diferente historial térmico. (b) Curvas ZFC/FC de relaxor (PLZT 8/65/35). (c) Curvas ZFC/FC de vidrio de spin, “cluster-spin glass” de <math>La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3</math> [78]</i>	30
<i>Figura III.1. Horno de arco eléctrico (MRF) y crisoles utilizados.</i>	33
<i>Figura III.2. Representación de los cortes realizados para obtener las muestras de la aleación <math>Ni_{50}Mn_{32}In_{16}Cr_2</math> en las que se evaluó el efecto elastocalórico.</i>	34
<i>Figura III.3. Muestra 3 de la aleación <math>Ni_{50}Mn_{32}In_{16}Cr_2</math> embebida en la resina.</i>	36
<i>Figura III.4. Equipo de magnetodeformación.</i>	37
<i>Figura IV.1. Curvas de DSC para las muestras de la aleación <math>Ni_{50}Mn_{32}In_{16}Cr_2</math>.</i>	40
<i>Figura IV.2. Espectro EDS de la aleación <math>Ni_{50}Mn_{32}In_{16}Cr_2</math>.</i>	41
<i>Figura IV.3. Patrones de difracción de las muestras 1, 2 y 3 en bulto (a)-(c) medido en la cara donde se aplicó el esfuerzo. (d) Patrón de difracción de la muestra en polvo. (e) Patrón de difracción para la estructura <math>L2_1</math> con estequiometría <math>Ni_{50}Mn_{32}In_{16}Cr_2</math>.</i>	42
<i>Figura IV.4. Esquema de la muestra para determinar la figura de polos inversa (IPF) de la muestra 3 (a). (b) IPF en el eje x. (c) IPF en el eje y. (d) IPF en el eje z.</i>	43
<i>Figura IV.5. Esquema de la medición del <math>\Delta T_{ad}</math> en función del tiempo en la dirección [001] para la aleación policristalina <math>Ni_{50}Mn_{32}In_{16}Cr_2</math>.</i>	44

<i>Figura IV.6. Valores de la medición del cambio de temperatura adiabático (<math>\Delta T_{ad}</math>) en función de la temperatura y del esfuerzo aplicado (<math>\Delta\sigma</math>) en las direcciones (a) [001], (b) [111] y (c) [011]. Las líneas continuas son para una mejor apreciación.</i>	45
<i>Figura IV.7. Curva esfuerzo-deformación en compresión para las direcciones [001] (a) y [011] (b) de la aleación <math>Ni_{50}Mn_{32}In_{16}Cr_2</math>.</i>	47
<i>Figura V.1. Transformación martensítica detectada mediante curvas de (a) calorimetría diferencial de barrido y (b) termomagnética.</i>	51
<i>Figura V.2. Espectro EDS de la aleación <math>Ni_{44.0}Mn_{36.5}In_{13.5}Co_{3.8}Cu_{2.2}</math>.</i>	52
<i>Figura V.3. Patrones de difracción de la aleación <math>Ni_{44.0}Mn_{36.5}In_{13.5}Co_{3.8}Cu_{2.2}</math> para la muestra en bulto (a), en polvo (b) y de una estructura <math>L2_1</math> (c).</i>	53
<i>Figura V.4. Curvas de magnetización en función de la temperatura a 5 mT y 5T de la aleación <math>Ni_{44.0}Mn_{36.5}In_{13.5}Co_{3.8}Cu_{2.2}</math>.</i>	54
<i>Figura V.5. Isotermas de magnetización de 0 a 5 T.</i>	55
<i>Figura V.6. Curva del cambio de entropía magnético <math>\Delta S_{mag}</math> hasta 5 T.</i>	56
<i>Figura V.7. Curvas de longitud en función de la temperatura para la transformación martensítica directa (a) e inversa (b).</i>	57
<i>Figura V.8. Curva del cambio de entropía mecánico <math>\Delta S_{me}</math> hasta 70 MPa.</i>	57
<i>Figura V.9. Cambio de temperatura adiabático (<math>\Delta T_{ad}</math>) en función de la temperatura de medición (<math>T_0</math>) y el esfuerzo aplicado (<math>\Delta\sigma</math>).</i>	58
<i>Figura VI.1. Curvas de calorimetría para las aleaciones <math>Ni_{50-X}Mn_{30}Ga_{20}Co_X</math> (<math>X= 0, 8</math> y <math>12</math> % at.).</i>	61
<i>Figura VI.2. Micrografías de las aleaciones <math>Ni_{50-X}Mn_{30}Ga_{20}Co_X</math> (<math>X= 0, 8</math> y <math>12</math> % at.).</i>	63
<i>Figura VI.3. Espectros de EDS para las aleaciones <math>Ni_{50-X}Mn_{30}Ga_{20}Co_X</math> (<math>X= 0, 8</math> y <math>12</math> % at.).</i>	63
<i>Figura VI.4. Patrones de difracción de las aleaciones <math>Ni_{50-X}Mn_{30}Ga_{20}Co_X</math> (<math>X= 0, 8</math> y <math>12</math> % at.).</i>	65
<i>Figura VI.5. Curvas de módulo de almacenamiento, <math>\tan(\delta)</math> y deformación para la aleación <math>Ni_{42}Mn_{30}Ga_{20}Co_8</math>.</i>	66
<i>Figura VI.6. Curvas FH-FC de formación para la aleación <math>Ni_{42}Mn_{30}Ga_{20}Co_8</math>.</i>	67

<i>Figura VI.7. Curvas de módulo de almacenamiento, <math>\tan(\delta)</math> y deformación para la aleación <math>Ni_{38}Mn_{30}Ga_{20}Co_{12}</math>.</i>	68
<i>Figura VI.8. Curvas FH-FC de formación para la aleación <math>Ni_{38}Mn_{30}Ga_{20}Co_{12}</math>.</i>	69
<i>Figura VI.9. Diagramas de estados para las aleaciones (a) <math>Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}</math>, (b) <math>Ni_{42}Mn_{30}Ga_{20}Co_8</math> y (c) <math>Ni_{38}Mn_{30}Ga_{20}Co_{12}</math>.</i>	70

## Resumen

En este trabajo se realizaron estudios del efecto elastocalórico, magnetocalórico y del estado vítreo de deformación en aleaciones de base Ni-Mn.

Algunas aleaciones de base Ni-Mn ferromagnéticas presentan la transformación martensítica a temperatura ambiente y presentan efectos calóricos (mecánico y magnético) alrededor de ésta, así mismo se ha encontrado que algunas de ellas presentan el estado vítreo de deformación.

Con objeto de estudiar el efecto elastocalórico y como éste es afectado por la textura en una aleación policristalina  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$ , ésta se sintetizó mediante fusión en horno de arco eléctrico para inducir la textura. Dicha característica se determinó mediante la difracción de RX en modo textura, y permitió obtener la figura de polos inversa. Esto nos permitió evaluar el cambio de temperatura adiabático ( $\Delta T_{\text{ad}}$ ) en compresión para las direcciones [001], [111] y [011], presentando un valor máximo de  $\Delta T_{\text{ad}}$  de -3.9 K, -2 K y -1.3 K durante la descarga de 100 MPa respectivamente.

Por otro lado, se sintetizó la aleación ferromagnética  $\text{Ni}_{44.0}\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}\text{Co}_{3.8}\text{Cu}_{2.2}$  texturizada con transformación martensítica, cerca de la temperatura ambiente. Esta aleación nos permitió evaluar los efectos magnetocalórico y elastocalórico en la misma aleación. Esta aleación presentó el efecto magnetocalórico en un intervalo de temperatura cercano a 30 K, a un campo magnético de 5 Tesla, con un cambio de entropía magnético ( $\Delta S_{\text{mag}}$ ) de  $18 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ . En el caso del efecto elastocalórico se encontró un valor del cambio de entropía mecánico ( $\Delta S_{\text{me}}$ ) de  $12.6 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ , además, para la figura de mérito ( $|\Delta T_{\text{ad}}|/|\Delta\sigma|$ ) se encontró un valor de  $58 \text{ KPa}^{-1}$  el cual es uno de los más altos en la literatura.

El estado vítreo de deformación fue posible obtenerlo a temperatura ambiente en las aleaciones  $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}\text{Co}_x$  ( $X = 8$  y  $12$  % at.). En el caso de aquella con  $\text{Co}_8$  se encontró coexistencia del estado vítreo de deformación y el estado martensítico con una  $T_g = 413 \text{ K}$  y una  $T_M = 263 \text{ K}$  respectivamente. La aleación  $\text{Ni}_{38}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}\text{Co}_{12}$  sólo se encontró en el estado vítreo de deformación con una temperatura  $T_g = 410\text{K}$ . En ambos casos el estado vítreo de deformación fue corroborado mediante las curvas FH-FC mostrando la no ergodicidad del sistema.

**PALABRAS CLAVE.** *Transformación martensítica, Aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma, Efecto elastocalórico, Efecto magnetocalórico, Estado vítreo de deformación.*

## Abstract

In this thesis studies of elastocaloric effect, magnetocaloric effect and strain-glass in Ni-Mn base alloys were carried out.

Some ferromagnetic Ni-Mn based alloys present the martensitic transformation at room temperature and also present caloric effects (mechanical and magnetic) around this transition. Besides, it has been found that some of them present the strain glass state.

In order to study the elastocaloric effect and how is affected by the texture in a polycrystalline alloy  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$ , this alloy was elaborated in an arc melt furnace to induce the texture. This characteristic was measured by means of a X ray diffractometer in texture mode, and an inverse pole figure was obtained. This allowed to evaluate the reversible elastocaloric effect by means of  $\Delta T_{\text{ad}}$  for [001], [111] and [011] directions, obtaining maximum values of  $\Delta T_{\text{ad}}$  of -3.9 K, -2 K and -1.3 K respectively, during the unloading of a 100 MPa compressive stress.

On the other hand, the ferromagnetic  $\text{Ni}_{44.0}\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}\text{Co}_{3.8}\text{Cu}_{2.2}$  textured polycrystal with martensitic transformation close to room temperature was elaborated. This alloy allow us to evaluate the magnetocaloric and elastocaloric effect in the same sample. This alloy showed the magnetocaloric effect in an approximate temperature range of 30 K, at 5 Tesla applied magnetic field, with a magnetic entropy change ( $\Delta S_{\text{mag}}$ ) of  $18 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ . In the case of the elastocaloric effect, it has been found a mechanical entropy change ( $\Delta S_{\text{me}}$ ) of  $12.6 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ , in addition, for the figure of merit ( $|\Delta T_{\text{ad}}| / |\Delta\sigma|$ ) a value of  $58 \text{ KGPa}^{-1}$  was obtained, which is one of the highest in the literature.

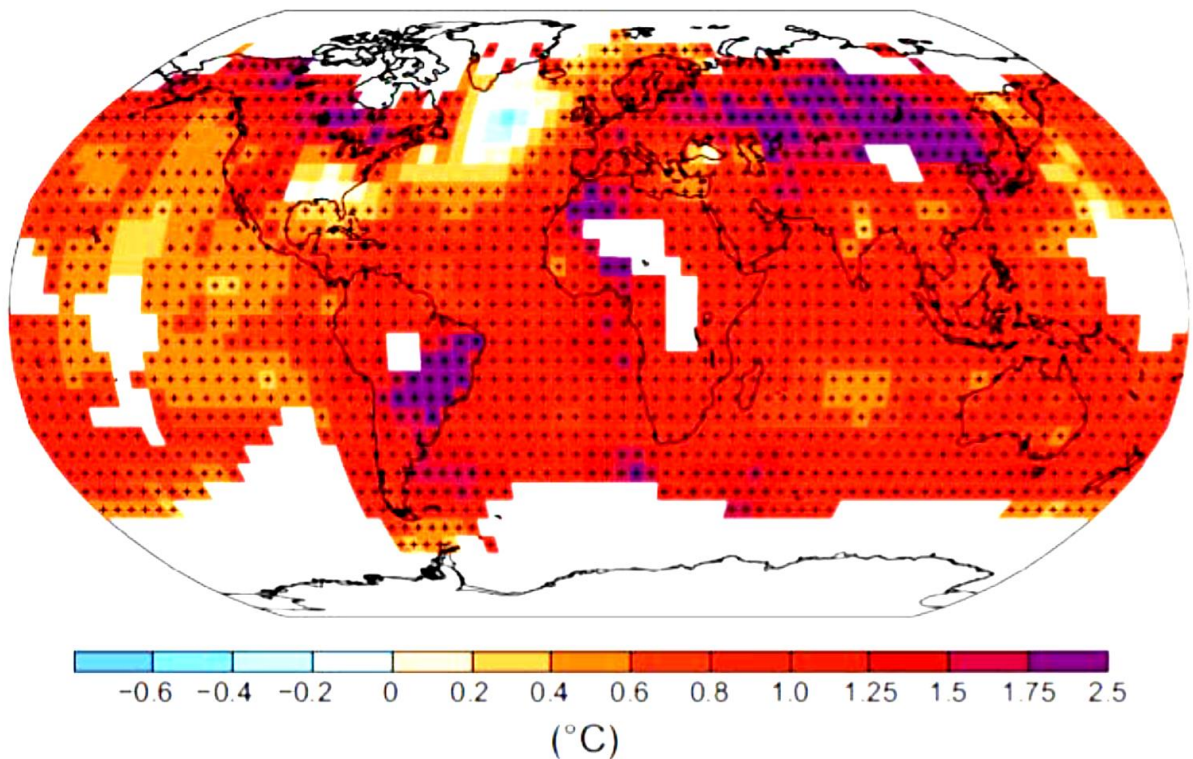
The strain glass state was obtained at room temperature in the alloys  $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}\text{Co}_x$  ( $X = 8$  and  $12\%$  at.). The alloy with  $\text{Co}_8$  presented a coexistence of strain glass state and martensitic state with  $T_g = 413 \text{ K}$  and  $T_M = 263 \text{ K}$  respectively. For the alloy with  $\text{Co}_{12}$  only the strain glass state was found with a  $T_g$  of  $410 \text{ K}$ . In both cases the strain glass state was corroborated by FH-FC curves showing the broken ergodicity in the system.

Keywords: *martensitic transformations, ferromagnetic shape memory alloys, elastocaloric effect, magnetocaloric effect, strain-glass state.*



## Capítulo I. Introducción

La temperatura promedio de la superficie del planeta ha incrementado en las últimas décadas. Evidencia científica dada por el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático se muestra en la Figura I.1, donde se observa cómo ha cambiado la temperatura promedio del planeta durante los últimos 100 años. En los polos han aumentado 2°C en promedio [1].

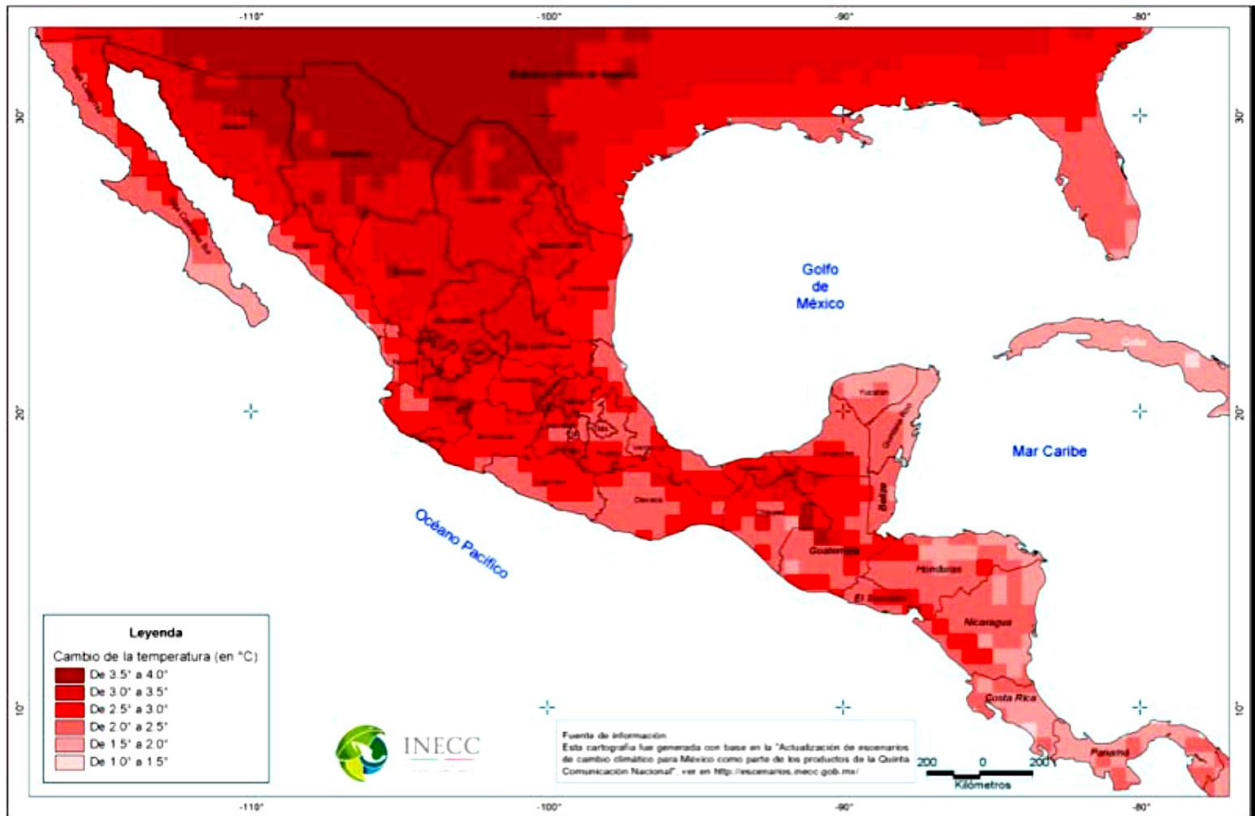


*Figura I.1. Cambio de temperatura observado en la superficie de la Tierra entre 1901 y 2012 [1].*

El cambio climático, depende del balance entre factores internos y externos del planeta. Los factores externos son la radiación solar y los ciclos orbitales de la tierra. Por otro lado, los factores internos son la composición química de la atmósfera y los ciclos del agua y del carbón.

En la Figura I.2 se presenta un estudio de simulación hecho en México por la SEMARNAT. En esta imagen se observa el cambio en la temperatura promedio por año, entre 2075 y 2099. En el norte de México podría haber un incremento de temperatura entre 3 y 4 °C, para la mayoría de las ciudades el incremento estaría

entre 1.5 y 2.5 °C y para las penínsulas el incremento será de 1 y 2 °C. Con este estudio se observó la vulnerabilidad del país ante el cambio climático [1].



**Figura I.2. Simulación del incremento de temperatura promedio por año entre 2075 y 2099 en México [1].**

De los factores internos, principalmente la composición química de la atmósfera ha sido modificada debido al uso de compuestos utilizados en procesos industriales. Un ejemplo es el uso de clorofluorocarbonos (CFC), hidroc fluorocarbono (HCFC) e hidrof luorocarbonos (HFCs) en refrigeradores y aires acondicionados. El proceso de enfriamiento se basa en la compresión y expansión del gas y cuando se liberan al medio ambiente dañan la capa ozono y/o contribuyen al calentamiento global.

La demanda de los sistemas de refrigeración a nivel mundial, tanto comercial como residencial, se muestra en la Figura I.3. Por un lado, la demanda del aire acondicionado residencial es mayor en China. Por otro lado, la demanda del aire acondicionado comercial es mayor en América del Norte.

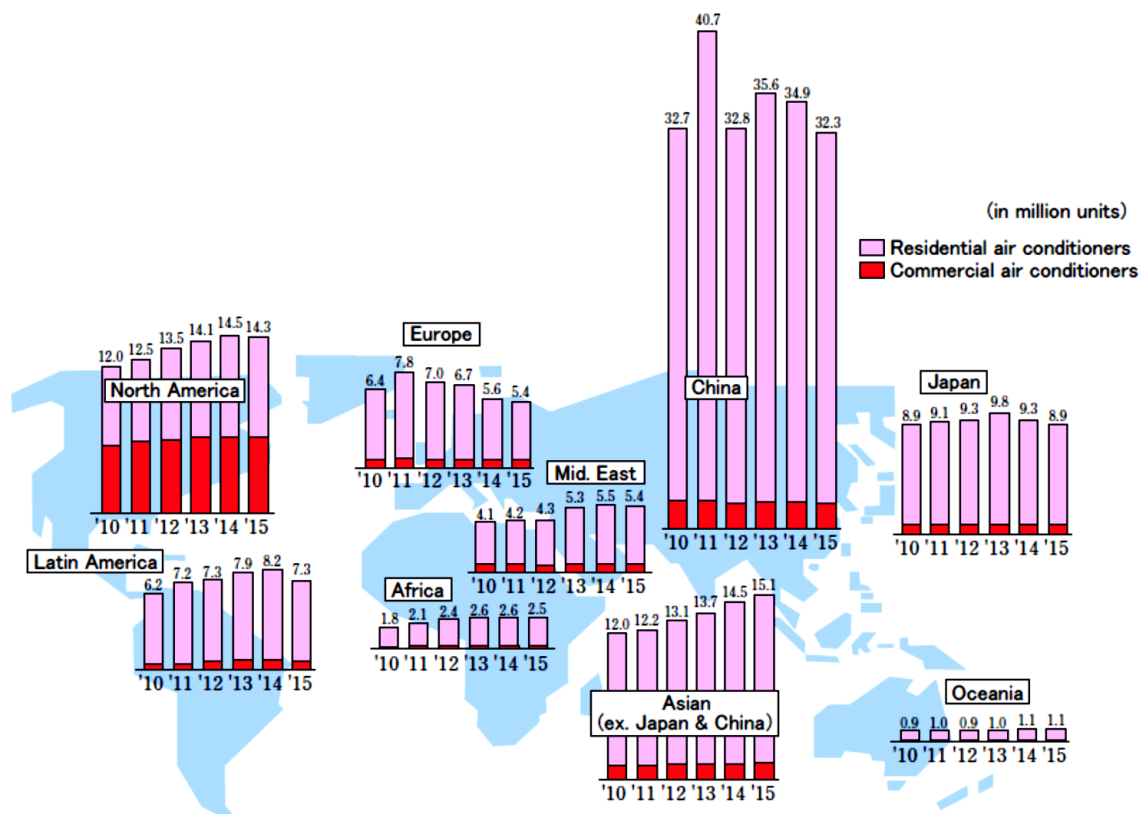


Figura I.3. Demanda de aire acondicionado por regiones entre 2010 y 2015 [2]

En algunos países una de las principales medidas preventivas para no alcanzar valores alarmantes de temperatura, como se observó en la Figura I.2, es eliminar el uso de CFC y HCFC. Además, en el 2016 se adaptó un cronograma al Protocolo de Montreal. Este cronograma consta de tres grupos de actividades que deberán cumplirse en distintas fechas, como se muestra a continuación:

1. Reducir la producción y el consumo de los HFCs comenzando en 2019 (incluido México).
2. Los países de China, Brasil y África no usarán HFCs a partir de 2024.
3. Bahrein, India, Irán, Iraq, Kuwait, Omán, Pakistán, Qatar, Arabia Saudita y los Emiratos Árabes Unidos por tener climas muy calurosos usaran HFCs hasta 2028.

Para tener una idea más clara de cómo afectan los gases de efecto invernadero se usa una medida relativa a cerca de la cantidad de calor atrapado por cada gas. Esta medida es el índice GWP (acrónimo del inglés Global-Warming Potential) calculado usualmente por periodos de 100 años. Generalmente, se usa el CO<sub>2</sub> como gas de referencia con un valor de 1 GWP por 100 años. En la Tabla I.1 se presenta el índice GWP de algunos compuestos empleados en la refrigeración. Se observan valores

mayores a 1000 GWP por 100 años en los 3 casos. Por otro lado, en la Tabla I.2 se presentan gases que reemplazan a los gases convencionales y que tienen índices GWP pequeños en comparación con los gases de la Tabla I.1 [2].

*Tabla I.1. Gases comúnmente usados en refrigerantes y aires acondicionados [2].*

Tipo de gas	Gas	GWP por 100 años
<b>HCFC</b>	R-22	1,760
<b>HFC blends</b>	R-410A	1,900
	R-407C	1,600

*Tabla I.2. Gases alternativos con Bajo-GWP para aires acondicionados [2].*

Gas	Reemplazado	GWP por 100 años
<b>R-32</b>	R-404A, R-410A	677
<b>HC-290 (i.e., R-290)</b>	R-22, R-404A, R-407C	---
<b>HC-1270 (i.e., R-1270)</b>	R-22, R-407C	---
<b>R-444B</b>	R-22, R-404A, R-407C	300
<b>R-446A</b>	R-410A	460
<b>R-447A</b>	R-410A	570
<b>R-452B</b>	R-410A	676
<b>ARM-71a</b>	R-410A	460
<b>ARM-20b</b>	R-410A	251

De acuerdo con la UNEP (United Nations Environment Programme) el refrigerante ideal debe tener las siguientes características: 1. No tóxico, 2. No Inflamable, 3. Potencial de agotamiento de ozono cero, 4. Bajo o nulo GWP, 5. Energéticamente eficiente, 6. Presiones de operación aceptables, 7. Capacidad volumétrica aceptable, 8. Bajo costo y 9. Disponibilidad comercial [2].

Comparando la Tabla I.2 y las características de un refrigerante ideal, observamos que ya se están usando gases con bajo GWP. Sin embargo, idealmente se requiere de un gas que presente nulo GWP. Por esta razón, hoy en día y para las siguientes décadas se están desarrollando nuevas tecnologías de refrigeración y aires acondicionados basados en tecnologías de estado sólido. Esta tecnología busca eliminar las emisiones directas de gases de efecto invernadero provenientes de sistemas de refrigeración y aires acondicionados.

La refrigeración en estado sólido está relacionada con los efectos calóricos de un material, los cuales se definen como la capacidad de liberar o absorber calor mediante la aplicación o remoción de un estímulo externo, Dependiendo del material y del estímulo externo, estos efectos se pueden clasificar como: Magnetocalórico (materiales ferromagnéticos y campo magnético), electrocalórico (materiales ferroeléctricos y campo eléctrico), barocalórico y elastocalórico (materiales ferroelásticos y campo mecánico) [3]. En contraste con los gases que se usan actualmente, estos materiales tienen la ventaja de presentar nulo GWP.

De los materiales estudiados por sus efectos calóricos, las aleaciones de base Ni-Mn han presentado valores gigantes ( $\Delta S = \sim 20 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) para los efectos magnetocalórico y elastocalórico a temperaturas cercanas de la transformación martensítica. Además, dependiendo de la composición química de las aleaciones y mediante la adición de otros elementos, pueden presentar estos efectos a diferentes temperaturas, ampliando el intervalo de temperaturas en que puede usarse en tecnologías de refrigeración en estado sólido [4]. Asimismo, en los estudios recientes de aleaciones de base Ni-Mn se han encontrado algunas aleaciones en el estado vítreo de deformación, estado que podría mejorar la capacidad de refrigeración.

Comparando las características de un gas refrigerante ideal con las de los materiales de refrigeración en estado sólido, se observa que se cumple con todas.

Asimismo, las aleaciones metálicas que presentan efectos calóricos relacionados con una transformación de fase en estado sólido (como la martensítica), se busca que presenten:

- a) Cambio de entropía isotérmico alto
- b) Cambio de temperatura adiabático alto con bajo campo
- c) Alta sensibilidad de desplazamiento de la temperatura de transformación en función del campo externo aplicado
- d) Alta capacidad de refrigeración

Durante las últimas décadas se ha buscado optimizar las características de las aleaciones mediante tratamientos térmicos, utilizando distintos métodos de síntesis y/o agregando uno o más elementos. Como resultado de estos estudios, se ha podido optimizar una o dos características simultáneamente. Por tal motivo, el objetivo de este trabajo es obtener aleaciones con composiciones que permitan mejorar algunas de éstas. En particular nos centramos en la textura cristalina y en elementos de aleación que sintonicen la transformación cerca de la temperatura ambiente y finalmente en composiciones que puedan generar estado vítreo de deformación (estado estáticamente desordenado).

Por otro lado, en este trabajo se presenta en el capítulo II el estado del arte para las aleaciones de base Ni-Mn relacionadas con el efecto elastocalórico, magnetocalórico y del estado vítreo de deformación. En el capítulo III se presentan las metodologías de síntesis, de caracterización y de análisis. En el capítulo IV se estudió el efecto elastocalórico en una aleación de Ni-Mn-In-Cr texturada en diferentes direcciones. En el capítulo V se estudió una aleación de Ni-M-In-Co-Cu la cual presenta dos contribuciones calóricas, una proveniente del efecto elastocalórico y otra del efecto magnetocalórico. Finalmente, en el capítulo VI se realizó un estudio para inducir el estado vítreo de deformación en aleaciones de base Ni-Mn con una temperatura de transición vítrea mayor a la temperatura ambiente. Finalmente en el capítulo VII se presentan las conclusiones generales.

## Capítulo II. Antecedentes

### II.1. Aleaciones de base Ni-Mn

Las aleaciones de base Ni-Mn se comenzaron a estudiar por sus propiedades magnéticas debido a que presentan propiedades ferromagnéticas y antiferromagnéticas en composiciones cercanas a  $\text{Ni}_3\text{Mn}$  [5]. Para ampliar más el conocimiento acerca de las propiedades magnéticas, se realizaron estudios de la estructura electrónica donde obtenían información acerca del potencial cristalino, el momento magnético y la densidad de estados electrónicos [6].

Por otro lado, se reportó que las propiedades mecánicas del sistema Ni-Mn dependen del historial térmico y mecánico, según concluye el estudio realizado por Wazzan et al. quienes realizaron un análisis mecánico dinámico en modo dinámico (módulo de pérdida y  $\tan \delta$ ) y estático (módulo elástico) [7].

En el sistema Ni-Mn E. Krén et al. en 1968 reportaron que en la composición equiatómica, a una temperatura alrededor de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  ocurría una transformación de fase sin difusión llamada transformación martensítica donde pasaba de una estructura  $B2$  a una estructura  $L1_0$  [8]. Posteriormente en 1985 K. Adachi y C. M. Wayman examinaron el comportamiento del sistema Ni-Mn alrededor de la composición equiatómica empleando diferentes tratamientos térmicos. Además, para reducir la fragilidad de este sistema y disminuir la temperatura de transformación añadieron un tercer elemento (aluminio), donde con un contenido de  $10\%$  at. lograron obtener la transformación a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , pero no encontraron una aleación con el efecto memoria de forma relacionado en general con la transformación martensítica [9].

Durante los siguientes años, los estudios realizados se dividieron en dos vertientes, por un lado, estudios para conocer y manipular las propiedades magnéticas en la vecindad de la composición  $\text{Ni}_3\text{Mn}$  [10-17]. Por otro lado, estudios relacionados con la transformación martensítica enfocados en la temperatura de transformación, histéresis térmica, cristalinidad y su microestructura en la vecindad de la composición equiatómica NiMn [18-19]. Chernenko et al. reportaron cambios en las propiedades magnéticas y térmicas debido a una transformación de fase en estado sólido en el sistema Ni-Mn-Ga con composiciones cercanas a la aleación Heusler  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  [20]. En dicho estudio, encontraron diferentes transiciones estructurales: de una estructura martensítica tetragonal a una martensita modulada  $7\text{ M}$ , así como de una martensita  $7\text{ M}$  a una martensita  $5\text{ M}$  y de una martensita  $5\text{ M}$  a una austenita  $L2_1$  asociadas a una transformación martensítica y a transformaciones intermartensíticas.

En aleaciones con composiciones cercanas a la estequiometría  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  se reportaron deformaciones extraordinarias inducidas por campo magnético de 6 y 10 %, en monocristales, así mismo se reportaron estudios de fricción interna, transformación premartensítica, deformación inducida por campo magnético y cambio de entropía magnético [21-27]. Todos estos estudios y propiedades encontrados en aleaciones del sistema Ni-Mn-Ga eran fascinantes, pero la fragilidad de estas aleaciones limitaba su aplicación. Esto incentivó que se realizaran estudios en aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma en otros sistemas. Así, Y. Sutou y colaboradores en 2004 estudiaron aleaciones parecidas al sistema  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ , pero con un tercer elemento diferente al galio (Ni-Mn-X, X= In, Sn, Sb) en donde encontraron transformaciones de fase martensíticas acompañadas de una transición magnética [28]. Estos estudios han atraído la atención de otros investigadores debido a sus múltiples propiedades y posibilidades de aplicación como sensores, actuadores y microcontroladores [29].

Asimismo, una aplicación más atractiva es la de la refrigeración en estado sólido la cual era posible en el sistema Ni-Mn-Ga mediante el cambio de entropía magnético ( $\Delta S_{\text{ma}}$ ) debido al cambio en la magnetización relacionado con la transición estructural. El  $\Delta S_{\text{ma}}$  obtenido fue de  $4.1 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  bajo un campo de 0.9 T, el cual era comparable con el obtenido en gadolinio de  $4.2 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  con un campo de 1.5 T [27]. En consecuencia, aumentó el número de estudios de aleaciones de base Ni-Mn para refrigeración magnética en estado sólido.

En 2005, T. Krenke y colaboradores analizaron el efecto de la adición de estaño en el sistema Ni-Mn a partir de la fórmula  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$  (X= 5, 10, 15, 18, 20, y 25). Reportaron que el tipo de martensita obtenido depende de la cantidad de estaño y que el efecto de memoria de forma magnético se presenta cuando X tiene un valor entre 13 y 15 % at. [30]. De igual forma en 2006 se realizó un estudio similar, pero modificando esta vez la composición del sistema Ni-Mn agregando In que sustituye al Mn mediante la fórmula  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$  (X de 5 a 25). Para este sistema reportaron que para contenidos menores a 16 % at. In el sistema presenta transformación martensítica y que había una composición crítica entre el 15 y 16 % at. In donde existía un acoplamiento entre la transformación martensítica y las propiedades magnéticas [31]. También en 2007 J. Du y colaboradores realizaron un estudio donde agregaban Sb al sistema Ni-Mn con la fórmula  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sb}_x$  (X= 12, 13 y 14), para evaluar el efecto de éste en la transformación martensítica acoplada a la transición magnética, y determinaron el efecto magnetocalórico evaluando el  $\Delta S_{\text{mag}}$  obteniéndose un valor de  $9.1 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  para 5 T [32].

Estos materiales se clasifican como aleaciones Heusler con efecto magnetocalórico para aplicación en refrigeración de estado sólido. Sin embargo, también puede aprovecharse la transformación martensítica presente en estas aleaciones para



obtener el efecto elastocalórico, que también puede ser usado en la refrigeración en estado sólido. Cabe señalar que es difícil de evaluar este efecto debido a que son aleaciones muy frágiles y no soportan altos esfuerzos comparados con los que se aplican a aleaciones con memoria de forma dúctiles, como las aleaciones de base Cu y Ti-Ni [33-37]. En la última década se han realizado esfuerzos por estudiar el efecto elastocalórico en aleaciones Heusler de base Ni-Mn-X (X = Ga, Sn, In, Sb, Al). En algunos casos se ha dopado a las aleaciones ternarias con diferentes elementos como Fe, Co, Cu, entre otros para incrementar su tenacidad y el desempeño del efecto elastocalórico. Se han obtenido valores de cambio de temperatura adiabático ( $\Delta T_{ad}$ ) durante la descarga del esfuerzo de hasta -4 K y valores de cambio de entropía mecánico ( $\Delta S_{me}$ ) desde -2 hasta -20 Jkg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. Este es un ejemplo del avance alcanzado en estas aleaciones [38-45].

## II.2 Transformación martensítica

Originalmente el término de martensita se utilizó en los aceros. A finales del siglo XIX Adolf Martens, metalurgista alemán, estudió la fase obtenida por el templado de la fase austenita, la cual fue llamada martensita en su honor. Dicha transformación martensítica es la responsable del endurecimiento en aceros [ 46].

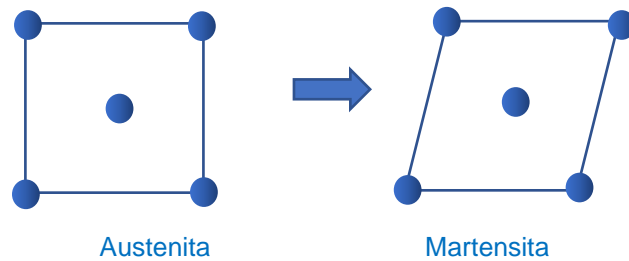
Actualmente, se ha encontrado esta transformación en diversos materiales en donde un templado produce una estructura cristalina diferente a la fase de alta temperatura, por lo cual el nombre de la transformación se generalizó para toda transformación obtenida de manera similar. La transformación martensítica se produce entre una fase de alta temperatura, llamada austenita, y una de baja temperatura llamada martensita la cual tiene las siguientes características [47]:

- a) Es de primer orden, es decir que cuando tiene lugar ocurre una discontinuidad en la primera derivada de los potenciales termodinámicos, por ejemplo, en el volumen. Además de que presenta una histéresis térmica, entre transformación directa e inversa.
- b) Es displaciva, es decir que se lleva a cabo sin difusión atómica, donde cada átomo se mueve una distancia menor a la interatómica, por lo que no hay cambio en la composición química.
- c) Ocurre por deformación homogénea de la red, en general por un corte.

Así, en 1979 se definió como una *transformación estructural displaciva de primer orden y que presenta una deformación homogénea de red, generalmente constituida por una deformación cortante* [48].

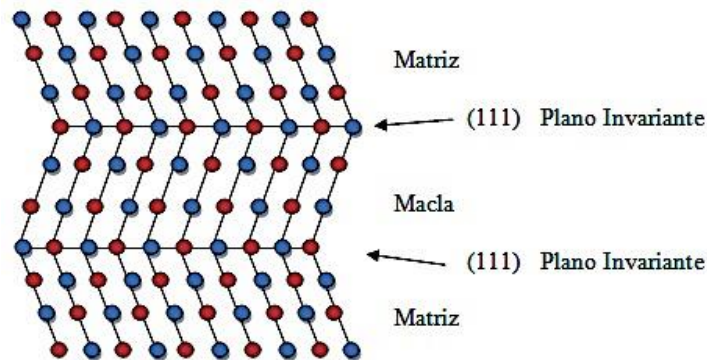
La transformación de austenita a martensita se presenta por una deformación homogénea de la red donde los átomos se desplazan una distancia necesaria para

producir una nueva estructura a partir de la fase madre, donde la red cristalina fue distorsionada por un esfuerzo cortante, como se muestra en la Figura II.1 [49].



**Figura II.1. Deformación homogénea de la red durante la transformación martensítica [53].**

La transformación martensítica produce la formación de maclas o variantes debido a la deformación homogénea previamente descrita y que mantiene 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 como se muestra en la Figura II.2 [47].



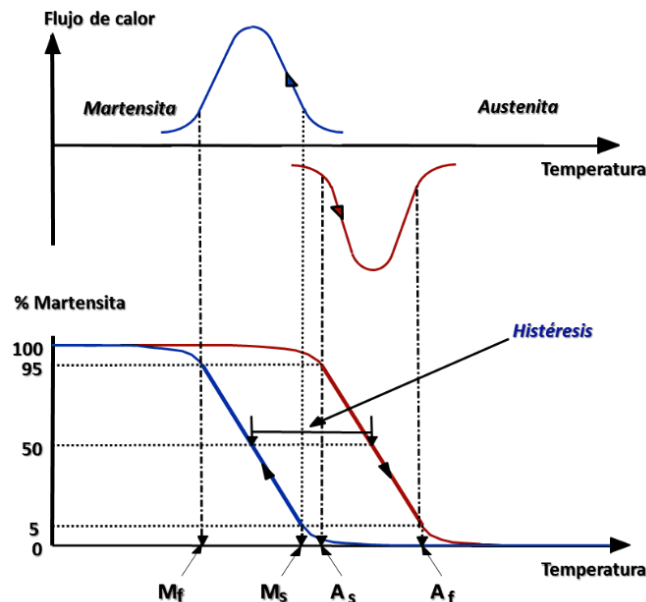
**Figura II.2. Transformación martensítica por maclado [47].**

La transformación martensítica también presenta un cambio discontinuo de entalpia,  $\Delta H$ , correspondiente a la evolución de un calor latente de transformación, donde la transformación martensítica es acompañada por la liberación de calor y la transformación austenítica es acompañada por la absorción de calor. La principal característica de una transformación de primer orden es la presencia de estados superenfriados y sobrecalentados que conducen a una histéresis térmica  $\Delta T$  [30].

Cuando ocurre la transformación martensítica, que pasa de una fase ordenada de alta temperatura y simetría llamada austenita a una fase ordenada de baja temperatura y simetría llamada martensita, las propiedades entre una fase y otra

son diferentes, lo cual se ve reflejado cuando se miden éstas durante la transformación. El intervalo de temperaturas dentro del cual ocurre la transformación entre una fase y otra se define por 4 temperaturas características. Estas temperaturas indican el inicio y el fin de la transformación, tanto de la fase austenita a la martensita ( $M_s$  y  $M_f$ ) como en el sentido opuesto ( $A_s$  y  $A_f$ ).

En el proceso de enfriamiento la transformación martensítica ocurre entre la  $M_s$  y la  $M_f$ , donde la  $M_s$  (por sus siglas en inglés *Martensite start*) marca el inicio de la transformación martensítica y la fracción de martensita va aumentando hasta llegar a  $M_f$  (por sus siglas en inglés *Martensite finish*) que marca el fin de la transformación. La transformación inversa de martensita a austenita ocurre durante el calentamiento de la martensita y ocurre entre  $A_s$  y  $A_f$ , en  $A_s$  se empieza a formar la austenita y termina en  $A_f$ . Comúnmente se utilizan varios métodos para determinar la temperatura de inicio y fin de una transformación de primer orden, por ejemplo, la intersección de tangentes. Otro método parte de integrar la curva de calorimetría diferencial de barrido, que permite obtener el calor disipado o absorbido, y en cada temperatura hay un área barrida que se aproxima al porcentaje de fase transformada. Al 5% de fase transformada se toma como la temperatura de inicio ( $M_s$  o  $A_s$ ) y al 95 % de fase transformada se toma como el fin de la transformación ( $M_f$  o  $A_f$ ). Este método se describe en la Figura II.3



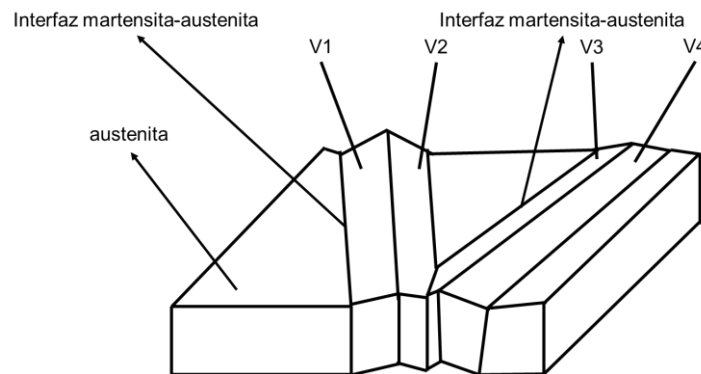
*Figura II.3. Temperaturas características de la transformación martensítica [53].*

Estas temperaturas características dependen de la composición de la aleación, y además pueden ser modificadas por tratamientos térmicos, mecánicos o

termomecánicos. Por otro lado, de las 4 temperaturas características se puede obtener una temperatura de transformación martensítica  $T_M$  como el promedio entre las temperaturas  $M_s$  y  $A_f$ , como se muestra en la ecuación II.1 [52].

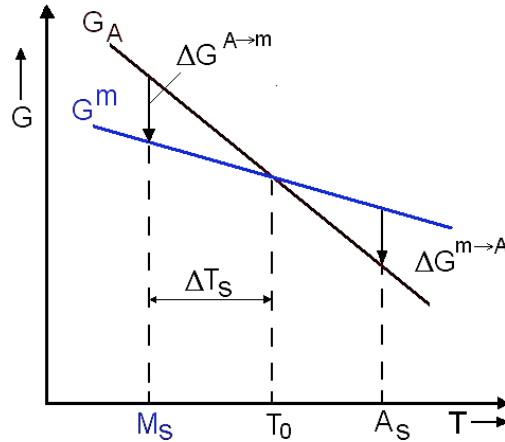
$$T_M = \frac{M_s + A_f}{2} \quad (II.1)$$

La transformación martensítica produce diferentes variantes de martensita durante el enfriamiento. Estas variantes tienen de la misma estructura cristalina, pero difieren en la orientación y en el plano de hábito de coexistencia. En general la fase austenítica es cúbica y existen 24 posibles variantes de martensita que se pueden formar. Esto es así, porque existen 6 diferentes posibilidades de planos de tipo (110) en la estructura cúbica y cuatro diferentes direcciones de corte para cada uno de ellos. Durante el enfriamiento estas variantes de martensita son igualmente probables y sus deformaciones se compensan de tal manera que el cambio de forma macroscópico es nulo [50]. La Figura II.4 muestra un esquema de las variantes.



**Figura II.4. Representación de variantes de martensita autoacomodadas [51].**

Como se mencionó anteriormente la transformación martensítica es un cambio de fase sin difusión y displaciva, lo que implica que no hay un cambio en su composición química, por lo cual se puede considerar termodinámicamente como un sistema de un solo componente. De manera esquemática, la energía libre de Gibbs de las fases austenita y martensita, en función de la temperatura se muestra en la Figura II.5. En ésta se observa que a temperaturas mayores de la temperatura de equilibrio ( $T_0$ ) la fase austenita es más estable, mientras que a temperatura por debajo de  $T_0$  la fase más estable es la martensita. Cuando se disminuye la temperatura por debajo de  $T_0$  es necesario un sobreenfriamiento para que haya una fuerza motriz suficiente ( $\Delta G^{A-M}$ ) para compensar la energía superficial asociada a las interfaces martensita-austenita, de manera que solo hasta la temperatura  $M_s$  comienza la transformación martensítica.



**Figura II.5. Curvas de energía libre en función de la temperatura  $G(T)$  para las fases martensita y austenita [54].**

De igual forma, para el proceso inverso se necesita un sobrecalentamiento que produzca la fuerza motriz de la transformación  $\Delta G^{M \rightarrow A}$  que permita la obtención de la fase austenita a partir de  $A_s$ . Estos cambios de energía libre pueden ser derivados directamente de datos medidos experimentalmente [56]. La barrera de energía, por la cual se necesita el sobreenfriamiento incluye 3 procesos diferentes; la nucleación de la martensita, el crecimiento de las variantes incluyendo su interacción y la presencia de deformaciones elásticas y/o plásticas, generadas por la martensita dentro de la austenita [57].

Una manera de calcular el cambio de entropía en la transformación martensítica es de manera indirecta como se muestra a continuación en la ecuación II.2:

$$\Delta G^{A-M} = G^M - G^A = \Delta H^{A-M} - T\Delta S^{A-M} \quad (II.2)$$

donde  $\Delta H^{A-M}$  es la entalpia y  $\Delta S^{A-M}$  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  $\Delta H^{A-M}$  puede ser medida mediante calorimetría y  $T_0$  se obtiene aproximadamente de la ecuación II.3:

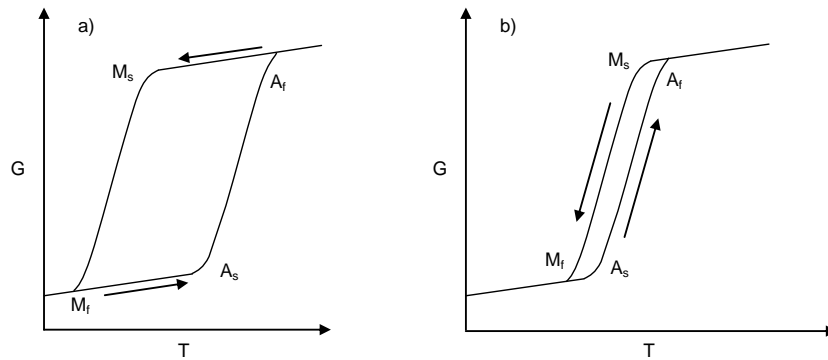
$$T_0 \approx \frac{(A_s + M_s)}{2} \approx \frac{(A_f + M_f)}{2} \approx \frac{(M_{50} + A_{50})}{2} \quad (II.3)$$

Así, es posible calcular el cambio de entropía indirectamente:

$$\Delta S^{A-M} = \frac{(\Delta H^{A-M})}{T_0} \quad (II.4)$$

Existen 2 tipos de transformación martensítica: termoelástica y no termoelástica (Figura II.6); el ancho del ciclo de histéresis es la barrera energética que se tiene

que vencer para iniciar la transformación. Una transformación termoelástica se caracteriza por tener una histéresis pequeña debido a diferentes efectos disipativos que operan durante la transición y la transformación no termoelástica por tener una histéresis mayor debido a la gran diferencia de volumen entre las 2 fases [55].



**Figura II.6. Tipos de transformación a) No termoelástica (b) Termoelástica [56].**

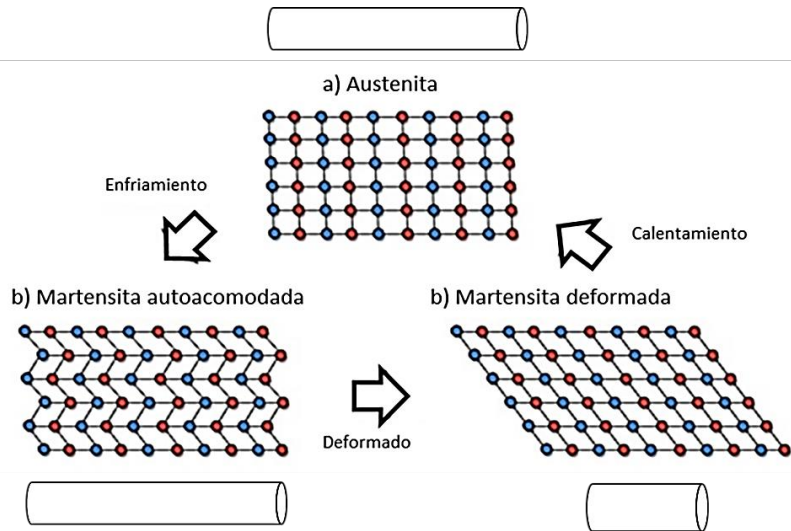
### II.2.1 Efecto memoria de forma

El efecto memoria de forma es la capacidad de algunas aleaciones martensíticas deformadas previamente de recuperar su forma original con un calentamiento.

Microscópicamente, el material está en fase martensítica, con variantes (o maclas) de martensita orientadas aleatoriamente antes de aplicar el esfuerzo. Cuando se aplica el esfuerzo, éste produce una reorientación de variantes, las cuales producen una deformación macroscópica en la dirección del esfuerzo aplicado. Al quitar el esfuerzo el material mantiene esta deformación “aparentemente plástica”, y al calentar el material, la transformación inversa tiene lugar cuando la temperatura supera  $A_F$  y cada variante de martensita recupera su estructura cristalina cúbica de la fase austenita, con lo cual toda la deformación es recuperada. Cabe señalar que si posteriormente se enfría el material por debajo de  $M_F$  (sin esfuerzo aplicado) no habrá ningún cambio de forma ya que las variantes de martensita se formarán nuevamente al azar.

En la Figura II.7 se muestra esquemáticamente el proceso del efecto memoria de forma, donde se puede observar inicialmente la transformación martensítica entre la fase austenita (a) y la martensita (b) causada por el enfriamiento por debajo de la temperatura  $M_F$ , en la cual no existe variación de forma macroscópica, debido al proceso de autoacomodamiento. Después, al aplicar el esfuerzo se presenta la deformación debida al reacomodo de variantes en la dirección de éste. Al retirar el esfuerzo se conserva una deformación residual (c), que será eliminada a través de

la transformación inversa mediante el aumento de temperatura del material por encima de la temperatura  $A_F$  recuperando así la forma original (a). En aleaciones con transformación martensítica termoelástica las deformaciones de recuperación son cercanas al 7%.



*Figura II.7. Representación del efecto memoria de forma [49].*

## II.2.2 Efecto superelástico

El efecto superelástico corresponde a un comportamiento elástico no lineal debido a la inducción con esfuerzo de otra fase cristalina. Este fenómeno, ocurre cuando a una aleación con memoria de forma se le aplica un esfuerzo en fase austenita, es decir, a temperatura por encima de  $M_s$ . La Figura II.8 muestra el comportamiento en una curva Esfuerzo vs. Deformación. A bajo esfuerzo se muestra el comportamiento lineal elástico (E) de la austenita, y cuando el esfuerzo supera el valor de  $\sigma_c$  comienza el cambio de estructura. Al final de la curva, una vez que todo el material está en fase martensita la pendiente corresponde al módulo elástico de la martensita. Al quitar paulatinamente la carga, se va recuperando la austenita, aunque la trayectoria cambia debido a la absorción y disipación de calor durante la transformación inducida por esfuerzo. El nombre de superelástico se le dio debido a que se llegan a obtener deformaciones elásticas hasta de 10%.

Microscópicamente, durante la transformación de fase inducida por esfuerzo, se formarán las variantes de la martensita favorecidas por el esfuerzo, y esto provocará una deformación importante en el sentido del esfuerzo. Al dejar de aplicar el esfuerzo gradualmente irán desapareciendo tanto las variantes de martensita formadas como la deformación, entonces el material regresará a la fase austenítica. Este comportamiento puede obtenerse sólo en un intervalo de temperaturas, y

además el esfuerzo crítico ( $\sigma_c$ ) varía según la temperatura de ensayo. Este aumento de la temperatura  $M_s$  por aplicación del esfuerzo puede observarse en la Figura II.8 (b), cuyo comportamiento está descrito por la relación de Clausius-Clapeyron (ecuación II.5) [58].

$$\frac{dS}{dM_s^\sigma} = - \frac{DH_{a \rightarrow m}}{T e_{a \rightarrow m}} \quad (II.5)$$

- $\Delta H_{a-m}$  es la entalpia específica de transformación.
- $\epsilon_{a-m}$  es la deformación del material en la dirección del esfuerzo aplicado durante la transformación.
- $M_s^\sigma$  es la temperatura  $M_s$  modificada por el esfuerzo.
- $T$  temperatura.

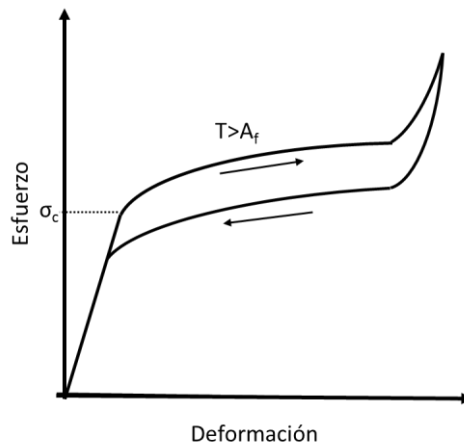


Figura II.8. Representación del efecto superelástico [57].

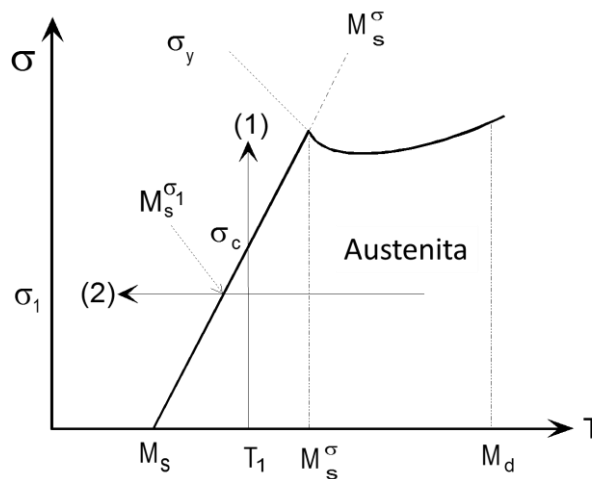


Figura II.8 (b). Dominio de estabilidad de las fases martensítica y austenítica en un diagrama  $\sigma$ - $T$  [58].



### II.3 Propiedades magnéticas

Cuando un material es sometido a un campo magnético de intensidad  $H$ , su respuesta es la inducción magnética  $B$ , y ambas se relacionan a través del parámetro permeabilidad magnética del medio  $\mu_0$  y de la magnetización del medio  $M$  de la siguiente manera como se muestra en la ecuación II.6:

$$B = \mu_0(H + M) \quad (\text{II.6})$$

Donde  $M$  se define a su vez como el momento magnético  $m$  por unidad de volumen de un sólido ( $v$ ), ecuación II.7:

$$M = \frac{m}{v} \quad (\text{II.7})$$

También  $\sigma$  se define como la magnetización específica, que a su vez es el momento magnético  $m$  por unidad de masa del material ( $w$ ), ecuación II.8.

$$\sigma = \frac{m}{w} \quad (\text{II.8})$$

Todo material presenta cierto comportamiento magnético, dependiente de su estructura atómica y su temperatura entre otros aspectos, pero comúnmente sólo se denominan medios magnéticos aquellos que presentan una magnetización  $M$  más notable. Por otro lado, se conoce como susceptibilidad magnética al grado de magnetización que presenta un material cuando se encuentra sometido a la influencia de un campo magnético  $H$  como se representa en la ecuación II.9:

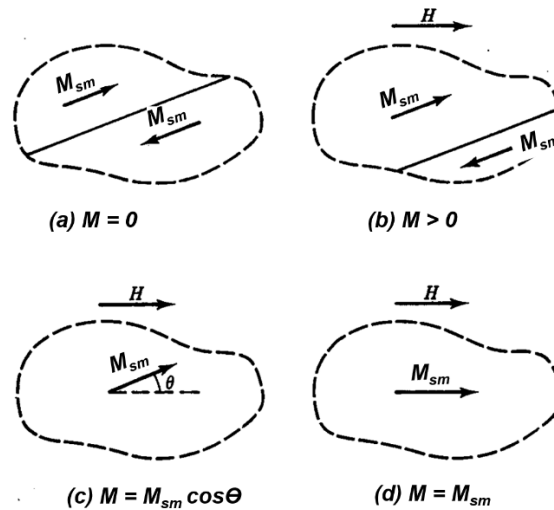
$$M = \chi H \quad (\text{II.9})$$

Donde  $\chi$  es la susceptibilidad magnética.

Existen materiales, que son capaces de mostrar un comportamiento magnético espontáneo mucho mayor que el resto en ausencia de un campo magnético. Como su susceptibilidad depende de  $H$ , la aparente relación lineal anterior entre el campo magnético y la magnetización se convierte en realidad en una forma sigmoidea muy característica, apareciendo histéresis en algunos casos si se mide  $M$  haciendo recorrer a  $H$  un cierto margen en los dos sentidos. Los así denominados ciclos de histéresis variarán su forma para un mismo material magnético según la composición o tamaño de grano del material a medir. Después de una medición magnética resultan, como una característica de un material ferromagnético clásico, gráficas sigmoideas [60, 61].

Weiss introdujo la hipótesis de la existencia de los dominios magnéticos: un material ferromagnético en el estado desmagnetizado está dividido en regiones llamadas dominios magnéticos. Cada región es magnetizada espontáneamente con un valor de saturación  $M_{sm}$ , pero la suma vectorial de los momentos magnéticos de todos los dominios está organizada de tal manera que no producen una magnetización neta

( $M = 0$ ). En la Figura II.9 se presenta un esquema del proceso de magnetización que parte de una muestra del estado multidominio al estado monodominio. En la Figura II.9 (a) se presenta una porción de una muestra donde hay 4 dominios, el límite de separación entre los dominios es llamado pared de dominio. En la Figura II.9 (b) se aplica el campo magnético externo y el desplazamiento de las paredes de dominio causa el crecimiento de los dominios más favorables respecto a la dirección del campo magnético aplicado. En las Figuras II.9 (c) y (d) se observa que los dominios más favorables permanecen en este punto, y como desplazar las paredes de dominio es energéticamente más costoso que reorientarse, la magnetización rota paralelamente a la dirección en la que se aplicó el campo magnético externo y el material está saturado magnéticamente ( $M_{sm}$ ) [59].



**Figura II.9. Esquema de movimiento de paredes y rotación de dominios magnéticos [59].**

La magnetización de una muestra puede producirse por el desplazamiento de las paredes de dominio o por la rotación de la magnetización. Las formas en la curva del ciclo de histéresis se asocian a los diferentes procesos que ocurren al magnetizar un material, como el desplazamiento de paredes de dominio reversible, el desplazamiento de paredes de dominio irreversible y la rotación de la magnetización Figura II.10.

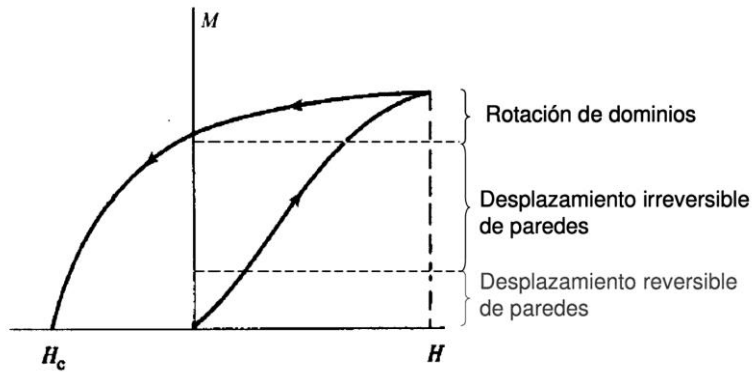


Figura II.10. Procesos que dominan el ciclo de histéresis [59].

### II.3.1 Efecto memoria de forma magnético

Las aleaciones con el efecto memoria de forma que además son ferromagnéticas, presentan el efecto memoria de forma magnético, el cual está relacionado con el desplazamiento de las paredes de dominio y las variantes de martensita. En algunas aleaciones de base Ni-Mn, por ejemplo: Ni-Mn-Ga y Ni-Mn-In, pueden presentar el efecto memoria de forma magnético gracias a la anisotropía magnetocristalina y los cambios en las variantes de martensita que pueden ocurrir considerando un momento magnético neto en cada variante de martensita. Por lo tanto, en fase martensítica la aplicación de un campo magnético puede provocar la redistribución de los momentos magnéticos y por consiguiente la redistribución de variantes de martensita, debido a que la energía necesaria para rotar la magnetización es mayor que la energía requerida para mover la macla. Entonces, es más favorable energéticamente mover las fronteras de macla en lugar de rotar la magnetización, esto provocará el crecimiento de las variantes orientadas en la dirección del campo externo como se muestra en la Figura II.11 [62].

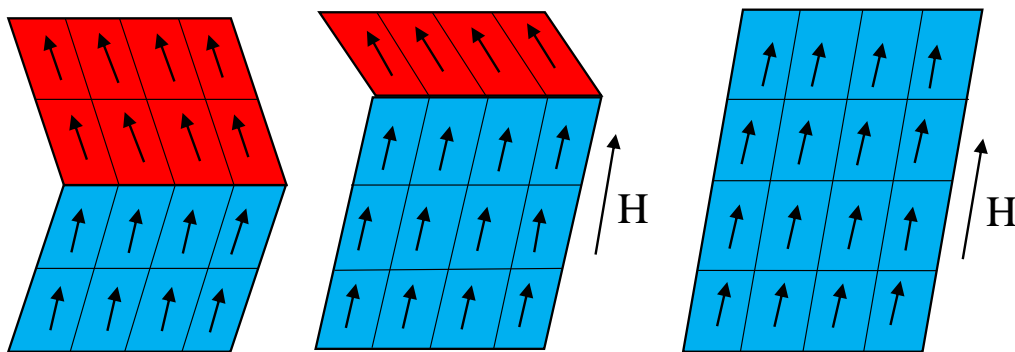


Figura II.11. Reorientación de las variantes provocada por el campo magnético aplicado [63].

En los materiales ferromagnéticos naturales como el Fe y el Ni la deformación resultante por la magnetostricción es del orden de  $10^{-4}$  %, magnitud relativamente pequeña si se compara con la que presenta la aleación Tb-Dy-Fe (Terfenol-D) cuya deformación alcanza el 0.1%. En contraste, las aleaciones magnéticas con memoria de forma pueden mostrar deformaciones inducidas por campo magnético hasta el 10% [64, 65].

#### II.4 Aleaciones Heusler

En 1903 A. Heusler reportó que la adición de elementos como Al, In, Sn, Sb o Bi en la aleación Cu-Mn provoca la obtención de un material ferromagnético, incluso cuando no tiene elementos ferromagnéticos. Posteriormente, Potter reveló en la aleación Cu-Mn-Al mediante mediciones de rayos-X que todos los elementos de este sistema estaban ordenados en una red FCC. A las estructuras de estas aleaciones se les llamó Heusler [66].

Las aleaciones Heusler con compuestos intermetálicos ternarios, en la composición estequiométrica  $X_2YZ$  con estructura  $L2_1$  donde L significa el tipo de estructura (L=Alloys) y la estequiometría  $X_2YZ$  viene dada por un número y un subíndice, en este caso  $2_1$  (nomenclatura Strukturbericht). El hecho de tener orden químico en la aleación implica que cada especie atómica ocupa sitios exclusivos dentro de la estructura cristalina.

La Figura II.12, corresponde a la estructura tipo  $L2_1$ , donde se muestran las subredes FCC, en las que átomos X (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 Y (manganeso)  $(\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$ ,  $(\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4})$ ,  $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4})$ ,  $(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4})$  y un tercer elemento Z (como Ga, Sn, In, Sb, entre otros) ocuparán las posiciones  $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$ ,  $(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4})$ ,  $(\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4})$ ,  $(\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4})$  en aleaciones de base Ni-Mn [66].

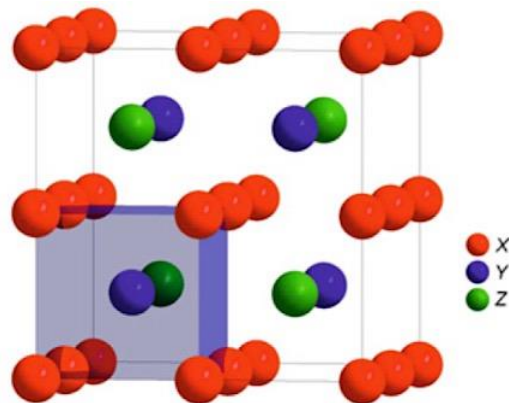
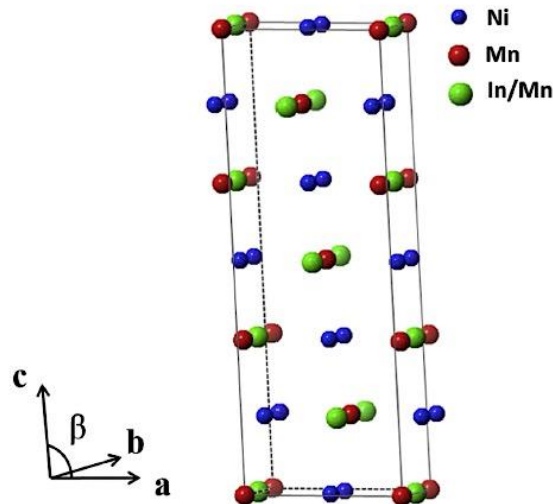


Figura II.12. Celda unitaria de una aleación Heusler ( $L2_1$ ) [66].

La transformación de austenita ( $L2_1$ ) en martensita puede resultar en una estructura tetragonal llamada martensita no modulada (la celda unitaria no es dependiente de los planos cristalinos) o una superred con una modulación (la celda unitaria es dependiente de los planos cristalinos), donde la modulación es un conjunto de planos en los cuales la estructura se repite. En aleaciones de base Ni-Mn se han reportado diferentes estructuras para la fase martensita desde tetragonal hasta diferentes modulaciones las cuales pueden ser 6M (3M), 10M (5M), 14M (7M). También se ha reportado que la modulación resultante es susceptible a la composición química en las aleaciones Ni-Mn-Ga, Ni-Mn-In y Ni-Mn-Sb [67]. En la Figura II.13 se presenta una estructura modulada 6M con un grupo espacial  $P2/m$  con parámetros de red  $a = 0.439$  nm,  $b = 0.562$  nm,  $c = 1.299$  nm y  $\beta = 93.04^\circ$  para una aleación del sistema Ni-Mn-In.

Algunas aleaciones Heusler presentan transformación martensítica y ferromagnetismo, de ahí el gran interés por el estudio de estas aleaciones. También, debido a que los átomos ocupan posiciones específicas, se estudia el efecto de agregar muy pequeñas cantidades de otros elementos (dopantes) y cómo cambian sus propiedades tanto magnéticas como mecánicas, para mejorar los valores y propiedades resultantes en el efecto elastocalórico y magnetocalórico.



*Figura II.13. Estructura de martensita modulada monoclinica 6M  $Ni_{50}Mn_{36}In_{14}$  [68].*

## II.5 Efecto elastocalórico

El efecto elastocalórico se refiere a la respuesta térmica de un sólido cuando es sometido a un esfuerzo externo uniaxial. El efecto elastocalórico está relacionado con la liberación o absorción del calor latente relacionado con una transición de primer orden, el cual puede ser grande para valores moderados del esfuerzo

aplicado en la vecindad de una transición estructural de primer orden. Esta transición puede ser la transformación martensítica y puede dar lugar al llamado efecto elastocalórico gigante (nombrado así cuando el cambio de entropía isotérmica es mayor a  $20 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ). Desde un punto de vista de aplicación, materiales con el efecto elastocalórico gigante son buenos candidatos para el desarrollo eficiente de una tecnología de refrigeración en estado sólido, la cual resulta amigable con el medio ambiente.

La medición del efecto elastocalórico se realiza mediante el cambio de entropía isotérmica ( $\Delta S_{\text{iso}}$ ) y el cambio adiabático de la temperatura ( $\Delta T_{\text{ad}}$ ) asociado con la aplicación de un esfuerzo externo, clasificados como método indirecto, casi directo y directo.

El método indirecto involucra la medición de la temperatura y la dependencia de la deformación en función del esfuerzo externo aplicado implementando las relaciones de Maxwell. Para evaluar el efecto elastocalórico se emplea la relación de Maxwell  $(dS / d\sigma)_T = (d\varepsilon / dT)_\sigma$  donde el valor del cambio de entropía mecánico ( $\Delta S_{\text{me}}$ ) está dado por la ecuación II.10.

$$\Delta S_{\text{me}}(T, \sigma) = \frac{1}{\rho} \int_0^\sigma \left( \frac{d\varepsilon}{dT} \right)_\sigma d\sigma \quad (\text{II.10})$$

Donde  $\rho$  es la densidad,  $\sigma$  es el esfuerzo ( $F/A$  con una sección transversal  $A$  que se asume constante) y  $\varepsilon = (L-L_0)/L_0$  con  $L_0$  referente a la longitud de la muestra sin esfuerzo. Una expresión alternativa en términos de la fuerza  $F$  y longitud  $L$  es representada en la ecuación II.11, donde se emplea la masa de la muestra ( $m_0$ ).

$$\Delta S_{\text{me}}(T, F) = \frac{1}{m_0} \int_0^F \left( \frac{dL}{dT} \right)_F dF \quad (\text{II.11})$$

El método casi directo está basado en realizar la calorimetría diferencial de barrido bajo la aplicación de un esfuerzo externo, donde barridos de calentamiento y enfriamiento serán realizados para diferentes valores del esfuerzo externo aplicado (constantes). Entonces, el cambio de entropía asociado con la aplicación de un esfuerzo  $\sigma$  es obtenido mediante las curvas  $S(T, \sigma)$  para diferentes valores de  $\sigma$  con la ecuación II.12.

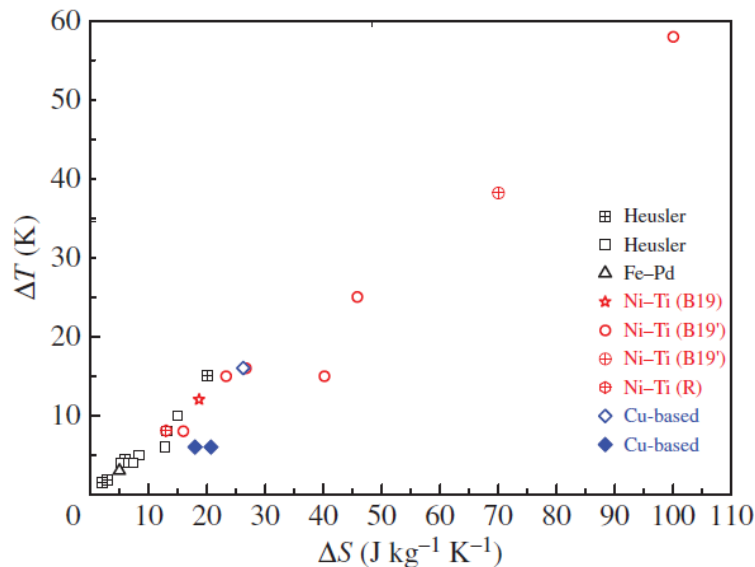
$$\Delta S_{\text{me}}(T, 0 \rightarrow \sigma) = S(T, \sigma) - S(T, 0) \quad (\text{II.12})$$

Donde  $\sigma = 0$  se refiere a la calorimetría sin esfuerzo. Mediante este método se puede calcular el cambio de temperatura adiabático por restar la curva correspondiente como se observa en la ecuación II.13.

$$\Delta T_{\text{ad}}(S, 0 \rightarrow \sigma) = T(S, \sigma) - T(S, 0) \quad (\text{II.13})$$

El método directo puede ser evaluado mediante el cambio de temperatura adiabático  $\Delta T_{ad}$  con termopares que censan la temperatura directamente de la muestra a estudiar. La medición se lleva a cabo entorno a la carga y descarga de un esfuerzo asociado con el cambio de calor en la muestra, el cual puede ser adquirido por la respuesta que proviene del termopar.

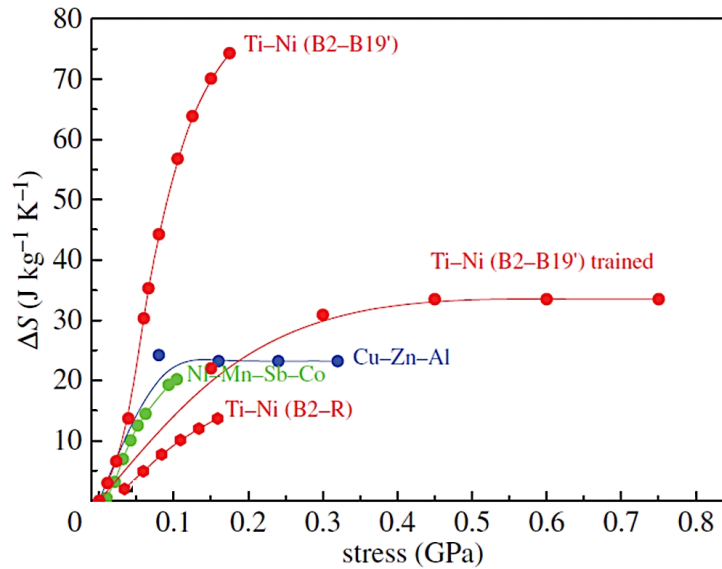
Las aleaciones Heusler son típicamente frágiles y no soportan mucho esfuerzo. Los primeros reportes del efecto elastocalórico se limitaron a máximo 10 MPa en una aleación del sistema Ni-Mn-Ga obteniendo valores del cambio de entropía de 3-6  $\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Después, estudios de dopaje, textura en el material e incluso en monocristales en algunas investigaciones las muestras se han sometido a esfuerzo de 100-300 MPa. En aleaciones Heusler se reportan valores de  $\Delta T_{ad}$  entre 2 y 15 K, los cuales son menores que los reportados en aleaciones de base Cu y Ti-Ni como se muestra en la Figura II.14.



**Figura II.14.** Cambio de temperatura adiabático en función de del cambio de entropía isotérmico para diferentes aleaciones con memoria de forma. Los símbolos abiertos corresponden a mediciones directas de  $\Delta T$  y  $\Delta S$  calculado. Los símbolos con cruz corresponden a valores de  $\Delta T$  y  $\Delta S$  estimados de calorimetría. Los símbolos sólidos corresponden a  $\Delta T$  y  $\Delta S$  de mediciones directas e indirectas respectivamente [70].

Estos valores probablemente son menores debido a que la aplicación del esfuerzo máximo se ve reducido debido a su fragilidad, pero el valor teórico del cambio de entropía máximo en aleaciones Heusler está por encima que el valor obtenido para aleaciones de base Cu alcanzando valores de  $\Delta S \sim 80 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Por lo tanto, el valor de  $\Delta T_{ad}$  esperado si el esfuerzo es suficiente para inducir toda la transformación, sería mucho mayor que en aleaciones de base Cu. En una aleación Ni-Mn-Sb-Co

se ha reportado un valor máximo de  $\Delta S \sim 20 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  con la aplicación de un bajo esfuerzo (100 MPa). En la Figura II.15 se muestra una comparación del efecto elastocalórico para aleaciones con memoria de forma en términos del cambio de entropía isotérmico inducido en función del esfuerzo.



*Figura II.15. Valores máximos del cambio de entropía isotérmico inducido como función del esfuerzo uniaxial para el efecto elastocalórico [70].*

Una buena alternativa para las tecnologías de refrigeración son materiales con efecto elastocalórico gigante donde el cambio de entropía ( $\Delta S$ ) es mayor a  $20 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Algunas aleaciones de base Ni-Mn como Ni-Mn-Ga-Fe, Ni-Mn-Ga-Co, Ni-Mn-Sn-Cu, Ni-Mn-Sb-Co, Ni-Mn-Sn-Co, Ni-Mn-In y Ni-Mn-In-Co están dentro de aleaciones con efecto elastocalórico gigante con valores de  $\Delta S$  desde  $16\text{-}54 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  haciéndolas candidatas para esta tecnología [69, 70].

## II.6 Efecto magnetocalórico

El efecto magnetocalórico se puede presentar en cualquier material magnético, debido a la interdependencia de las propiedades térmicas y magnéticas, este efecto típicamente ocurre mediante la aplicación o remoción de un campo magnético externo provocando un cambio de temperatura adiabático  $\Delta T_{ad}$  o un cambio de entropía magnético ( $\Delta S_{mag}$ ).

Cuando un material es sometido a un campo magnético, los momentos magnéticos de los átomos se reorientan en la dirección del campo magnético aplicado. Si el



campo magnético es aplicado adiabáticamente, la temperatura del material aumenta y si el campo magnético externo es removido la temperatura del material disminuye. Para evaluar el efecto magnetocalórico se emplea la relación de Maxwell  $(dS/dH)_T = (dM/dT)_H$  la cual relaciona termodinámicamente el cambio de entropía de un material magnético, el campo magnético externo, la magnetización y la temperatura. De esta relación de Maxwell se obtiene la ecuación II.14.

$$\Delta S_{\text{mag}}(T, \mu_0 H) = \mu_0 \int_0^H \left( \frac{dM}{dT} \right)_H dH \quad (\text{II.14})$$

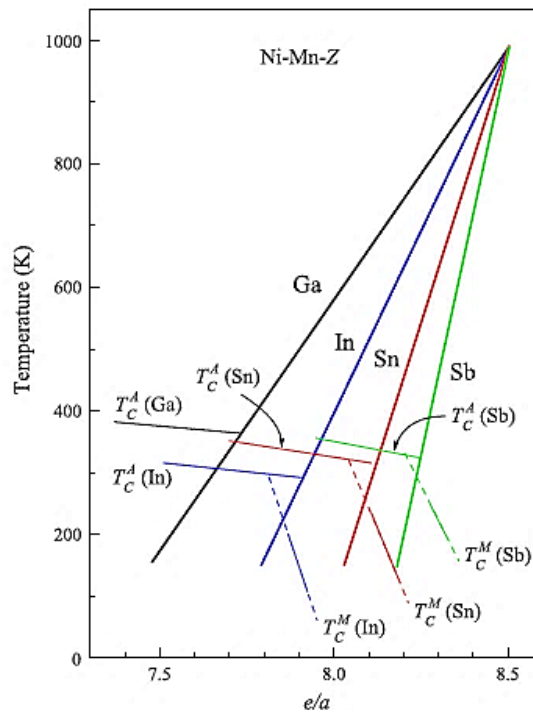
Para determinar el valor del cambio de entropía magnético  $\Delta S_{\text{mag}}$  se pueden realizar curvas de magnetización en función de la temperatura  $M(T)$  con valores de campo magnéticos constantes e integrar numéricamente implementando la ecuación II.14. Otro método para calcular el  $\Delta S_{\text{mag}}$  es mediante curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado  $M(H)$  con valores constantes de la temperatura, donde se integrarán las áreas entre los valores de las isotermas de magnetización.

Otro valor importante es la capacidad de refrigeración (**RC**), la cual relaciona la cantidad de energía que puede ser intercambiada entre la muestra y los alrededores. Este valor puede ser obtenido numéricamente mediante la ecuación II.15 para el efecto elastocalórico o magnetocalórico, los valores de integración estarán dados por el valor máximo de anchura a la altura media del  $\Delta S_{\text{iso}}$  [71].

$$RC = \int_{\Delta T} \Delta S_{\text{iso}} dT \quad (\text{II.15})$$

El efecto magnetocalórico es la respuesta térmica en el material debido a la aplicación de un campo magnético externo que produce un desplazamiento generalizado de la magnetización. En algunos sistemas, se espera un gran efecto magnetocalórico alrededor su temperatura de Curie  $T_c$ , por ejemplo, el gadolinio que presenta su temperatura de Curie alrededor de temperatura ambiente (294 K) ha sido considerado como el material más atractivo para la refrigeración magnética. En años recientes en la aleación  $Gd_5Si_2Ge_2$  se descubrió el efecto magnetocalórico gigante el cual es dos veces mayor que el presentado por el gadolinio, lo cual podría mejorar la eficiencia de esta aplicación. Sin embargo, la  $T_c$  de la aleación se encuentra alrededor de 276 K la cual es menor que la del gadolinio dificultando su aplicación a temperatura ambiente en refrigeradores magnéticos. Por esta razón, se han realizado investigaciones en la búsqueda de alternativas de materiales para su aplicación en refrigeración magnética, especialmente en materiales sin elementos de tierras raras. Dentro de la búsqueda de materiales con efecto magnetocalórico se encuentran las aleaciones Heusler de base Ni-Mn donde el átomo de Mn tiene contribuciones en la magnetización importantes. En la Figura II.16 se presentan

algunas aleaciones Heusler de base Ni-Mn donde se observa el comportamiento de la transformación martensítica y temperatura de Curie en función de la relación de electrones de valencia por átomo ( $e/a$ ) de la aleación. En la Figura II.16 se puede apreciar también que con la disminución de la relación  $e/a$  hay una disminución para el inicio de la transformación martensítica en cada caso ( $M_s$ ), así como su relación con las temperaturas de Curie, siendo posible estudiar el efecto magnetocalórico para algunos valores de  $e/a$  [4].



*Figura II.16. Dependencia de la transformación martensítica ( $M_s$ ), la temperatura de Curie de la austenita y martensita para aleaciones Ni-Mn-Z ( $Z = Ga, In, Sn, Sb$ ) [4].*

Ahora en la Figura II.17 se presenta un resumen de valores obtenidos del cambio de entropía magnético para algunas aleaciones de base Ni-Mn. Dichos valores se presentan para un campo de 5 T en función de su temperatura transición, con valores desde 2-100  $Jkg^{-1}K^{-1}$  aproximadamente. Marcados con símbolos sólidos para la transición de primer orden (FOPT) y con símbolos vacíos para la transición de segundo orden (SOPT).

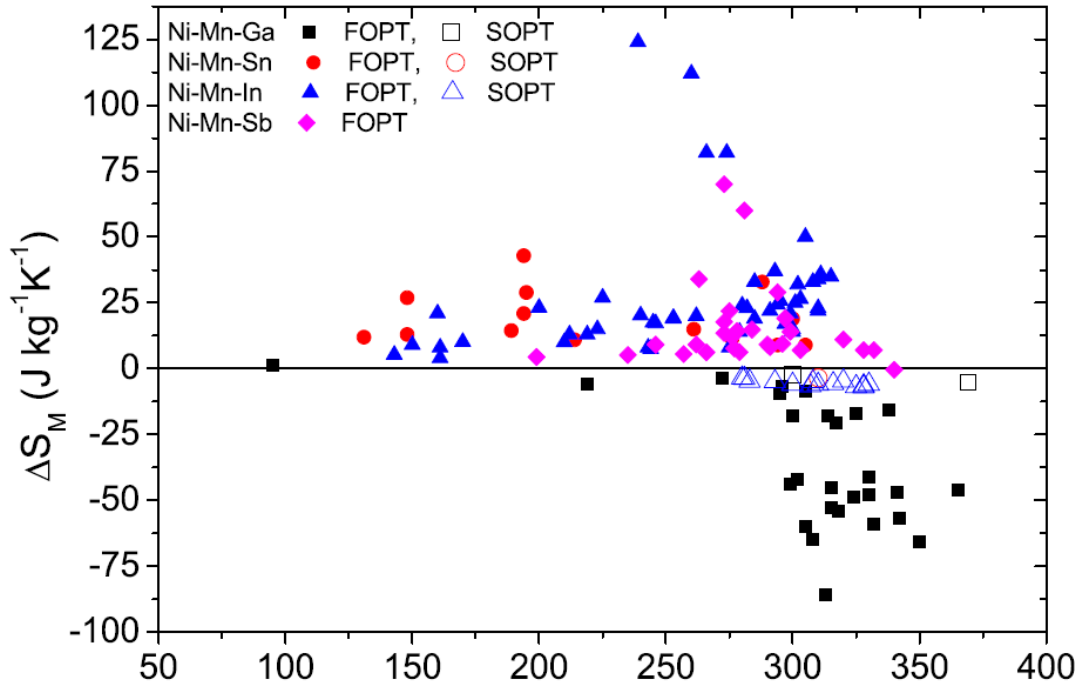


Figura II.17. Valores de  $\Delta S_{mag}$  de diferentes aleaciones Heusler de base Ni-Mn a 5 T [72].

Debido a la naturaleza de estas aleaciones, donde la transición estructural es acompañada de una transición magnética y además se cuenta con la transición magnética ( $T_C$ ) de la fase de alta temperatura (austenita). Estas aleaciones se convierten en excelentes candidatas para su aplicación en refrigeración en estado sólido mediante el efecto magnetocalórico [4, 72-73].

### II.7 Estado vítreo de deformación

En la naturaleza se encuentran transiciones orden-desorden como lo es la transición de líquido-cristal, ferromagnético-paramagnético, ferroeléctrico-paraeléctrico y austenita-martensita. Las transiciones de orden están caracterizadas por un ordenamiento a largo alcance, en el caso del cristal es el ordenamiento atómico, en el caso del ferromagnético es el orden de los momentos magnéticos, en el ferroeléctrico es el orden de los dipolos eléctricos y finalmente la martensita que tiene las deformaciones homogéneas a largo alcance.

Estas transiciones se entienden mediante la tercera ley de la termodinámica, que establece que toda materia debe tomar una forma ordenada de largo alcance a baja temperatura (entropía cero) [74]. Las fases de alta temperatura: líquido, paramagnético, paraeléctrico y austenita se consideran sistemas dinámicamente

desordenados. Por otro lado, el cristal, el ferromagnético, el ferroeléctrico y la martensita son sistemas estáticamente ordenados.

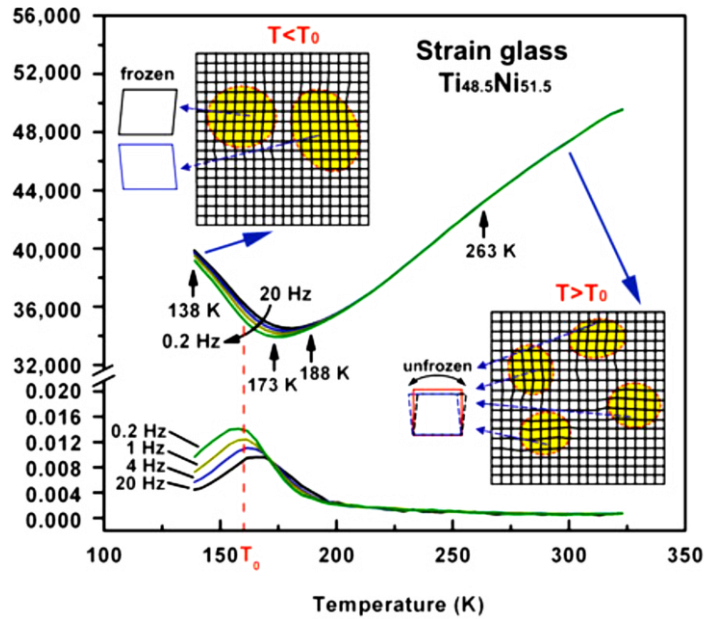
En contraste con las transiciones orden-desorden, existe otra clase de transiciones llamadas “transiciones vítreas” las cuales están caracterizadas por el congelamiento de la fase dinámicamente desordenada dentro de un estado estáticamente desordenado que sólo tiene orden local [75]. Así como en el estado vítreo desordenado (congelado) no es un estado favorable termodinámicamente a baja temperatura (a entropía cero) la transición desorden-vidrio no es una transición ni de primero ni de segundo orden.

Una transición vítrea se observa frecuentemente cuando se contamina con suficientes defectos puntuales o heterogeneidades a un sistema que muestra una transición orden-desorden normal, y una transición vítrea aparece cuando la transición de ordenamiento a largo alcance es suprimida. Ejemplos típicos son la formación de una gelatina cuando se agrega grenetina en cantidad suficiente al agua y se suprime la transición agua – hielo. Usando este razonamiento, es posible lograr una “transición vítrea de deformación” dopando un sistema normal martensita/austenita con una cantidad suficiente de defectos.

En el año 2005 S. Sarkar y colaboradores reportaron materiales en el estado vítreo de deformación en aleaciones del sistema Ti-Ni [76]. En 2006 Y. Wang y colaboradores reportaron que algunas de éstas exhiben el efecto memoria de forma y el efecto superelástico. Esto fue sorprendente ya que en el estado vítreo de deformación no se presenta un calor latente en curvas típicas de calorimetría (DSC) como se presenta para aleaciones con transformación martensítica que también exhiben estos efectos [77]. Por esta razón, resulta interesante estudiar la influencia del estado vítreo de deformación sobre el efecto elastocalórico, en el efecto superelástico, y en otras propiedades de estas aleaciones.

Existen varias condiciones y características que deben presentar los materiales para definir que se encuentran en el estado vítreo de deformación, entre éstas podemos encontrar:

- (a) Detección de la fricción interna ( $\tan(\delta)$ ) y módulo de almacenamiento (E) con dispersión de frecuencias para estas propiedades, así como máximos y mínimos respectivamente en estas curvas en función de la temperatura como se muestra en la Figura II.18. Mediante estas curvas y la relación de Vogel Fulcher (ecuación II.16) se determina la temperatura de transición vítrea ideal ( $T_0$ ) [76].



*Figura II.18. La dispersión de frecuencias de las propiedades mecánicas del estado vítreo de deformación (strain-glass), demuestran la existencia de la transición dinámicamente congelada [77].*

$$\omega = \omega_0 \exp \left[ -\frac{E_a}{k(T_g(\omega) - T_0)} \right] \quad (\text{II.16})$$

- (b) Presentan una dependencia con la historia térmica o también llamada “no-ergodicidad”: debido a la baja dinámica del vidrio, el sistema no puede pasar por todos los estados posibles en un ensamble, lo cual se ve reflejado en un experimento “field-cool/zero-field-cool (FC/ZFC)”, en el caso del vidrio de deformación el campo se refiere al esfuerzo aplicado. Este fenómeno también ocurre en los vidrios de espín y en los vidrios de dipolos (relaxores) con campo aplicado eléctrico y magnético respectivamente. La Figura II.19 muestra este comportamiento que es dependiente de la historia térmica, para los diferentes tipos de vidrio: de deformación, tipo relaxor y de spin. Así para estos tipos de transición vítrea (de espín, de dipolos y de deformación), se tiene una temperatura de transición vítrea  $T_g$  por encima de la cual no se detecta variación en la curva FC/ZFC [78].

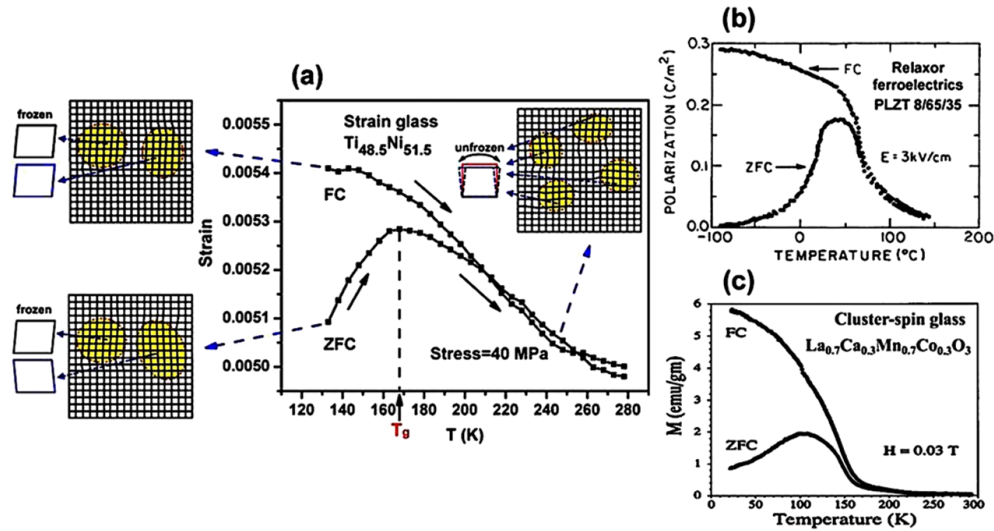


Figura II.19. (a) Curvas ZFC/FC del  $Ti_{48.5}Ni_{51.5}$  mostrando desviación a  $T < T_g$  (168K). A  $T > T_g$  estado descongelado (“unfrozen”), y dos estados congelados a  $T < T_g$  con diferente historial térmico. (b) Curvas ZFC/FC de relaxor (PLZT 8/65/35). (c) Curvas ZFC/FC de vidrio de spin, “cluster-spin glass” de  $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$  [78].

- (c) No existe cambio en la estructura cristalina promedio, es decir que, durante la transición vítrea de deformación, no hay cambio en la estructura cristalina detectada en la difracción de rayos X [77]. Es decir, en principio debería presentar estructura de martensita y sólo aparecen los picos correspondientes a la fase austenita.
- (d) Presentan un orden local a corto alcance en el estado vítreo. Este se manifiesta como *nanodominios* de martensita, aunque no cambia la estructura promedio de todo el material. Esto puede apreciarse utilizando microscopía electrónica de transmisión en alta resolución [78].

En la Tabla II.1 se presenta la temperatura de transición vítrea ideal ( $T_0$ ) de la aleación  $Ti_{48.5}Ni_{51.5}$  comparada con las aleaciones de base Ni-Mn que están en un estado vítreo de deformación.

Tabla II.1. Aleaciones que presentan Strain-Glass.

Aleación	$T_0$ (K)	Ref.
$Ti_{48.5}Ni_{51.5}$	163.2	[77]
$Ni_{41}Co_9Mn_{39}Sn_{11}$	249.6	[79]
$Ni_{43}Co_{12}Mn_{20}Ga_{25}$	249.7	[80]
$Ni_{50}Mn_{35}In_{12.5}Fe_{2.5}$	350.0	[81]
$Ni_{43}Fe_{12}Ga_{20}Mn_{25}$	255.8	[82]

Como se observa en la Tabla II.1, ya se han encontrado diferentes aleaciones en el estado vítreo de deformación, pero muy pocas pueden ser estudiadas a temperatura ambiente (293 K), lo cual dificulta el estudio de sus propiedades mecánicas, térmicas y magnéticas. Las propiedades que se han estudiado en vidrios de deformación son en general:

1. Efecto memoria de forma y superelasticidad [77, 83].
2. La no ergodicidad del sistema (historial termo-mecánico) [84].
3. La dependencia de la temperatura  $T_g$  con un esfuerzo externo y el comportamiento del efecto superelástico [83].
4. El espectro de relajación para el estado vítreo de deformación [85].
5. Efecto *elinvar* [86] e *invar* [79].
6. Inducción del estado vítreo de deformación mediante dislocaciones [87].

La mayoría de estos estudios se han realizado en aleaciones del sistema Ti-Ni. Las aleaciones de base Ni-Mn también son estudiadas, pero hasta ahora se han enfocado a determinar que se encuentran en el estado vítreo de deformación y su temperatura de transición vítrea  $T_g$ .

Las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma de base Ni-Mn presentan una gran variedad de propiedades como son el ferromagnetismo, antiferromagnetismo, la transformación martensítica que está relacionada con cambios en la magnetización del material y su calor latente. O bien encontrarse en el estado vítreo de deformación. Además, todas estas propiedades pueden ser modificadas mediante agentes dopantes como ya se ha mencionado y poder manipular estas propiedades dependiendo de la aplicación que se requiera.

## Capítulo III. Metodología

### III.1 Síntesis por fusión en horno de arco eléctrico

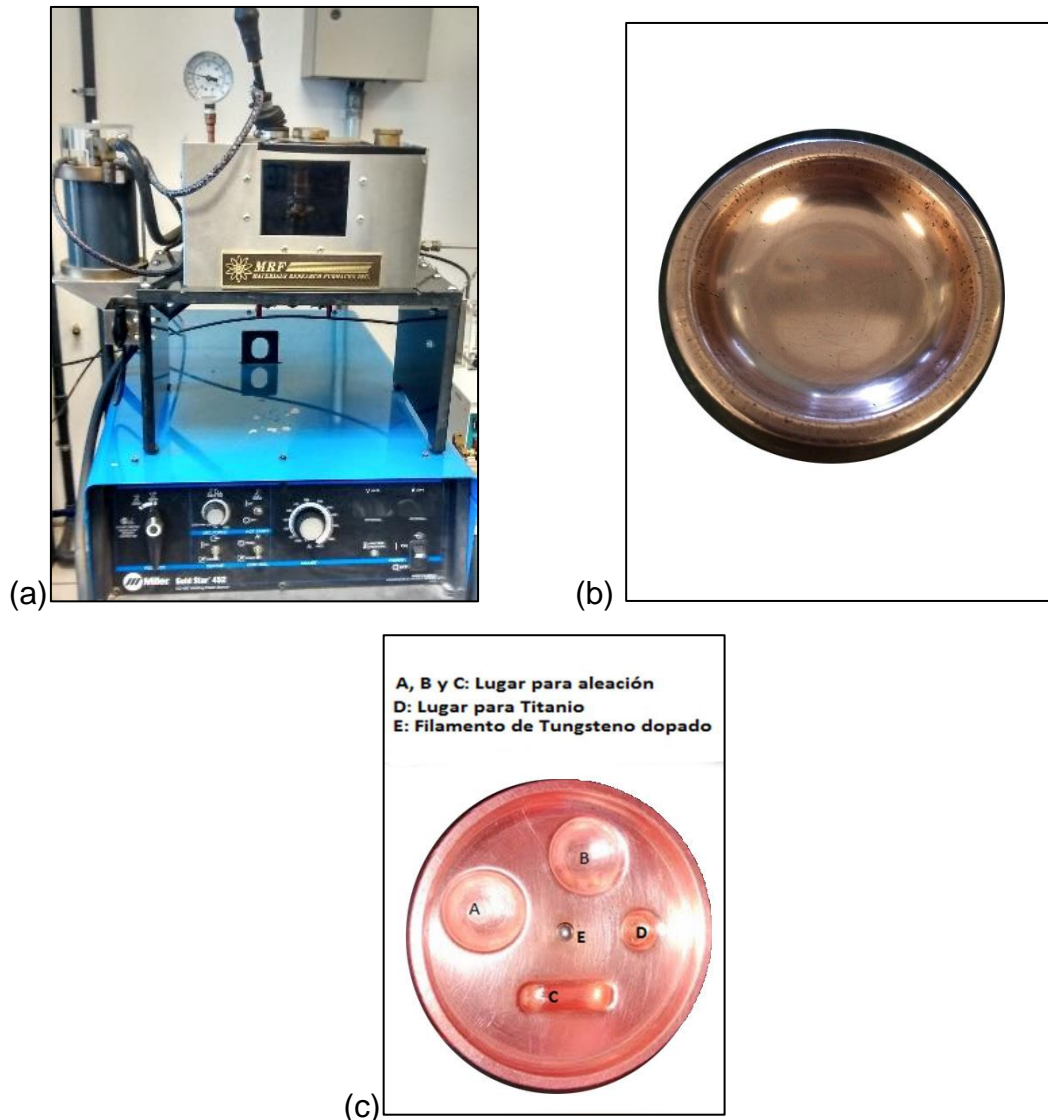
Las composiciones de las aleaciones utilizadas en los diferentes estudios realizados fueron  $Ni_{50}Mn_{32}In_{16}Cr_2$ ,  $Ni_{44}Mn_{36.5}In_{13.5}Co_{3.8}Cu_{2.2}$  y  $Ni_{50-x}Mn_{30}Ga_{20}Co_x$  ( $X=0, 8$  y  $12$  % at.). Éstas se fabricaron utilizando los elementos puros cuya pureza se muestra en la Tabla III.1.

Tabla III.1. Purezas de los elementos empleados.

Elemento	Pureza	Presentación
Níquel	99.99 %	Moneda
Manganeso	99.98 %	Trozos
Indio	99.99 %	Gotas
Cromo	99.99 %	Trozos
Cobalto	99.99 %	Hojuelas
Cobre	99.99%	Trozos
Galio	99.99%	Trozos

Se utilizó una balanza analítica (Explorer Ohaius) con una resolución de 0.1 mg. La masa total inicial fue de 4 g para cada aleación, las cuales fueron elaboradas mediante fusión en un horno de arco eléctrico marca MRF, mostrado en la Figura III.1 (a) y con el crisol que se muestra en la Figura III.1 (b). Dicho crisol fue utilizado las aleaciones  $Ni_{50}Mn_{32}In_{16}Cr_2$  y  $Ni_{44}Mn_{36.5}In_{13.5}Co_{3.8}Cu_{2.2}$ . La corriente eléctrica utilizada para la síntesis fue de 175 A, utilizando una atmósfera inerte (rica en argón) en la cámara de fusión. La aleación se refundió 10 veces con el fin de mejorar la homogeneidad en la composición y obtener un botón de la aleación. En el caso de las aleaciones  $Ni_{50-x}Mn_{30}Ga_{20}Co_x$  ( $X=0, 8$  y  $12$  % at.) se emplea el crisol mostrado en la Figura III.1 (c). La ranura B es el lugar donde los elementos puros se refunden 10 veces para asegurar homogeneidad y al final se refunde en la ranura C para obtener una aleación con forma de barra. Durante la síntesis de la aleación se empleó una pieza de titanio que va en la ranura D como una trampa de oxígeno.

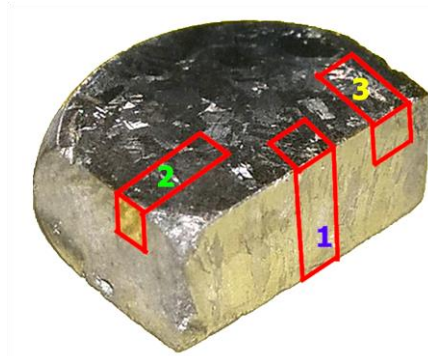




*Figura III.1. Horno de arco eléctrico (MRF) y crisoles utilizados.*

Después de obtener las aleaciones, éstas se encapsulan en una ampollita de cuarzo a vacío moderado con atmósfera rica en argón para tratarlas térmicamente. Las aleaciones  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$  y  $\text{Ni}_{44}\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}\text{Co}_{3.8}\text{Cu}_{2.2}$  se trataron a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h para obtener la fase de alta temperatura. En el caso de las aleaciones  $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}\text{Co}_x$  ( $x=0, 8$  y  $12\text{ } \%$  at.) se trataron a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h para obtener la fase de alta temperatura. Al terminar el tratamiento se templaron introduciéndolas rápidamente en agua con hielo a temperatura aproximada de  $0^\circ\text{C}$ . Posteriormente las aleaciones se cortaron en una cortadora modelo 650 de SBT para obtener muestras para las diferentes caracterizaciones y evaluaciones.

De la aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$  se prepararon 3 muestras cortadas como se muestra en la Figura III.2 llamadas muestra 1, muestra 2 y muestra 3. Las dimensiones de las muestras obtenidas se presentan en la Tabla III.2. Cabe mencionar que la sección transversal es la cara perpendicular al eje largo de la muestra y además es la cara de la muestra donde se aplicó perpendicularmente el esfuerzo para evaluar el efecto elastocalórico en cada muestra.



*Figura III.2. Representación de los cortes realizados para obtener las muestras de la aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$  en las que se evaluó el efecto elastocalórico.*

*Tabla III.2. Muestras preparadas a partir de la aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$ .*

Muestra	Sección transversal (mm <sup>2</sup> )	Longitud (mm)	Masa (g)
1	6.20	4.07	0.2054
2	5.41	3.48	0.1534
3	4.43	2.77	0.1002

De la aleación  $\text{Ni}_{44}\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}\text{Co}_{3.8}\text{Cu}_{2.2}$  se preparó una pequeña muestra de 14.1 mg para la caracterización magnética. También se preparó un paralelepípedo de sección transversal de 5.95 mm<sup>2</sup> con una longitud de 3.41 mm y una masa de 162 mg para la medición del efecto elastocalórico. Cabe mencionar que la síntesis mediante horno de arco eléctrico produce un crecimiento columnar en la muestra en la dirección normal a la superficie fría del crisol. Por lo tanto, las muestras fueron cortadas de tal modo que la dirección de crecimiento y la longitud de las muestras son paralelas.

### III.2 Caracterización mediante calorimetría diferencial de barrido

Para la caracterización térmica de las muestras obtenidas de las aleaciones, se realizaron rampas de calentamiento y enfriamiento a  $5 \text{ Kmin}^{-1}$  con atmósfera inerte (Ar o  $\text{N}_2$ ) en un calorímetro Q200 de TA-Instruments.

### III.3 Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido

La composición de las aleaciones se obtuvo mediante el análisis elemental por espectroscopia de dispersión de energía (EDS). Dicha espectroscopia se realizó en un microscopio electrónico de barrido marca ESEM -FEI modelo Quanta 200 y el sistema de espectroscopia EDS marca EDAX. Se realizaron 10 adquisiciones de espectro sobre la muestra para obtener la composición química con las condiciones de operación mostradas en la Tabla III.3. Además, se obtuvieron micrográficas de las aleaciones  $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}\text{Co}_x$  ( $X=0, 8$  y  $12 \%$  at.).

Tabla III.3. Condiciones de operación de la espectroscopia de energía dispersiva de RX.

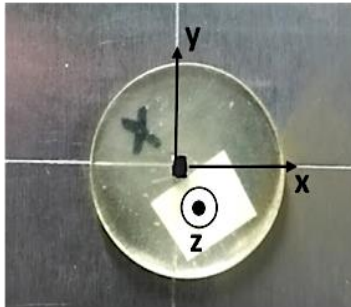
Tensión de aceleración	25 kV
Distancia de trabajo	10 mm
Spot size	3.8
Detector	SUTW-Sapphire

### III.4 Caracterización mediante difracción de rayos X

La caracterización estructural de las aleaciones se realizó en un difractómetro marca Rigaku modelo Smartlab. Una pieza de cada aleación se pulverizó en un mortero de ágata. Además, a las muestras en las que se evaluó el efecto elastocalórico se les realizó difracción de rayos X en bulto (muestras 1, 2 y 3 de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$  y muestra de  $\text{Ni}_{44}\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}\text{Co}_{3.8}\text{Cu}_{2.2}$ ). El análisis se llevó a cabo en la cara de sección transversal perpendicular al eje largo de cada muestra con una longitud de onda  $\lambda$  de 0.154 nm (Cu- $\text{K}\alpha$ ), con un paso de  $0.01^\circ$  en el intervalo angular  $2(\theta)$  de 20 a  $100^\circ$ .

## II.5 Caracterización de la textura cristalina mediante difracción de rayos X

El análisis de la textura obtenida en la aleación se llevó a cabo con un difractómetro de rayos X modelo Rigaku Ultima IV equipado con una óptica de haz transversal (CBO) y  $\lambda$  Cu-K $\alpha$ , el cual se encuentra en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. La figura de polos inversa fue obtenida sobre la muestra 3 de la aleación Ni<sub>50</sub>Mn<sub>32</sub>In<sub>16</sub>Cr<sub>2</sub> y fue calculada utilizando MTEX (Matlab tool box)[88]. La muestra se colocó en una resina y se dejó expuesta la cara de sección trasversal y se definieron ejes [xyz] para hacer el análisis como se muestra en la Figura III.3.

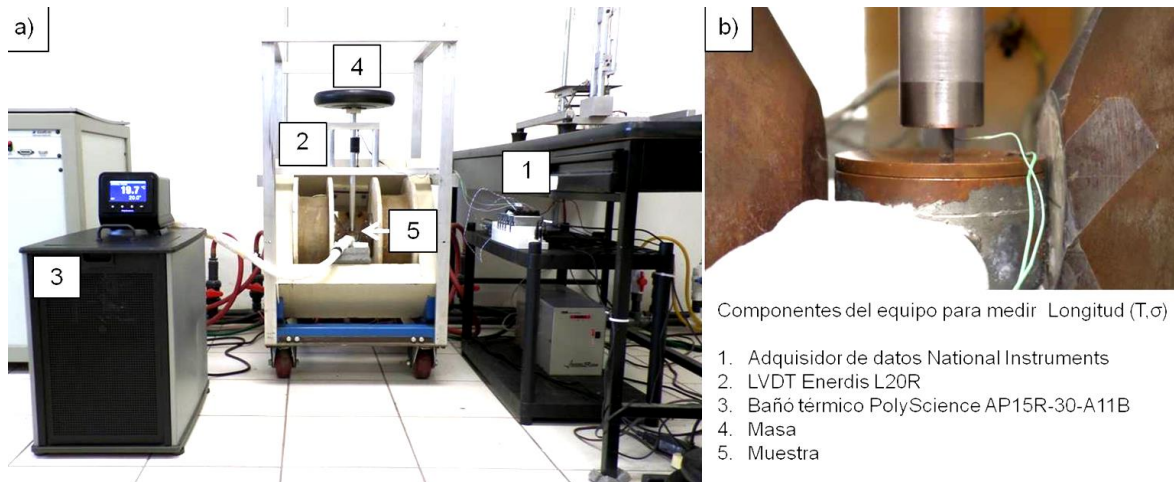


*Figura III.3. Muestra 3 de la aleación Ni<sub>50</sub>Mn<sub>32</sub>In<sub>16</sub>Cr<sub>2</sub> embebida en la resina.*

## III.6. Evaluación del efecto elastocalórico mediante cambio de temperatura adiabático ( $\Delta T_{ad}$ ) y cambio de entropía mecánico ( $\Delta S_{me}$ )

La medición del cambio de temperatura adiabático ( $\Delta T_{ad}$ ) para la aleación Ni<sub>50</sub>Mn<sub>32</sub>In<sub>16</sub>Cr<sub>2</sub> se realizó en un equipo de magneto-deformación elaborado en el laboratorio como se muestra en la Figura III.4 (a). Para esta medición, la muestra se coloca como se aprecia en la Figura III.4 (b), para aumentar el aislamiento térmico la muestra se envuelve en teflón y se aísla del exterior con fibra de vidrio. En las muestras 1, 2 y 3 de la aleación Ni<sub>50</sub>Mn<sub>32</sub>In<sub>16</sub>Cr<sub>2</sub> se aplicaron ciclos de carga y descarga con esfuerzos de 50, 75 y 100 MPa.

En el caso de la muestra de aleación Ni<sub>44.0</sub>Mn<sub>36.5</sub>In<sub>13.5</sub>Co<sub>3.8</sub>Cu<sub>2.2</sub>, ésta fue sometida a ciclos de carga y descarga con esfuerzos de 40, 50, 60, 70, 80 y 100 MPa para la medición del ( $\Delta T_{ad}$ ). Además, en esta aleación se realizó la medición del cambio de entropía mecánico ( $\Delta S_{me}$ ), el cual fue calculado aplicando la ecuación II.11 mediante curvas de longitud en función de la temperatura para diferentes valores de fuerza (ejemplo de la calibración se muestra en el anexo 2). Las mediciones se realizaron con una rampa de calentamiento y enfriamiento de 0.7 Kmin<sup>-1</sup>. Los esfuerzos empleados fueron de 10, 20, 30, 40, 50, 60 y 70 MPa.



**Figura III.4. Equipo de magnetodeformación.**

### **III.7 Caracterización magnética y evaluación del efecto magnetocalórico cambio de entropía magnético ( $\Delta S_{\text{mag}}$ )**

La caracterización magnética de la aleación  $\text{Ni}_{44.0}\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}\text{Co}_{3.8}\text{Cu}_{2.2}$  se realizó sobre la muestra de 14.1 mg en un magnetómetro Quantum Design 9 T-PPMS Dynacool, dando como resultado la curva de magnetización en función de la temperatura a 5 mT y 5T con una rampa de  $1 \text{ Kmin}^{-1}$  (curvas  $M(T)$ ). Para obtener la curva del cambio de entropía magnético ( $\Delta S_{\text{mag}}$ ) a 5T, se realizaron isotermas de magnetización entre 220 y 295 K. La determinación del cambio de entropía inducido con el campo magnético se realizó mediante la ecuación II.14.

### **III.8. Evaluación del estado vítreo de deformación mediante análisis dinámico mecánico**

Para el análisis DMA se utilizó en equipo marca Perkin Elmer modelo DMA 8000, para su estudio se prepararon barras de las aleaciones  $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}\text{Co}_x$  ( $X= 8$  y  $12 \text{ \% at.}$ ) cuyas dimensiones se muestran en la Tabla III.4.

Tabla III.4. Dimensiones de las muestras de las aleaciones  $Ni_{50-x}Mn_{30}Ga_{20}Co_x$  ( $X = 8$  y  $12$  % at.) para DMA (L-largo A-Ancho E-espesor).

Aleación	Dimensiones (L X A X E) mm
<b>Ni<sub>42</sub>Mn<sub>30</sub>Ga<sub>20</sub>Co<sub>8</sub></b>	(15.70 X 1.20 X 1.30)
<b>Ni<sub>38</sub>Mn<sub>30</sub>Ga<sub>20</sub>Co<sub>12</sub></b>	(15.60 X 1.80 X 1.50)

Para el estudio se realizaron barridos de temperatura desde la ambiente (298 K) hasta 473 K en calentamiento, a  $5\text{ Kmin}^{-1}$ . Esto se llevó a cabo con una amplitud de desplazamiento de  $20\ \mu\text{m}$  a  $0.1\ \text{Hz}$  para determinar la temperatura  $T_g$  y a  $0.4\ \text{Hz}$  para determinar la no ergodicidad del sistema. La distancia entre las mordazas de sujeción fue de  $10\ \text{mm}$ .

## Capítulo IV. Influencia de la textura sobre el efecto elastocalórico de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$

### IV.1. Resumen

En este capítulo se estudió la correlación entre el efecto elastocalórico y la dirección cristalográfica en la que se aplicó el esfuerzo sobre una aleación policristalina con textura del sistema Ni-Mn-In-Cr. La textura en la aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$  se indujo mediante la síntesis por fusión en horno de arco eléctrico, la cual se determinó mediante la figura de polos inversa. El objetivo de agregar el cromo como cuarto elemento fue el de desplazar la transformación martensítica hacia la temperatura ambiente manteniendo alta entalpía de transformación. El efecto elastocalórico se evaluó mediante el cambio de temperatura adiabático ( $\Delta T_{ad}$ ) el cual se observó desde 286 K hasta 306 K para 100 MPa.

### IV.2. Hipótesis

La textura cristalina de aleaciones Heusler ferromagnéticas con memoria de forma obtenidas mediante fusión en horno de arco eléctrico, influirá fuertemente en la magnitud del efecto elastocalórico, es decir que este efecto calórico es anisotrópico.

### IV.3. Objetivos

General:

Estudiar cómo afecta la textura al efecto elastocalórico en la aleación Heusler ferromagnética  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$ .

Específicos:

- Elaborar la aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$ .
- Estudiar la aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$  mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis químico elemental por EDS, difracción de rayos X (DRX) y figura de polos inversa (IPF).
- Evaluar el efecto elastocalórico en diferentes direcciones midiendo el cambio de temperatura adiabático.

## IV.4 Resultados y Discusión

### IV.4.1 Calorimetría diferencial de barrido

Los resultados obtenidos mediante DSC para las muestras donde se evaluó el efecto elastocalórico se presentan en la Figura IV.1 (a), (b) y (c) para las muestras 1, 2 y 3 respectivamente. Para esta aleación el contenido de cromo permitió obtener las temperaturas de transformación martensítica alrededor de la temperatura ambiente, puede observarse que las tres muestras presentan picos de transformación entre 279 K y 295 K ( $M_F$  y  $A_F$ ). En la Figura IV.1 se puede apreciar que las tres muestras presentan la transformación martensítica alrededor de la temperatura ambiente. Asimismo, se observan pequeñas diferencias entre las curvas de calorimetría para cada muestra relacionadas con pequeñas diferencias en la composición, microestructura, impurezas, etc. Sin embargo, presentan una gran similitud en las características térmicas para el estudio del efecto elastocalórico como se observa en la Tabla IV.1 lo que permitirá una buena discusión al momento de evaluar sus propiedades.

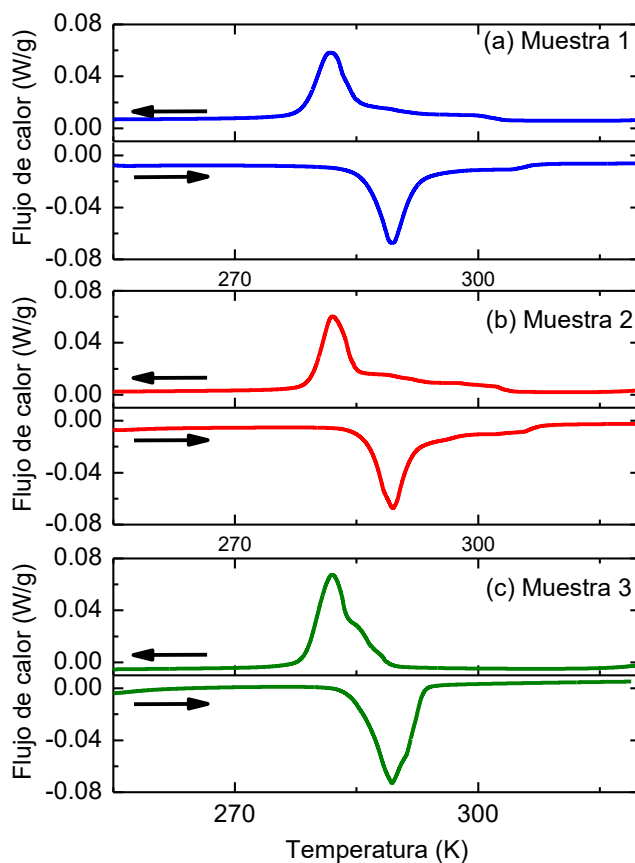


Figura IV.1. Curvas de DSC para las muestras de la aleación  $Ni_{50}Mn_{32}In_{16}Cr_2$ .



Tabla IV.1. Características térmicas de la aleación  $Ni_{50}Mn_{32}In_{16}Cr_2$ . Para la muestra 1, muestra 2 y muestra 3.

Muestra	$M_S$ (K)	$M_F$ (K)	$A_S$ (K)	$A_F$ (K)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ ( $\frac{J}{kg}$ )	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ ( $\frac{J}{kg}$ )	$\Delta S_{A \rightarrow M}$ ( $\frac{J}{kgK}$ )	$\Delta S_{M \rightarrow A}$ ( $\frac{J}{kgK}$ )	$H_T$ (K)
1	292.0	279.0	286.5	295.5	$10.8 \times 10^3$	$10.9 \times 10^3$	36.8	37.1	7.0
2	291.5	280.0	286.0	295.0	$11.2 \times 10^3$	$11.3 \times 10^3$	38.2	38.5	7.0
3	287.0	279.0	285.0	293.0	$11.6 \times 10^3$	$11.7 \times 10^3$	40.0	41.3	7.0

#### IV.4.2 Espectroscopia de energía dispersa

Para demostrar que la composición nominal de la aleación  $Ni_{50}Mn_{32}In_{16}Cr_2$  es cercana a la obtenida experimentalmente, se realizó el análisis de EDS, con el cual se determinó una composición promedio  $Ni_{50.1 \pm 1.0}Mn_{32.0 \pm 1.0}In_{15.4 \pm 0.2}Cr_{2.5 \pm 0.2}$ . En dichas mediciones el error promedio de los análisis es menor e igual a 1 %, lo cual indica una buena homogeneidad en la aleación. Un espectro de EDS obtenido de los análisis se muestra en la Figura IV.2 en cual muestra que los elementos de la composición nominal seleccionada se encuentran en la aleación.

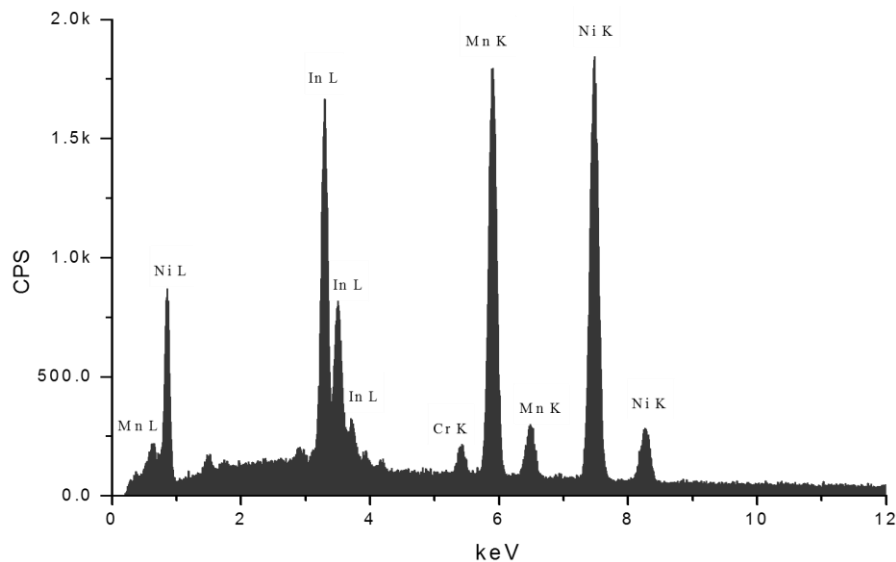
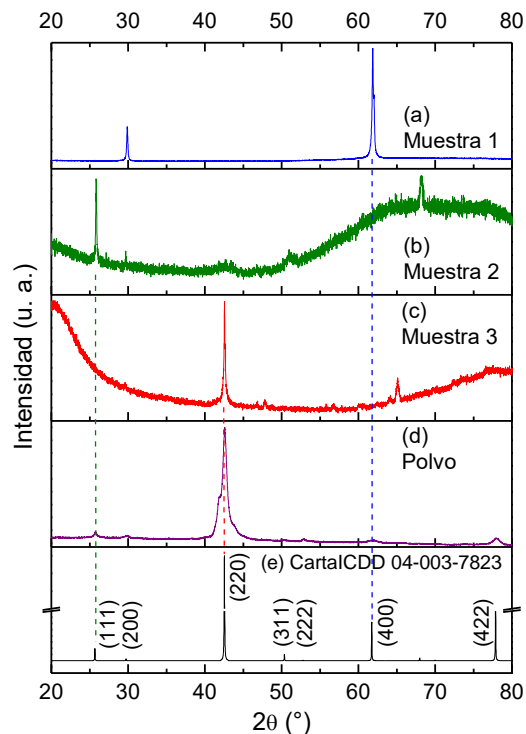


Figura IV.2. Espectro EDS de la aleación  $Ni_{50}Mn_{32}In_{16}Cr_2$ .

#### IV.4.3 Difracción de rayos X

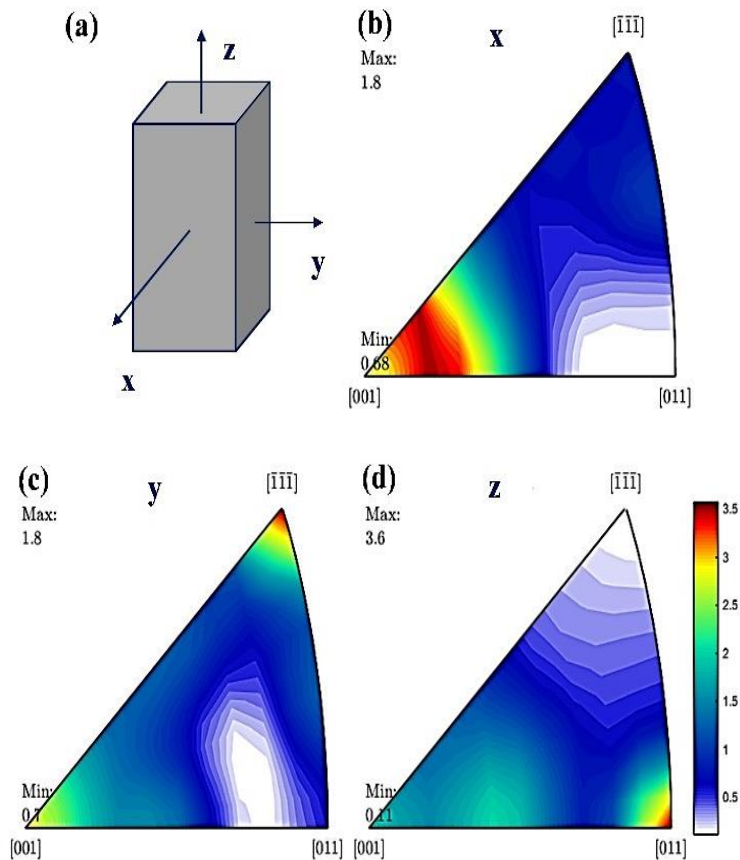
La Figura IV.3 muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras 1, 2, 3 y en polvo en los incisos (a), (b), (c) y (d) respectivamente, comparados con el patrón de difracción para una estructura  $L2_1$  con grupo espacial 225, carta cristalográfica 04-003-7823 ICDD (Figura IV.3 (e)). Mediante el refinamiento Rietveld del patrón de difracción en polvo se determinó un parámetro de red  $a = 0.600$  nm para una estructura  $L2_1$  (FCC) con grupo espacial 225. En la Figura IV.3 (a) se muestra el patrón de difracción de la muestra 1 con sección transversal perpendicular a la dirección de crecimiento, el cual presenta la difracción principal en el plano (400). En la Figura IV.3 (b) y (c) se muestran los patrones de difracción para las muestras 2 y 3 con sección transversal paralela a la dirección de crecimiento los cuales presentan una difracción principal para el plano (111) y (220) respectivamente. Estos resultados muestran que los planos (400) son apilados perpendicularmente a la dirección de crecimiento columnar en la muestra 1. Este tipo de textura ya había sido reportado por Y. J. Huang et al. mediante el método de solidificación direccional en el sistema Ni-Mn-In, pero con los planos (110) apilados en la dirección de crecimiento [89].



**Figura IV.3.** Patrones de difracción de las muestras 1, 2 y 3 en bulto (a)-(c) medido en la cara donde se aplicó el esfuerzo. (d) Patrón de difracción de la muestra en polvo. (e) Patrón de difracción para la estructura  $L2_1$  con estequiometría  $Ni_{50}Mn_{32}In_{16}Cr_2$ .

#### IV.4.4 Difracción de rayos-X de textura

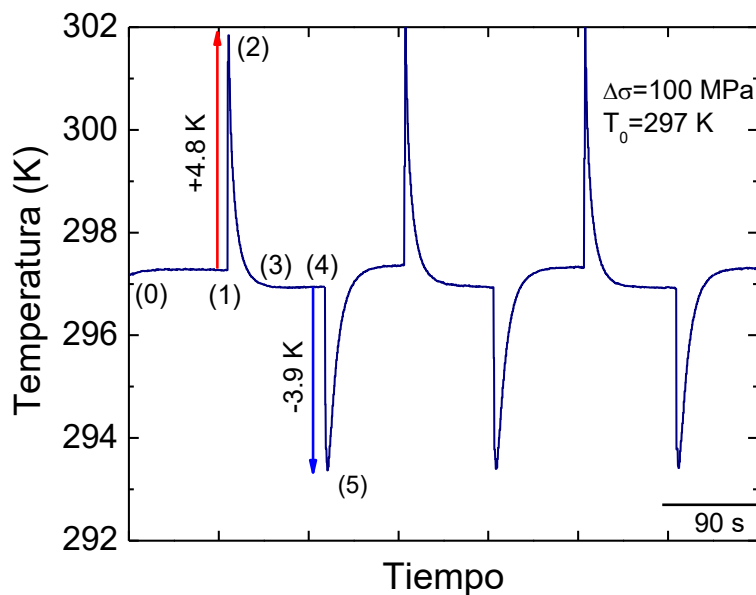
Para corroborar los resultados obtenidos, la muestra 3 se estudió mediante la técnica de difracción de rayos X para textura, de donde se obtiene la figura de polos inversa. En la Figura IV.4 (a) se muestra un esquema de la muestra 3, donde es colocada en el origen de los ejes (x, y, z). En la figura de polos en color rojo oscuro se indica la mayor proporción y en blanco la menor proporción de la textura en la muestra para esa dirección. El eje x en la muestra 3 correspondería al eje más largo de la muestra 1 y en la Figura IV.4 (b) se aprecia una textura hacia la dirección [001]. El eje “y” correspondería al eje más largo de la muestra 2 y en la Figura IV.4 (c) se aprecia una textura en la dirección  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ . El eje z corresponde al eje más largo en la muestra 3 y en la Figura IV.4 (d) se aprecia una textura hacia la dirección [011]. Estos resultados corroboran los obtenidos mediante difracción de rayos X donde se obtiene un crecimiento columnar con planos (400) apilados en la dirección de crecimiento.



**Figura IV.4.** Esquema de la muestra para determinar la figura de polos inversa (IPF) de la muestra 3 (a). (b) IPF en el eje x. (c) IPF en el eje y. (d) IPF en el eje z.

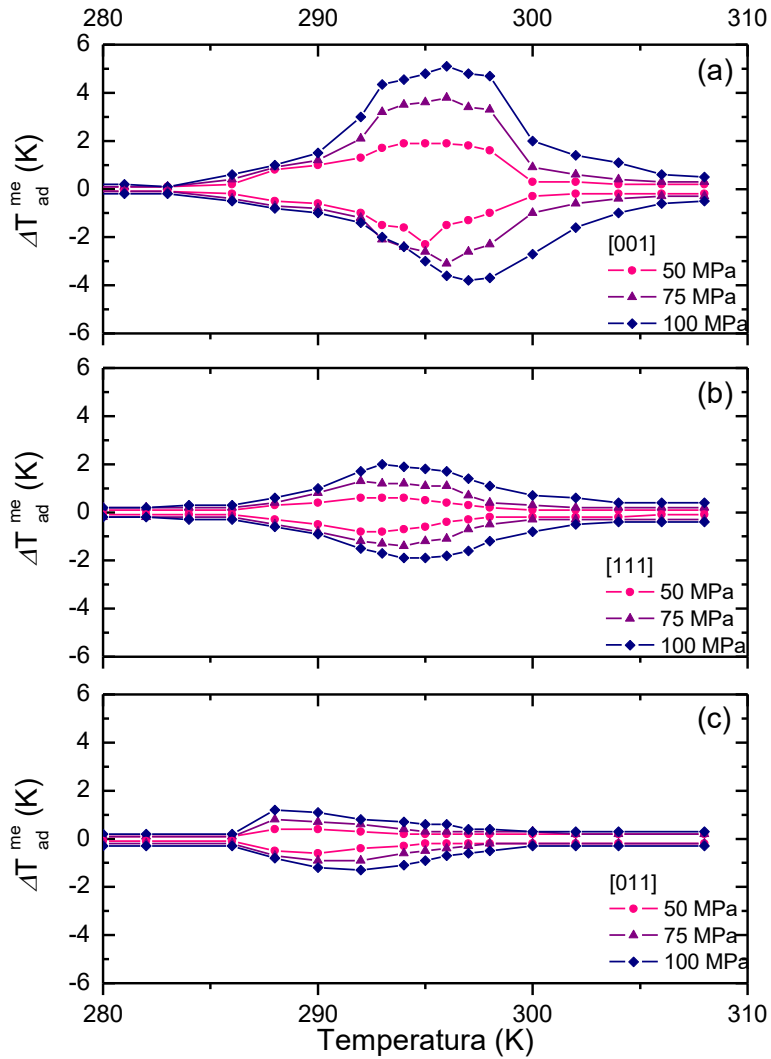
#### IV.4.5 Medición del efecto elastocalórico ( $\Delta T_{ad}$ )

En la Figura IV.5 se presenta un ejemplo de la medición en compresión para el cambio de temperatura adiabático ( $\Delta T_{ad}$ ) en función del tiempo a lo largo de la dirección [001] a 297 K. Del punto (0) al punto (1) la muestra se estabiliza a la temperatura de medición ( $T_0$ ); el esfuerzo en compresión es aplicado en (1) y el máximo  $\Delta T_{ad}$  es obtenido en (2). Del punto (3) al punto (4) se mantiene el esfuerzo mientras la muestra se estabiliza en  $T_0$  y rápidamente se retira el esfuerzo en compresión donde hay un mínimo de  $\Delta T_{ad}$  en el punto (5). Este ciclo es repetido 3 veces para cada  $T_0$  y cada esfuerzo. Cabe señalar que esta aleación con Cr soportó un esfuerzo aplicado mayor de hasta 100 MPa sin que se generara ninguna fisura.



*Figura IV.5. Esquema de la medición del  $\Delta T_{ad}$  en función del tiempo en la dirección [001] para la aleación policristalina  $Ni_{50}Mn_{32}In_{16}Cr_2$ .*

Los resultados de la medición del efecto elastocalórico mediante el cambio de temperatura adiabático aplicando y liberando esfuerzos en compresión de 50, 75 y 100 MPa para las muestras 1, 2 y 3 se muestran en la Figura IV.6. Considerando los resultados obtenidos en difracción de rayos X y la figura de polos inversa, se puede decir que el esfuerzo aplicado y liberado en la **muestra 1** se realizó en la dirección cristalográfica **[001]**, para la **muestra 2** se realizó en la dirección **[111]** y en la **muestra 3** se realizó en la dirección **[011]**. Cabe mencionar que estas direcciones son de la fase austenita  $L2_1$ . Los valores máximos de  $\Delta T_{ad}$  en cada dirección y para cada esfuerzo se presentan en la Tabla IV.2



**Figura IV.6.** Valores de la medición del cambio de temperatura adiabático ( $\Delta T_{ad}$ ) en función de la temperatura y del esfuerzo aplicado ( $\Delta\sigma$ ) en las direcciones (a) [001], (b) [111] y (c) [011]. Las líneas continuas son para una mejor apreciación.

**Tabla IV.2.** Valores máximos de  $\Delta T_{ad}$  para 50, 75 y 100 MPa de la aleación policristalina  $Ni_{50}Mn_{32}In_{16}Cr_2$  con textura.

$Ni_{50}Mn_{32}In_{16}Cr_2$	50 MPa		75 MPa		100 MPa	
Dirección	Carga	Descarga	Carga	Descarga	Carga	Descarga
[001]	1.9 K	-2.3 K	3.8 K	-3.1 K	4.8 K	-3.9 K
[111]	0.6 K	-0.8 K	1.3 K	-1.4 K	2 K	-2 K
[011]	0.4 K	-0.6 K	0.8 K	-0.9 K	1.3 K	-1.3 K

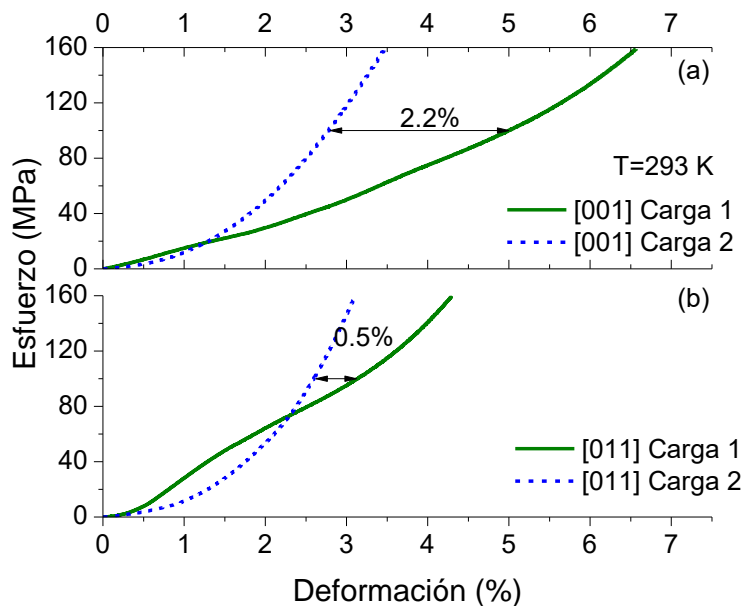
En la Figura IV.6 (a) se observa que el valor máximo de  $\Delta T_{ad}$  se presenta a mayor temperatura conforme se aumenta el esfuerzo, indicando que existe un desplazamiento a mayor temperatura de la transformación martensítica. Este comportamiento también se ha observado en aleaciones Ni-Fe-Ga [89] y Ni-Mn-In [90]. En la Figura IV.6 se aprecia una dependencia del  $\Delta T_{ad}$  con la dirección en la que se aplica el esfuerzo. Este estudio se había realizado para materiales monocristalinos, pero no en materiales policristalinos con textura. Si nos situamos en  $T_0 = 295 \text{ K}$  ( $A_F$ ) en la Figura IV.6 se pueden observar claras diferencias en la curva de  $\Delta T_{ad}$  en función de la temperatura para cada dirección cristalográfica. A esta temperatura para la dirección **[001]** los valores de  $\Delta T_{ad}$  continúan aumentando, a diferencia de la dirección **[111]** donde a esta temperatura la respuesta del efecto elastocalórico comienza a disminuir, y para la dirección **[011]** la respuesta del efecto elastocalórico prácticamente ha desaparecido.

También en la Figura IV.6 se observa que el  $\Delta T_{ad}$  presenta valores similares durante la carga y la descarga del esfuerzo para las direcciones **[111]** y **[011]**, en el caso de la dirección **[100]** esta similitud se observa en 50 MPa, pero en esfuerzos mayores de 75 y 100 MPa se observa una ligera diferencia entre el  $\Delta T_{ad}$  exhibido durante la carga y la descarga. La cual puede ser atribuida a un calor disipado proveniente de la fricción interna incrementando el  $\Delta T_{ad}$  durante la carga, pero disminuyendo el  $\Delta T_{ad}$  durante la descarga. Esto considera una transformación completa sobre la energía disipada en calor debido a la histéresis térmica [91, 92 y 93]. Esto sugiere que el calor generado mediante fricción interna tiene una menor influencia en  $\Delta T_{ad}$  cuando se induce poca martensita para esfuerzos bajos. Por lo tanto, la contribución principal del  $\Delta T_{ad}$  está relacionada con la dirección cristalográfica donde se aplica el esfuerzo y a la cantidad de martensita inducida. Cabe mencionar que en este trabajo no se consideró el tamaño de grano entre las muestras.

El valor máximo posible para el  $\Delta T_{ad}$  es independiente de la dirección en la que se aplica el esfuerzo debido a que el cambio de entropía y el calor específico no cambian. Por lo tanto, la diferencia del valor obtenido de  $\Delta T$  para cada dirección podría estar relacionado con la proporción de martensita inducida al aplicar el esfuerzo. Debido al mecanismo de formación de la martensita donde la transformación comienza con un esfuerzo de corte aplicado en el plano compacto de la estructura  $L2_1 \{110\}$  para el cual el factor de Schmid más grande se obtiene cuando el esfuerzo se aplica en la dirección **[001]**, seguido por la dirección **[111]** y finalmente por la dirección **[011]**. Comparando los valores máximos de  $\Delta T_{ad}$  obtenidos, es notable que al aplicar el esfuerzo en la dirección **[001]** de la fase austenita se puede inducir fácilmente la fase martensita a diferencia de las direcciones **[111]** o **[011]** donde se requerirá mayor esfuerzo aplicado. Asimismo, la fase martensítica es más anisotrópica elásticamente que la austenita, por lo que se

esperaba encontrar diferencias en el  $\Delta T_{ad}$  obtenido para diferentes direcciones donde se aplica el esfuerzo.

Para contar con más pruebas al respecto se realizaron pruebas de esfuerzo-deformación a 293 K en una máquina universal Shimadzu modelo (AG-1 100 kN). Se aplicó un esfuerzo de 0 a 160 MPa como se muestra en la Figura IV.7. Cabe señalar que esta prueba se realizó en una muestra diferente con  $A_s=289$  K y  $A_F=298$  K. En la Figura IV.7 se observa que el esfuerzo crítico para comenzar a inducir la martensita en la dirección **[001]** está alrededor de 20 MPa, mientras que para la dirección **[011]** esta alrededor de 60 MPa. Además, la diferencia de deformación obtenida entre la primera carga y la segunda carga podría estar relacionada con la cantidad de martensita inducida en el primer ciclo, por lo tanto, al aplicar el esfuerzo en la dirección **[001]** se induce mayor cantidad de martensita comparado con la dirección **[011]**.



*Figura IV.7. Curva esfuerzo-deformación en compresión para las direcciones [001] (a) y [011] (b) de la aleación  $Ni_{50}Mn_{32}In_{16}Cr_2$ .*

Una figura de mérito para la comparación de la respuesta del efecto elastocalórico es  $(|\Delta T_{ad}|/|\Delta\sigma|)$ ; en este trabajo para la aleación  $Ni_{50}Mn_{32}In_{16}Cr_2$  durante la descarga se obtuvieron valores de 39, 20 y 13  $KGPa^{-1}$  en las direcciones **[001]**, **[111]** y **[011]** respectivamente. Estos valores son comparables con los obtenidos en otras aleaciones como  $Ni_{45.7}Mn_{36.6}In_{13.3}Co_{5.1}$  con  $35 KGPa^{-1}$  y  $Ni_{48.9}Ti_{51.1}$  de  $20 KGPa^{-1}$  [91, 37]. La aleación  $Ni_{50}Mn_{32}In_{16}Cr_2$  presenta buenos valores de  $\Delta T_{ad}$  y para la relación  $(|\Delta T_{ad}|/|\Delta\sigma|)$ , en la Tabla IV.3 se presenta una comparación de estos valores para algunas aleaciones de base Ni-Mn, la tabla fue tomada de un trabajo

realizado por X. Tang et al. donde se citó este trabajo [94]. En dicha tabla se puede apreciar que nuestra aleación presenta uno de los valores más altos para la relación ( $|\Delta T_{ad}|/|\Delta\sigma|$ ) quedando por debajo de la aleación de X. Tang y colaboradores.

Tabla IV.3. Comparación de aleaciones de base Ni-Mn para  $\Delta T_{ad}^{descarga}$  y la relación ( $|\Delta T_{ad}|/|\Delta\sigma|$ ) [94].

Composición de la aleación % at.	Método de preparación	$A_F$ (K)	$T_0$ (K)	$\Delta\sigma$ (MPa)	$\Delta T_{ad}^{descarga}$ (K)	$\frac{ \Delta T_{ad} }{ \Delta\sigma }$	Ref.
<b>Ni<sub>48</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>17</sub></b>	Solidificación direccionada	...	313	300	-4	13.3	---
<b>Ni<sub>45</sub>Mn<sub>36.4</sub>In<sub>13.6</sub>Co<sub>5</sub></b>	Arco eléctrico	275	296	150	-4	26.7	---
<b>Ni<sub>45</sub>Mn<sub>36.5</sub>In<sub>13.5</sub>Co<sub>5</sub></b>	Solidificación direccionada	271	298	260	-5.8	22.3	---
<b>Ni<sub>50</sub>Mn<sub>32</sub>In<sub>16</sub>Cr<sub>2</sub></b>	Arco eléctrico	295	297	100	-3.9	39	Este trabajo
<b>Ni<sub>50</sub>Mn<sub>31.5</sub>In<sub>16</sub>Cu<sub>2.5</sub></b>	Arco eléctrico	279	RT	290	-10	34.5	---
<b>(Ni<sub>51.5</sub>Mn<sub>33</sub>In<sub>15.5</sub>)B<sub>0.3</sub></b>	Arco eléctrico	290	303	550	-6.2	11.2	---
<b>(Ni<sub>52</sub>Mn<sub>31</sub>In<sub>16</sub>Cu<sub>1</sub>)B<sub>0.2</sub></b>	Arco eléctrico	284	RT	220	-9.5	43.2	[94]
<b>Ni<sub>45</sub>Mn<sub>44</sub>Sn<sub>11</sub></b>	Arco eléctrico	279	291	260	-5.7	23.6	---
<b>Ni<sub>45</sub>Mn<sub>44</sub>Sn<sub>11</sub></b>	Solidificación direccionada	273	298	300	-7.5	25	---
<b>Ni<sub>44</sub>Mn<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub>Cu<sub>4</sub></b>	Inducción	290	RT	330	-8	24.2	---



## IV.5 Conclusiones

1. La adición de cromo a la aleación ternaria Ni-Mn-In permitió obtener temperaturas de transformación martensítica alrededor de la temperatura ambiente. Asimismo, esta aleación cuaternaria resistió mayores esfuerzos en compresión aplicados, lo cual indica un aumento en su tenacidad.
2. Se pudo aprovechar la textura inducida durante la síntesis en horno de arco eléctrico para facilitar el estudio del efecto elastocalórico en diferentes direcciones preferenciales. Las figuras de polos inversas permitieron comprobar la orientación preferencial de los granos de la aleación.
3. La carga de 100 MPa induce un cambio adiabático de temperatura reversible  $\Delta T_{ad}$  de **-3.9 K** a lo largo de la dirección de crecimiento columnar **[001]**, y éste es notablemente mayor que los valores de  $\Delta T_{ad}$  de **-2.0** y **-1.3 K** mostrados cuando el esfuerzo es aplicado a lo largo de las direcciones **[111]** y **[011]** respectivamente. Esto comprueba la anisotropía del efecto elastocalórico en estas aleaciones.
4. La magnitud de la relación  $(|\Delta T_{ad}|/|\Delta \sigma|)$  en la dirección **[001]** es comparable con el valor más alto reportado hasta 2018. Aunque el cromo permitió aplicar mayores esfuerzos, esta figura de mérito para el efecto elastocalórico nos indica que la respuesta de la aleación es muy importante respecto a la mayoría de los sistemas estudiados por otros autores.

# Capítulo V. Estudio del efecto elastocalórico y magnetocalórico en la aleación $\text{Ni}_{44.0}\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}\text{Co}_{3.8}\text{Cu}_{2.2}$

## V.1 Resumen

En este capítulo se estudió el efecto magnetocalórico y elastocalórico mediante el método indirecto de la aleación Ni-Mn-In agregando cobalto y cobre. Por su lado el cobalto se espera mejore el efecto magnetocalórico por aumentar la temperatura de Curie de la aleación ternaria. Asimismo, el cobre permite que el desplazamiento de las temperaturas de transformación martensítica sea más sensible con el esfuerzo aplicado. Ambos efectos se consideraron para la elaboración de esta aleación de 5 elementos. Por otra parte, se estudió el efecto elastocalórico mediante la medición del cambio de temperatura adiabático por la aplicación de un esfuerzo aplicado en compresión. Dichos estudios se realizaron en una aleación de composición nominal  $\text{Ni}_{44.0}\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}\text{Co}_{3.8}\text{Cu}_{2.2}$ .

## V.2 Hipótesis

La adición de Co y Cu en el sistema Ni-Mn-In modificará fuertemente la magnitud del efecto elastocalórico y magnetocalórico a temperaturas cercanas al ambiente, debido a los efectos combinados del Co de incrementar el intervalo de temperatura entre la transformación de fase y la transición magnética. Además de que el cobre aumenta la sensibilidad de la transformación martensítica con el esfuerzo.

## V.3 Objetivos

General:

Evaluar el efecto elastocalórico y magnetocalórico de la aleación  $\text{Ni}_{44.0}\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}\text{Co}_{3.8}\text{Cu}_{2.2}$ .

Específicos:

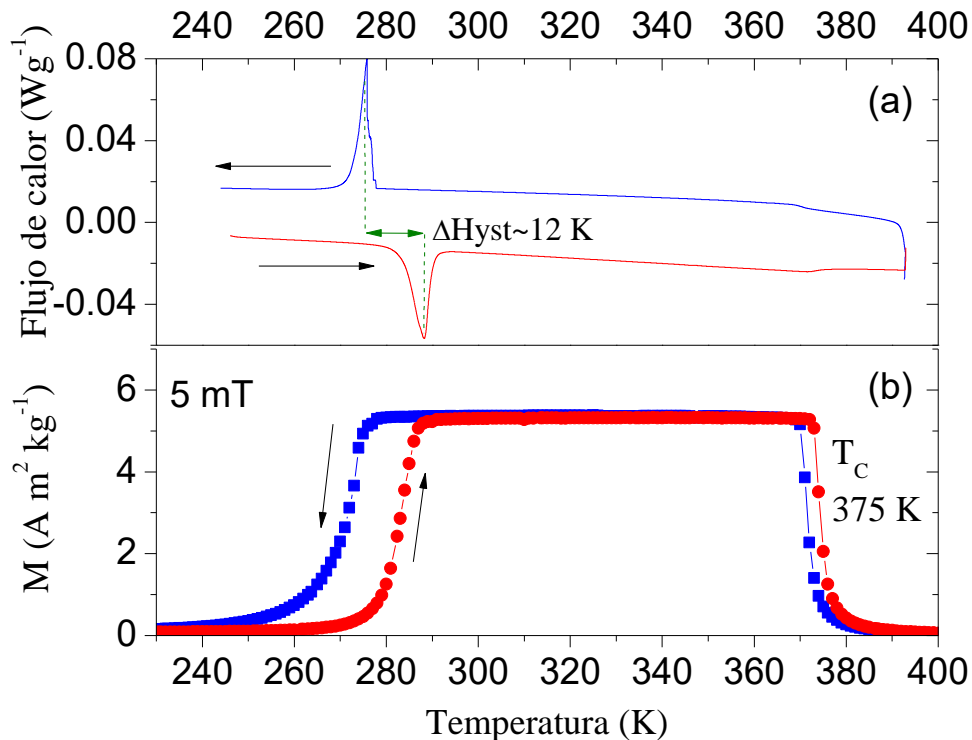
- Sintetizar la aleación  $\text{Ni}_{44.0}\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}\text{Co}_{3.8}\text{Cu}_{2.2}$  con temperatura de transformación martensítica y ferromagnética cercana a la temperatura ambiente.
- Estudiar la aleación mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis químico por EDS, difracción de rayos X (DRX), y magnetometría vibracional (VSM).
- Evaluar el efecto elastocalórico a través de mediciones de deformación en función de la temperatura y mediante cambio de temperatura adiabático.

- Evaluar el efecto magnetocalórico mediante isotermas de magnetización medidas en un equipo de medición de propiedades físicas (PPMS) para calcular el  $\Delta S_{\text{mag}}$ .

## V.4 Resultados y discusión

### V.4.1 Calorimetría diferencial de barrido y curva M(T)

En la Figura V.1 (a) y (b) se muestran respectivamente las curvas de calorimetría diferencial de barrido y magnetización en función de la temperatura para la aleación  $\text{Ni}_{44.0}\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}\text{Co}_{3.8}\text{Cu}_{2.2}$ . Se realizó una calorimetría de baja velocidad ( $2 \text{ Kmin}^{-1}$ ) en la muestra utilizada para las mediciones del efecto elastocalórico. En la Figura V.1 se puede observar la transformación martensítica directa durante el enfriamiento e inversa durante el calentamiento. Las características térmicas determinadas a partir de la curva de DSC se presentan en la Tabla V.1. Se observa la transformación martensítica alrededor de temperatura ambiente en la curva de calorimetría y termomagnética. De la figura se determinó una histéresis térmica de 12 K y una temperatura de Curie a 375 K.



*Figura V.1. Transformación martensítica detectada mediante curvas de (a) calorimetría diferencial de barrido y (b) termomagnética.*

Tabla V.1. Características térmicas de la aleación  $Ni_{44.0}Mn_{36.5}In_{13.5}Co_{3.8}Cu_{2.2}$ .

$M_S$	$M_F$	$A_S$	$A_F$	$\Delta H_{A \rightarrow M}$	$\Delta H_{M \rightarrow A}$	$\Delta S_{A \rightarrow M}$	$\Delta S_{M \rightarrow A}$
(K)	(K)	(K)	(K)	$(\frac{J}{kg})$	$(\frac{J}{kg})$	$(\frac{J}{kgK})$	$(\frac{J}{kgK})$
278	272	282	290	$5.1 \times 10^3$	$5.4 \times 10^3$	18.4	19.2

#### V.4.2 Espectroscopia de energía dispersa

Para el análisis elemental de la aleación con composición nominal  $Ni_{44.0}Mn_{36.5}In_{13.5}Co_{3.8}Cu_{2.2}$  se realizó el análisis de EDS. Mediante el cual se determinó una composición promedio  $Ni_{44.6 \pm 0.2}Mn_{37.8 \pm 0.3}In_{11.2 \pm 1.0}Co_{4.1 \pm 0.5}Cu_{2.3 \pm 0.3}$ , los valores obtenidos son cercanos a la composición nominal con excepción del contenido de Mn e In donde se presenta una variación de hasta el 2 % respecto a la composición nominal. En dichas mediciones el error promedio de los análisis es menor e igual a 1 %, lo cual indica una buena homogeneidad en la aleación y que en realidad se obtuvo la aleación. Un espectro de EDS obtenido de los análisis se muestra en la Figura V.2, se observa que los elementos de la composición nominal seleccionada se encuentran en la aleación.

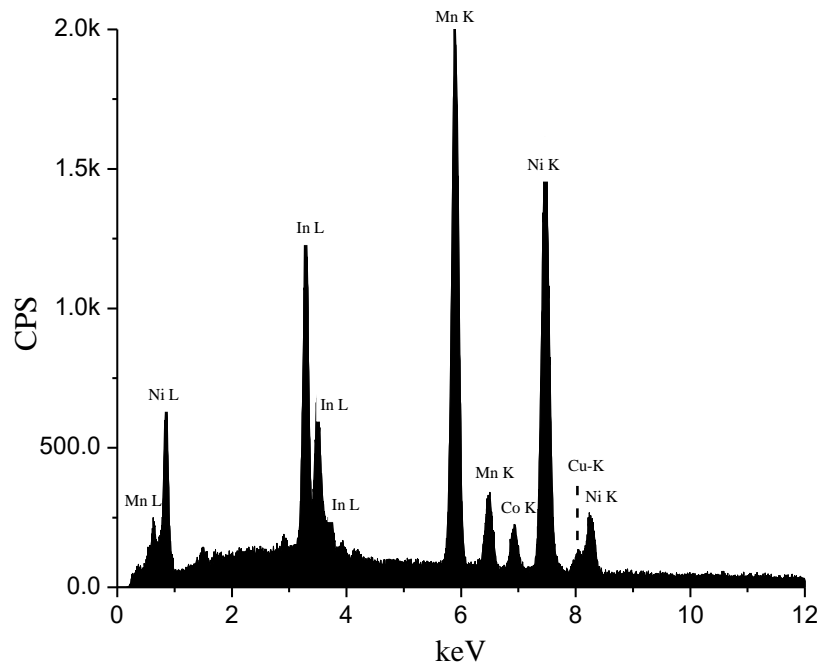
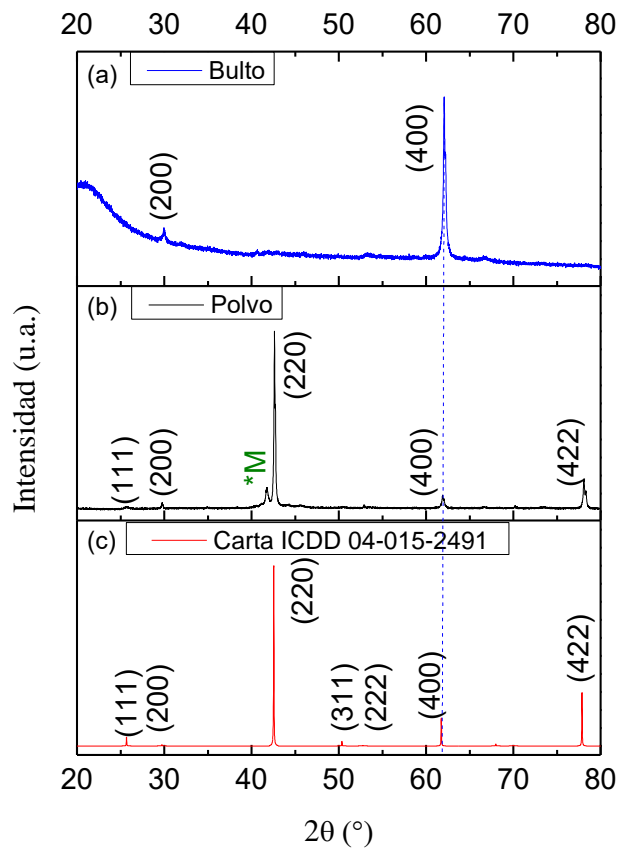


Figura V.2. Espectro EDS de la aleación  $Ni_{44.0}Mn_{36.5}In_{13.5}Co_{3.8}Cu_{2.2}$ .

### V.4.3 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X a temperatura ambiente de la aleación  $\text{Ni}_{44.0}\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}\text{Co}_{3.8}\text{Cu}_{2.2}$  se muestran en la Figura V.3 (a) para la muestra en bulto en la que se evaluó el efecto elastocalórico y Figura V.3 (b) del polvo de la aleación. La muestra en polvo se analizó mediante el refinamiento Rietveld con el software libre “powder cell” y la carta cristalográfica ICDD 04-015-2491 (Figura V.3 (c)). El patrón de difracción presenta dos fases: una estructura austenítica cúbica  $L2_1$  con el grupo espacial 225 y otra en menor cantidad correspondiente a la martensita (M). El parámetro de red obtenido del difractograma de la fase austenita resultó ser  $a = 0.598$  nm. En el caso del difractograma de la muestra en bulto, éste fue tomado en la cara de sección transversal perpendicular a la dirección en la que se aplicó el esfuerzo y se observó una textura para el plano (400). Esta textura resulta del método de síntesis como se demostró en el capítulo anterior y por lo tanto el efecto elastocalórico se evaluó en la dirección de crecimiento columnar para la cual el valor obtenido del efecto elastocalórico es favorecido.

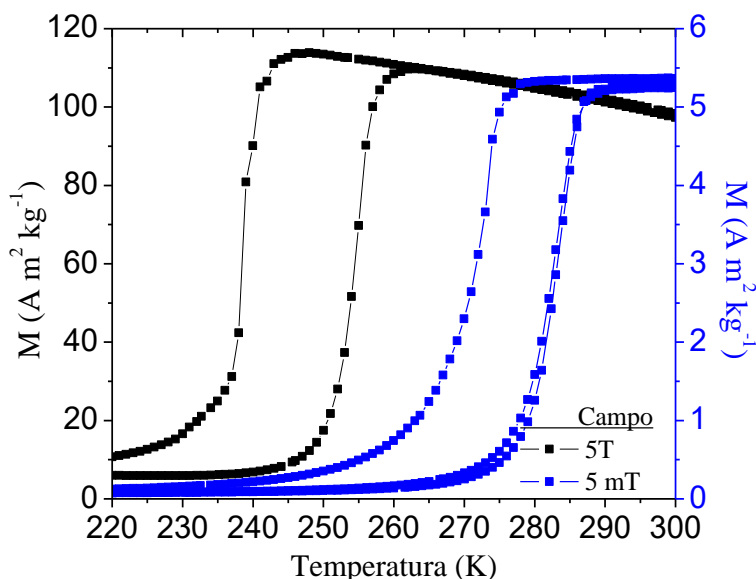


**Figura V.3. Patrones de difracción de la aleación  $\text{Ni}_{44.0}\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}\text{Co}_{3.8}\text{Cu}_{2.2}$  para la muestra en bulto (a), en polvo (b) y de una estructura  $L2_1$  (c).**

#### V.4.5 Medición del efecto magnetocalórico ( $\Delta S_{\text{mag}}$ )

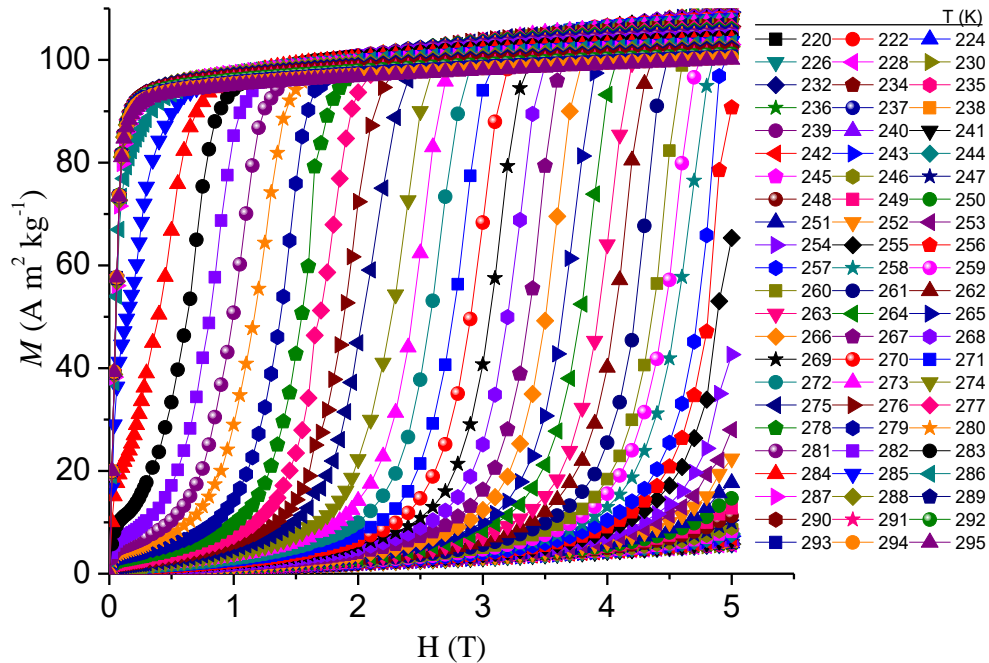
En la Figura V.4 se presentan las curvas  $M(T)$  para 5 mT y 5 T. En esta figura se observa que la aleación presenta efecto magnetocalórico inverso, donde la transformación martensítica se desplaza a menor temperatura al incrementar el campo magnético hasta 5 T. De esta figura se obtuvo la relación entre el desplazamiento de la temperatura de transformación martensítica  $T_M = (M_S + A_F) / 2$  y el campo magnético ( $\Delta T_M / \Delta \mu_0 H$ ), este valor se puede aproximar a  $-6.2 \text{ KT}^{-1}$ . A partir de las curvas  $M(T)$  que se muestran en la Figura IV.4 se seleccionó el intervalo de temperatura para medir las isothermas de magnetización. Entre 220 y 234 K se realizaron mediciones de magnetización cada 2 K a temperatura constante y variando el campo magnético aplicado, y en el intervalo entre 235 y 295 K se midió la magnetización de manera isotérmica cada 1 K de incremento de temperatura.

El protocolo con el que se obtuvieron las isothermas de magnetización es el siguiente: primero, la muestra se calentó a una temperatura mayor que la  $T_C$  (hasta 400 K) sin aplicar un campo magnético para obtener un estado desmagnetizado; después, la muestra se enfrió por debajo de la  $M_F$  (hasta 200 K) sin aplicar un campo magnético llegando al estado martensítico; posteriormente, se ajustó la temperatura de medición de la muestra y finalmente se aplicó el campo magnético gradualmente desde 0 hasta 5 T. Este procedimiento se realizó antes de medir cada isoterma para asegurar un estado inicial similar. Las isothermas de magnetización obtenidas se muestran en la Figura V.5.



*Figura V.4. Curvas de magnetización en función de la temperatura a 5 mT y 5T de la aleación  $\text{Ni}_{44.0}\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}\text{Co}_{3.8}\text{Cu}_{2.2}$ .*

Para evaluar la magnitud del efecto magnetocalórico mediante el cambio de entropía magnético a partir de las isotermas de magnetización se aplicó la ecuación II.14 y los resultados obtenidos del  $\Delta S_{\text{mag}}$  hasta 5 T se muestran en la Figura V.6.



*Figura V.5. Isotermas de magnetización de 0 a 5 T.*

En la Figura V.6 se observa que el efecto magnetocalórico ocurre en un intervalo amplio de temperatura (30 K) tomado en cuenta el ancho a la altura media del pico de 5 T. Para la curva del  $\Delta S_{\text{mag}}$  a 5 T se obtuvo un valor máximo de  $\Delta S_{\text{mag}} = 18.2 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Pero, se observa que para un campo de 2T prácticamente se ha alcanzado el valor máximo de cambio de entropía. Lo cual es interesante debido a que este valor de campo se puede obtener mediante un arreglo de imanes permanentes.

La capacidad de refrigeración es frecuentemente utilizada como una figura de mérito en lo que refiere a efectos calóricos y está relacionada con la cantidad de energía que puede intercambiarse entre la muestra y sus alrededores. Implementando la ecuación II.15 la aleación presentó un valor de  $446 \text{ Jkg}^{-1}$  considerando los límites de integración en el ancho a la altura media del pico a 5T y un valor de  $476 \text{ Jkg}^{-1}$  considerando toda el área bajo la curva a 5T. Este valor es comparable con el valor más grande reportado para la aleación  $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$  [95]. Sin embargo, téngase en cuenta que, en nuestra aleación, el contenido de cobalto es menor, lo cual resulta una implicación tecnológica importante.

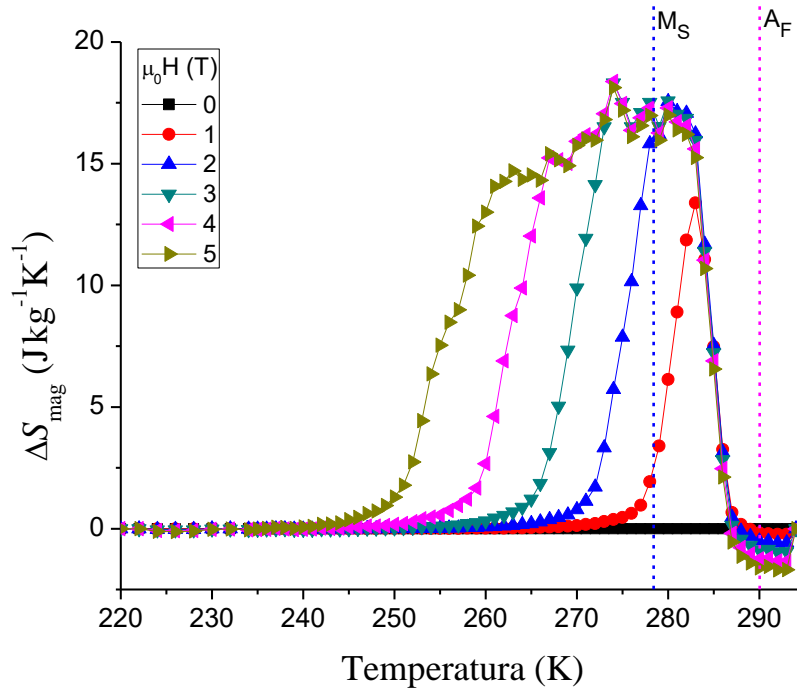


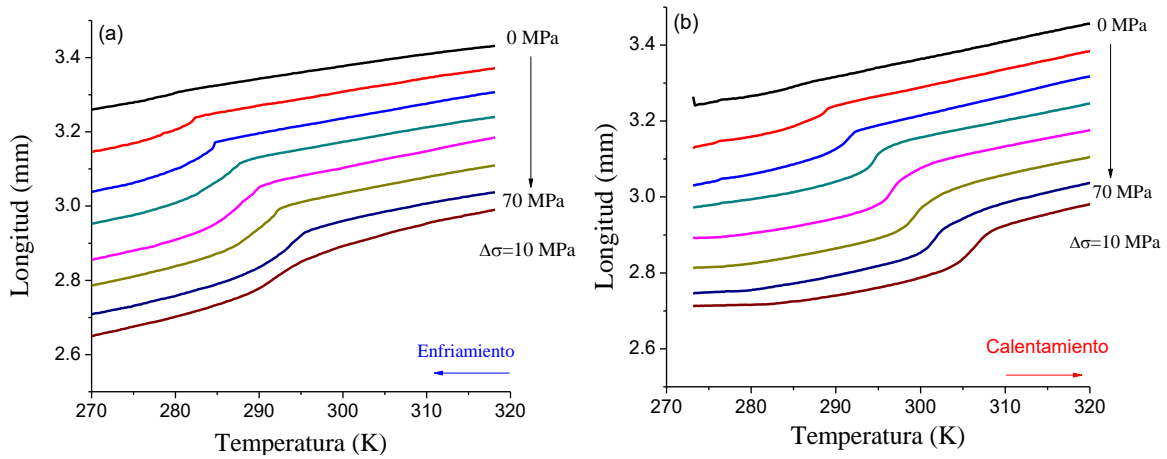
Figura V.6. Curva del cambio de entropía magnético  $\Delta S_{mag}$  hasta 5 T.

#### V.4.6 Medición del efecto elastocalórico ( $\Delta T_{ad}$ y $\Delta S_{me}$ )

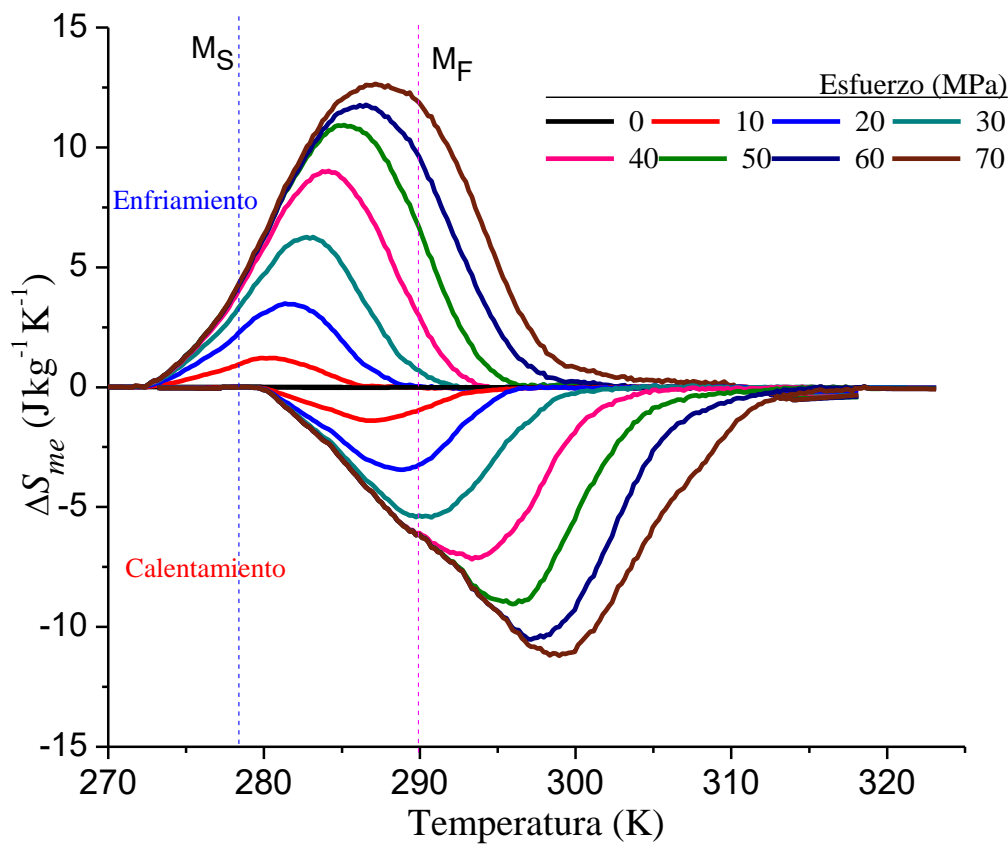
Para evaluar el efecto elastocalórico se realizaron curvas de longitud en función de la temperatura para la transformación martensítica directa e inversa Figura V.7 (a) y (b) respectivamente. En las curvas se observa una zona con un comportamiento no lineal durante el enfriamiento debido a la transformación de fase de austenita a martensita y durante el calentamiento debido a la transformación inversa. Se aprecia que al aumentar el esfuerzo esta zona con comportamiento no lineal se desplaza hacia temperaturas más altas en ambos casos. Este desplazamiento a mayor temperatura, hace referencia a un efecto calórico convencional. La relación entre el desplazamiento de la temperatura de transformación martensítica y el esfuerzo aplicado ( $\Delta T_M / \Delta \sigma$ ) alcanza  $0.18 \text{ KMPa}^{-1}$  para 70 MPa (ejemplo en el anexo 3); este valor es más alto que el reportado anteriormente en otras aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma [44, 96, 90].

A partir de las curvas de longitud en función de la temperatura se calculó el cambio de entropía mecánico ( $\Delta S_{me}$ ) implementando la ecuación II.11 (ejemplo en el anexo 4). Los resultados del  $\Delta S_{me}$  se muestran en la Figura V.8 donde los valores máximos para el  $\Delta S_{me}$  son de  $12.6 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  y de  $-11.2 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  a 70 MPa para la transformación martensítica directa e inversa respectivamente. La capacidad de refrigeración alcanza un valor de  $187 \text{ Jkg}^{-1}$ .



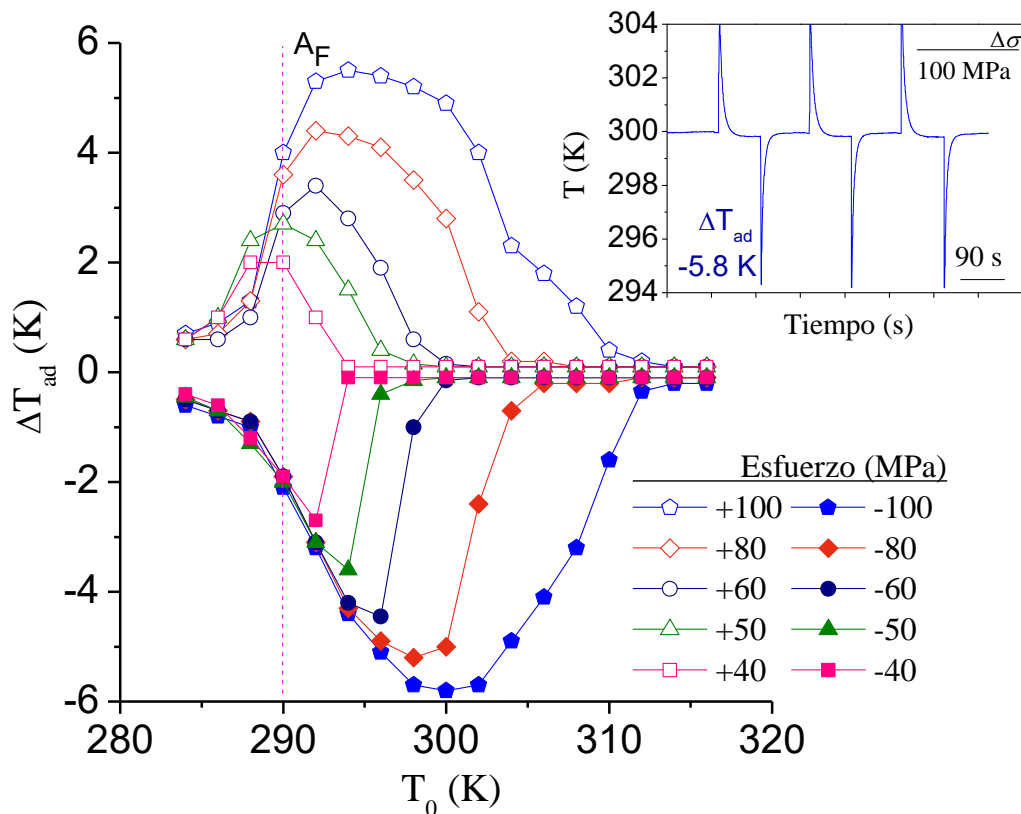


**Figura V.7. Curvas de longitud en función de la temperatura para la transformación martensítica directa (a) e inversa (b).**



**Figura V.8. Curva del cambio de entropía mecánico  $\Delta S_{me}$  hasta 70 MPa.**

Para evaluar el cambio de temperatura adiabático ( $\Delta T_{ad}$ ) se empleó el protocolo utilizado en el capítulo anterior, por el cual sólo se obtienen los valores reversibles del  $\Delta T_{ad}$ . Un ejemplo del protocolo se muestra en el recuadro de la Figura V.9. En la Figura V.9 los símbolos vacíos corresponden a valores obtenidos durante la carga y los símbolos llenos corresponden a valores obtenidos durante la descarga. En esta figura se aprecia que los valores máximos obtenidos del  $\Delta T_{ad}$  para cada esfuerzo durante la carga y descarga del esfuerzo son muy similares, pero en diferente valor de la temperatura de medición ( $T_0$ ). También el valor máximo de  $\Delta T_{ad}$  se va desplazando a mayor temperatura e incrementa conforme se aumenta el esfuerzo; esto sugiere que el valor de  $\Delta T_{ad}$  podría ser mayor para valores mayores del esfuerzo aplicado y en un intervalo más amplio de temperatura. Implementando la figura de mérito ( $|\Delta T_{ad}|/|\Delta\sigma|$ ) esta aleación presentó un valor de  $58 \text{ KGPa}^{-1}$  el cual es más alto que el obtenido en el capítulo anterior de  $39 \text{ KGPa}^{-1}$  y es similar al valor más alto reportado para una aleación del sistema Ni-Mn-Ga que es  $65 \text{ KGPa}^{-1}$  [97].



**Figura V.9.** Cambio de temperatura adiabático ( $\Delta T_{ad}$ ) en función de la temperatura de medición ( $T_0$ ) y el esfuerzo aplicado ( $\Delta\sigma$ ).

En la búsqueda de materiales con efectos calóricos algunas características deseables son: transición de primer orden acompañada de una transición de segundo orden, histéresis térmica pequeña, y una gran dependencia sobre las temperaturas de transformación con el campo aplicado (magnético o mecánico). Teniendo en cuenta que la refrigeración es un proceso cíclico, la resistencia a la fatiga y la reversibilidad juegan un papel importante pensando en la aplicación. Además, un material calórico ideal debe presentar valores de  $\Delta T_{ad}$  y  $\Delta S_{iso}$  grandes y reversibles en respuesta del estímulo externo en un amplio intervalo de temperatura. Recientemente, la posibilidad de aplicar dos estímulos diferentes en aleaciones multicalóricas ha sido resaltada por diferentes grupos de investigación [98-100]. Considerando nuestros resultados en la aleación con cromo:  $Ni_{44.0}Mn_{36.5}In_{13.5}Co_{3.8}Cu_{2.2}$ , una alternancia adecuada en la aplicación de campo magnético y esfuerzo uniaxial podría permitir una respuesta reversible en un amplio intervalo de temperatura, entre 270 y 310 K con campos moderados de 2 T y 100 MPa, convirtiéndose en un buen candidato para la refrigeración en estado sólido.

## V.5 Conclusiones

1. El efecto magnetocalórico en la aleación presentó un amplio intervalo de temperatura alrededor de **30 K** con alta capacidad de refrigeración de **476 Jkg<sup>-1</sup>** a 5 T. Con esto se comprueba el efecto del cobalto en la aleación.
2. La relación entre el desplazamiento de la temperatura de transformación martensítica y el esfuerzo aplicado ( $\Delta T_M / \Delta \sigma$ ) alcanza **0.18 KMPa<sup>-1</sup>** para 70 MPa. Lo cual es atribuido al cobre agregado a la aleación. Este valor es el más alto que el reportado para otras aleaciones ferromagnéticas.
3. La figura de mérito ( $|\Delta T_{ad}|/|\Delta \sigma|$ ) obtenida para el efecto elastocalórico durante la descarga en nuestra aleación es uno de los más altos reportados en la literatura con un valor de **58 KMPa<sup>-1</sup>**.
4. La aleación  $Ni_{44.0}Mn_{36.5}In_{13.5}Co_{3.8}Cu_{2.2}$  es un buen candidato para la aplicación de refrigeración en estado sólido con la posibilidad de combinar los efectos magnetocalórico y elastocalórico.

# Capítulo VI. Influencia del estado vítreo de deformación sobre el sistema $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}\text{Co}_x$ ( $X = 0, 8$ y $12$ )

## VI.1 Resumen

En este capítulo se estudió la inducción del estado vítreo de deformación a temperatura ambiente en el sistema Ni-Mn-Ga-Co. Para poder aplicar las propiedades del estado vítreo de deformación a temperatura ambiente, es necesario que la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) esté por encima de temperatura ambiente, ya que las propiedades mecánicas y efectos del estado vítreo de deformación estarán presentes por debajo de dicha temperatura. En este trabajo se seleccionó la aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$  con una temperatura de transformación martensítica de 375 K aproximadamente [101] para posteriormente introducir defectos puntuales mediante la adición de cobalto con la fórmula  $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}\text{Co}_x$  ( $X= 0, 8$  y  $12$  % at.) e inducir el estado vítreo de deformación.

## VI.2 Hipótesis

Es posible modificar la temperatura de transición vítrea del sistema Ni-Mn-Ga-Co modificando su composición y obtener una temperatura  $T_g$  por encima de temperatura ambiente.

## VI.3 Objetivos

### General

Obtener el estado vítreo de deformación del sistema Ni-Mn-Ga-Co Con una temperatura de transición vítrea mayor a la temperatura ambiente.

### Específicos

- Sintetizar aleaciones del sistema Ni-Mn-Ga-Co que permitan la evaluación y obtención del estado vítreo de deformación a temperaturas cercanas al ambiente.
- Estudiar el estado vítreo de deformación a través calorimetría diferencial de barrido (DSC), microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis químico por EDS, difracción de rayos X (DRX) y análisis dinámico mecánico (DMA).

## VI.4 Resultados y discusión

### VI.4.1 Calorimetría diferencial de barrido

En la Figura VI.1 se observan las curvas obtenidas mediante DSC para las aleaciones  $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}\text{Co}_x$  ( $X=0, 8$  y  $12$  % at.) y en la Tabla VI.1 se presentan las características térmicas de estas aleaciones. La aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$  presenta picos característicos de la transformación martensítica con una temperatura de transformación martensítica  $T_M = 395$  K, con una entalpía de  $10.2 \times 10^3 \text{ Jkg}^{-1}$ . Para la aleación con un contenido  $\text{Co}_8$  se observa una disminución de la temperatura de transformación obteniéndose  $T_M$  de  $263$  K y la transformación casi es suprimida, con una entalpía de  $1.3 \times 10^3 \text{ Jkg}^{-1}$ . Con un contenido de  $12$  % at. de cobalto ya no se observan picos característicos de transformación martensítica lo cual es un indicio de que esta aleación se encuentra en el estado vítreo de deformación.

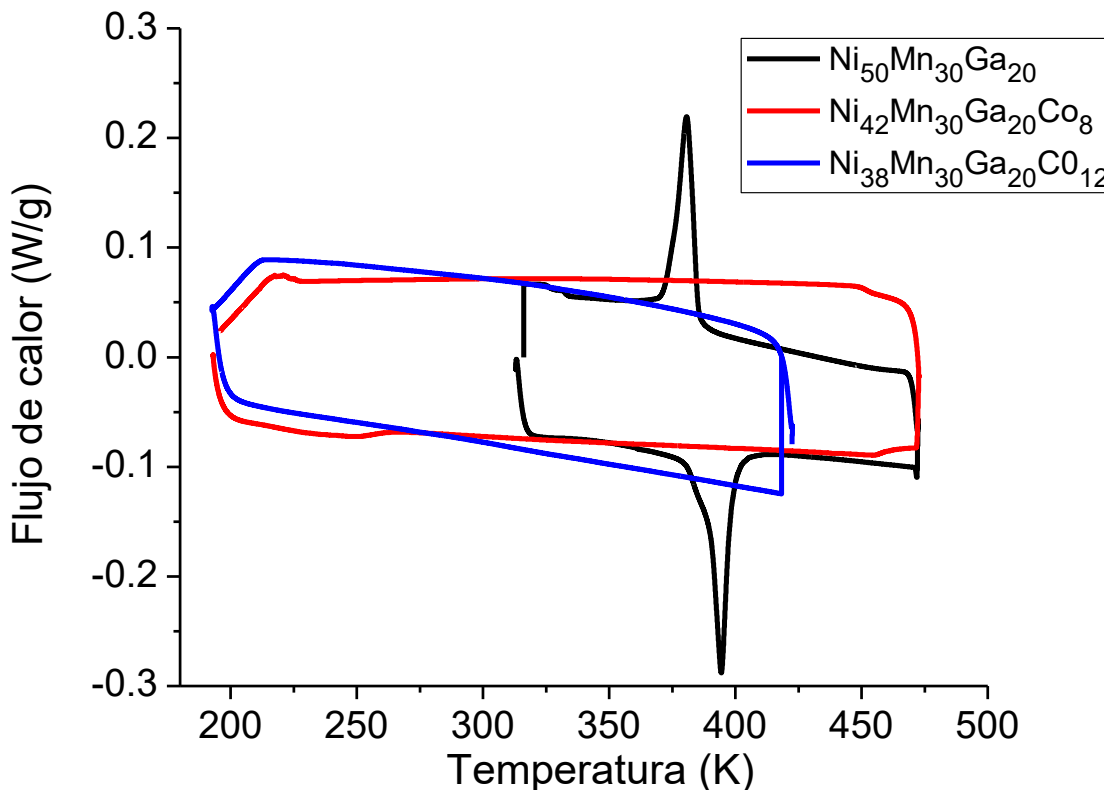


Figura VI.1. Curvas de calorimetría para las aleaciones  $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}\text{Co}_x$  ( $X=0, 8$  y  $12$  % at.).

Tabla VI.1. Características térmicas para las aleaciones  $Ni_{50-x}Mn_{30}Ga_{20}Co_x$  ( $X= 0, 8$  y  $12$  % at.).

Muestra	$M_S$ (K)	$M_F$ (K)	$A_S$ (K)	$A_F$ (K)	$\Delta H_{A \rightarrow M}$ $\left(\frac{J}{kg}\right)$	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ $\left(\frac{J}{kg}\right)$	$\Delta S_{A \rightarrow M}$ $\left(\frac{J}{kgK}\right)$	$\Delta S_{M \rightarrow A}$ $\left(\frac{J}{kgK}\right)$	$H_T$ (K)
$Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$	385	371	383	402	$9.1 \times 10^3$	$10.2 \times 10^3$	36.8	37.1	14
$Ni_{42}Mn_{30}Ga_{20}Co_8$	223	196	220	260	$1.0 \times 10^3$	$1.3 \times 10^3$	38.2	38.5	19
$Ni_{38}Mn_{30}Ga_{20}Co_{12}$	----	-----	-----	----	-----	-----	-----	-----	-----

#### VI.4.2 Microscopía electrónica de barrido y Espectroscopia de energía dispersa

En la Figura VI.2 se presentan las micrografías de electrones retrodispersados a temperatura ambiente para las aleaciones  $Ni_{50-x}Mn_{30}Ga_{20}Co_x$  ( $X= 0, 8$  y  $12$  % at.). En la Figura VI.2 (a) se muestra la micrografía para la aleación  $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$ , donde se aprecian fracturas debido a la fragilidad de la aleación durante la preparación de la muestra. Asimismo, en la figura insertada en el inciso (a) se aprecia la microestructura característica de la martensita, lo cual corrobora que la transformación martensítica está por encima de temperatura ambiente como se observó en la calorimetría. Para la aleación con  $Co_8$  y  $Co_{12}$  en la Figura VI.2 (b) y (c) no se observa la microestructura de la martensita y por contraste en las figuras parecen presentar sólo una fase, con excepción de la aleación con  $Co_{12}$  (c) donde se aprecian unas manchas más oscuras que podrían ser una segunda fase. En la Figura VI.3 se presenta una imagen del espectro EDS obtenido para cada muestra. Donde se aprecia que cada aleación cuenta con los elementos propuestos para las aleaciones  $Ni_{50-x}Mn_{30}Ga_{20}Co_x$  ( $X= 0, 8$  y  $12$  % at.) con excepción de la aleación con  $Co_{12}$  donde aparece la señal a bajo voltaje proveniente de carbono, el cual podría ser una contaminación al momento de preparar la muestra para este análisis.

Los resultados del análisis EDS se presentan en la Tabla VI.2. Cabe señalar que para la cuantificación de la aleación con  $Co_{12}$  se omitió la señal proveniente del carbono. En estos resultados se aprecia que en las aleaciones hay variaciones en la composición de hasta el 2 % at. comparadas con la composición nominal. Es importante señalar que la composición obtenida de Co coincide con la nominal. Estas concentraciones de  $Co_8$  y  $Co_{12}$  introducen suficientes defectos puntuales en la estructura, lo cual permite inducir el estado vítreo de deformación al igual que Y. Wang et al. [102].

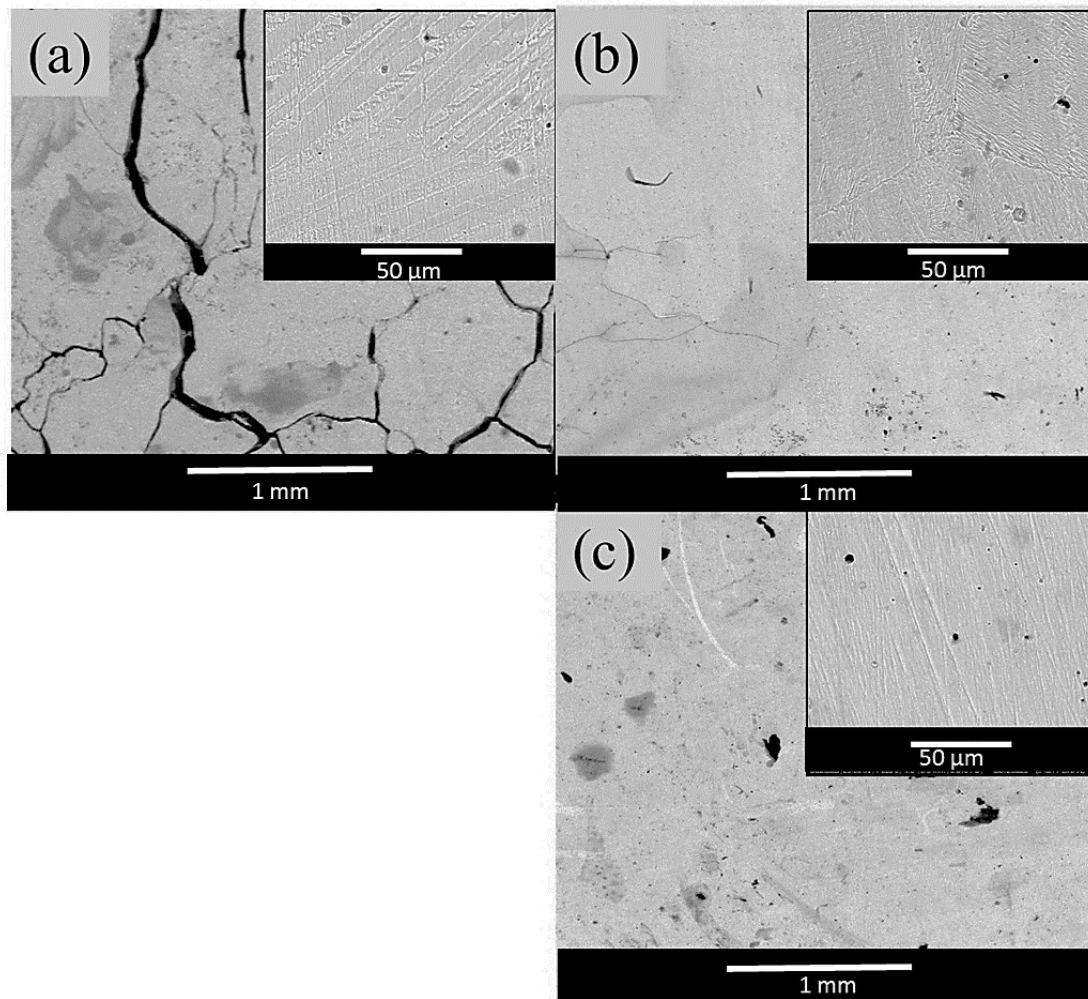


Figura VI.2. Micrografías de las aleaciones  $Ni_{50-x}Mn_{30}Ga_{20}Co_x$  ( $X=0, 8$  y  $12$  % at.).

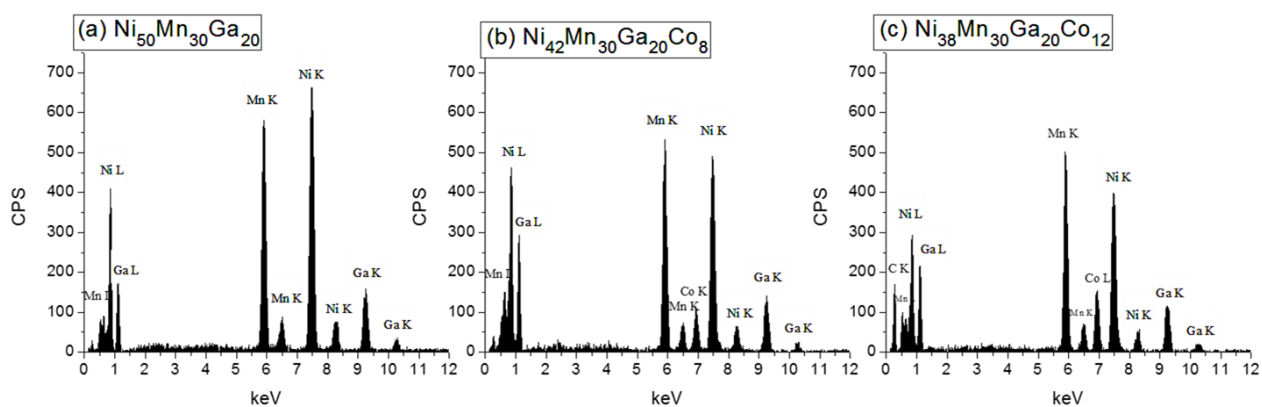


Figura VI.3. Espectros de EDS para las aleaciones  $Ni_{50-x}Mn_{30}Ga_{20}Co_x$  ( $X=0, 8$  y  $12$  % at.).

Tabla VI.2. Composición EDS para las aleaciones  $Ni_{50-x}Mn_{30}Ga_{20}Co_x$  ( $X= 0, 8$  y  $12$  % at.).

Composición nominal	Ni (% at.)	Mn (% at.)	Ga (% at.)	Co (% at.)
<b>Ni<sub>50</sub>Mn<sub>30</sub>Ga<sub>20</sub></b>	51.7 ± 0.3	28.3 ± 0.3	20.0 ± 0.1	-----
<b>Ni<sub>42</sub>Mn<sub>30</sub>Ga<sub>20</sub>Co<sub>8</sub></b>	43.3 ± 0.2	30.0 ± 0.9	18.5 ± 1.2	8.2 ± 0.1
<b>Ni<sub>38</sub>Mn<sub>30</sub>Ga<sub>20</sub>Co<sub>12</sub></b>	39.4 ± 0.3	27.6 ± 0.1	20.6 ± 0.5	12.4 ± 0.3

### VI.4.3 Difracción de rayos X

Es la Figura VI.4 se presentan los patrones de difracción obtenidos para las aleaciones  $Ni_{50-x}Mn_{30}Ga_{20}Co_x$  ( $X= 0, 8$  y  $12$  % at.) y corroboran los resultados obtenidos mediante el análisis EDS donde las aleaciones son homogéneas. La aleación  $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$  se indexó con la carta cristalográfica 04-015-6226 ICDD para una martensita modulada 7M y las aleaciones con  $Co_8$  y  $Co_{12}$  se indexaron con la carta cristalográfica 04-014-0314 ICDD para una fase  $L2_1$ . Mediante el refinamiento Rietveld realizado con el programa libre “powder cell<sup>®</sup>” la aleación con  $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$  presenta fase martensita 7 M con parámetros de red  $a = 0.422$  nm,  $b = 0.55$  nm,  $c = 0.421$  nm y  $\beta = 93.56^\circ$ . En el caso de la aleación con  $Co_8$  sólo presenta fase austenita  $L2_1$  con parámetros de red  $a = 0.581$  nm. Recordemos que esta aleación presentó unos pequeños indicios de la transformación martensítica a baja temperatura por lo que a temperatura ambiente se encuentra en austenita  $L2_1$ . La aleación con  $Co_{12}$  sólo presenta la fase austenita  $L2_1$  con parámetro de red  $a = 0.58$  nm y en calorimetría diferencial de barrido no se detectó la transformación martensítica. Esto es un indicio que se encuentra en el estado vítreo de deformación ya que sólo presenta la estructura de la austenita. Finalmente, no presenta picos para alguna fase con carbono lo cual comprueba que el carbono no formó ningún compuesto y que aparece como contaminación en el análisis EDS proveniente de la cinta de carbono con la que se preparó la muestra para este análisis.



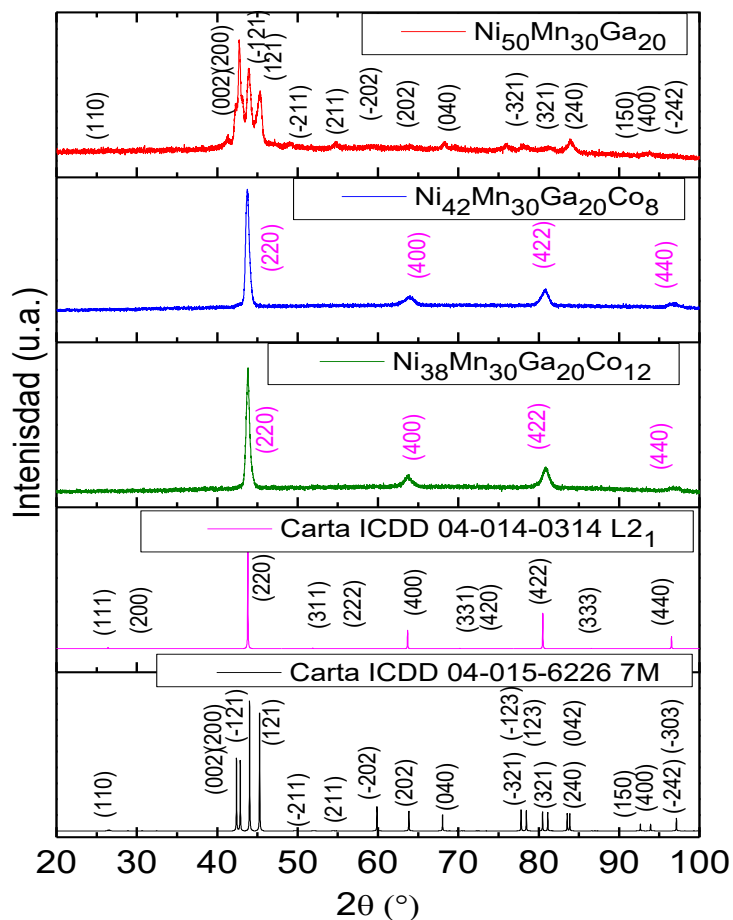
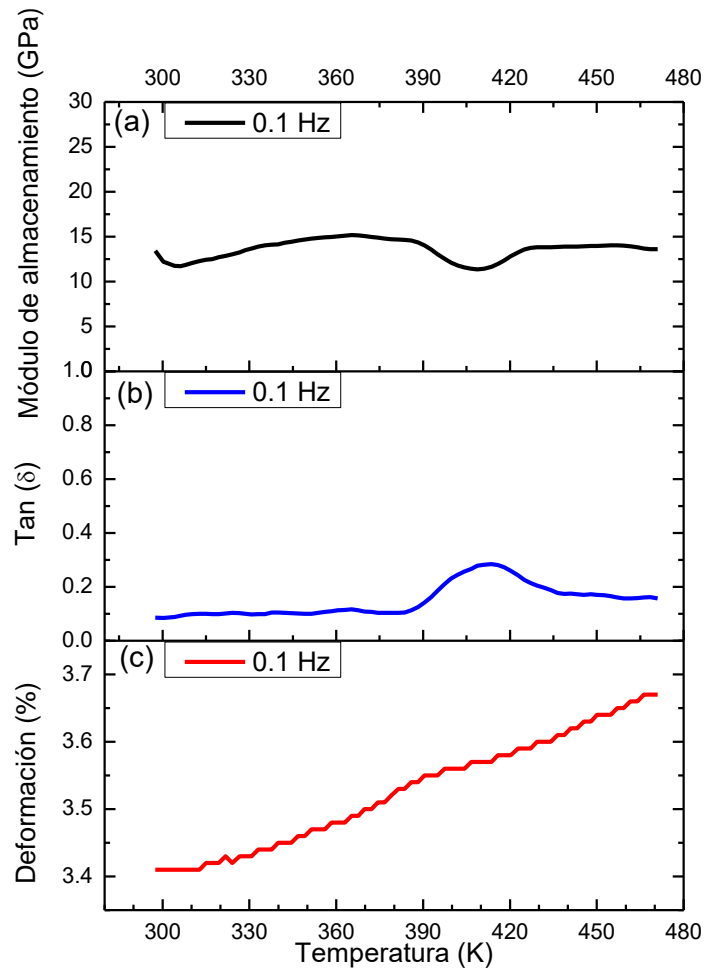


Figura VI.4. Patrones de difracción de las aleaciones  $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}\text{Co}_x$  ( $X=0, 8$  y  $12$  % at.).

#### VI.4.4 Análisis dinámico mecánico

Las Figuras VI.5 (a)-(c) muestran los resultados obtenidos de DMA para la aleación  $\text{Ni}_{42}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}\text{Co}_8$  después del tratamiento térmico de  $1000$  °C durante  $24$  h. En la Figura VI.5 (a) se presenta la curva del módulo de almacenamiento a  $0.1$  Hz en función de la temperatura, donde se aprecia que se mantiene entre  $11$  y  $15$  GPa. En dicha frecuencia, presenta un mínimo en  $409$  K donde el material se suaviza entre  $386$  y  $409$  K y se endurece en el intervalo de  $409$  a  $426$  K como se observa con el decremento e incremento en el valor del módulo de almacenamiento. Si comparamos con la curva de  $\text{Tan}(\delta)$  Figura VI.5 (b) (disipación de energía) observamos un máximo de  $0.28$  a  $413$  K, este máximo define la temperatura de transición vítrea ( $T_g = 413$  K) y está asociado con la capacidad máxima de disipación de energía en el material debido a que hay una mayor movilidad en el material y reordenamiento de las zonas estáticamente desordenadas con orden local. Esto se

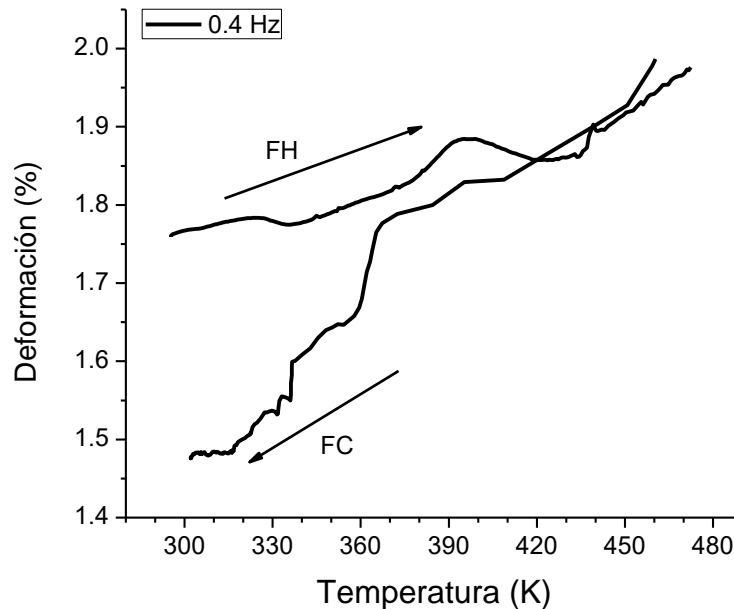
ve reflejado en la Figura VI.5 (c) donde se observa que la aleación no presenta un comportamiento lineal en función de la temperatura de 377 a 411 K debido a que el material en el estado vítreo de deformación sufre cambios alrededor de la temperatura  $T_g$ .



**Figura VI.5. Curvas de módulo de almacenamiento,  $\tan(\delta)$  y deformación para la aleación  $Ni_{42}Mn_{30}Ga_{20}Co_8$ .**

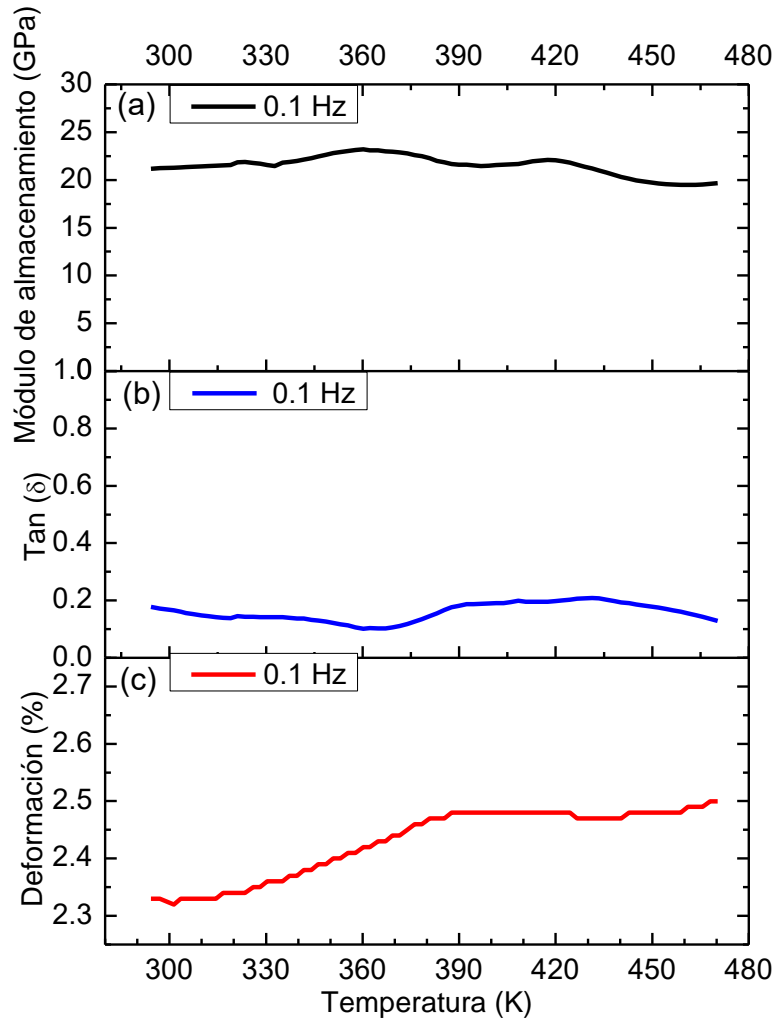
Para corroborar el estado vítreo de deformación se realizó la curva FH-FC, la cual sería similar a la curva ZFC debido a que la temperatura de transición vítrea se encuentra por encima de temperatura ambiente. Esta curva define la dependencia del historial mecánico para materiales en el estado vítreo de deformación. Para este estudio a la muestra  $Ni_{42}Mn_{30}Ga_{20}Co_8$  se le dio un segundo tratamiento térmico igual al anterior para borrar el historial termomecánico de la medición anterior. En la Figura VI.6 se presenta la curva FH-FC para la aleación  $Ni_{42}Mn_{30}Ga_{20}Co_8$  y se puede observar como las curvas de deformación no siguen el mismo camino

durante el calentamiento y el enfriamiento, mostrando una separación durante el enfriamiento y la deformación que recupera es mayor durante el enfriamiento. Esto demuestra la no ergodicidad de la aleación  $\text{Ni}_{42}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}\text{Co}_8$  la cual presenta una dependencia con el historial mecánico.



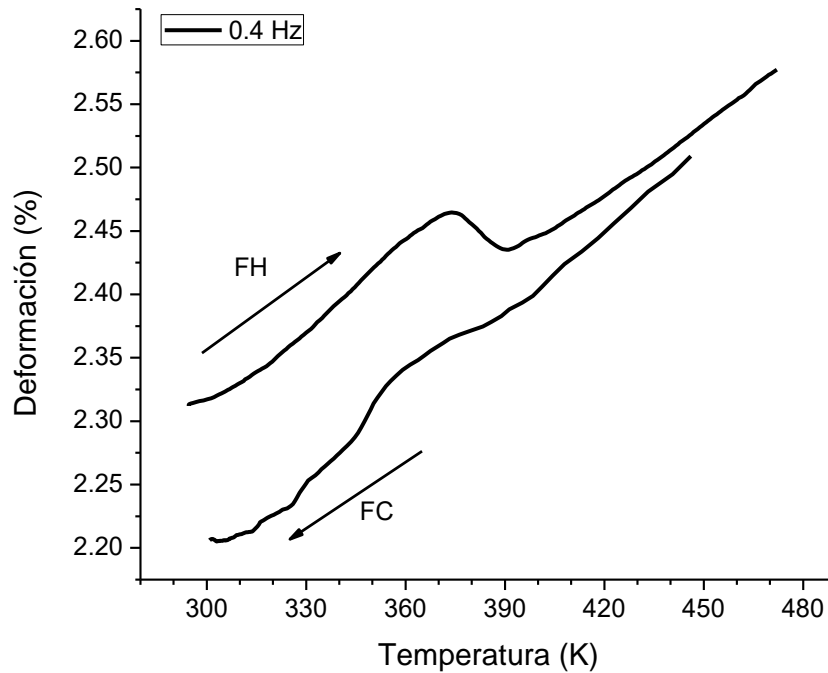
*Figura VI.6. Curvas FH-FC de formación para la aleación  $\text{Ni}_{42}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}\text{Co}_8$ .*

En la Figura VI.7 (a)-(c) se presentan los resultados obtenidos mediante el análisis de DMA con temperatura de la aleación  $\text{Ni}_{38}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}\text{Co}_{12}$ . Para el módulo de almacenamiento en la Figura VI.7 (a) se observa que el valor del módulo de almacenamiento se mantiene por encima de 20 GPa siendo mayor que para la aleación  $\text{Ni}_{42}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}\text{Co}_8$ , pero no se observa un mínimo claro para definir el estado vítreo. En el caso de la curva de  $\tan(\delta)$  Figura VI.7 (b) tampoco presenta un máximo claro, aunque se observa un incremento en  $\tan(\delta)$  hasta 0.2 alrededor de 390 K y se mantiene hasta 430 °C, entre estas temperaturas es cuando hay mayor disipación de energía y puede quedar definida la temperatura  $T_g = 410$  K que es un punto intermedio entre estas temperaturas. La curva de deformación en función de la temperatura Figura VI.7 (c) presenta un comportamiento no lineal de 340 a 440 K, debido a que hay una mayor movilidad en el material y reordenamiento de las zonas estáticamente desordenadas con orden local al acercarse a la temperatura  $T_g$ .



**Figura VI.7. Curvas de módulo de almacenamiento,  $\tan(\delta)$  y deformación para la aleación  $Ni_{38}Mn_{30}Ga_{20}Co_{12}$ .**

Aunque la aleación  $Ni_{38}Mn_{30}Ga_{20}Co_{12}$  no presentó un mínimo o un máximo en las curvas de módulo de almacenamiento y  $\tan(\delta)$  se realizó la curva FH-FC en esta aleación. Para este estudio a la muestra  $Ni_{38}Mn_{30}Ga_{20}Co_{12}$  se le dio un segundo tratamiento térmico igual al anterior para borrar el historial termomecánico de la medición anterior. En la Figura VI.8 se presenta la curva FH-FC de la aleación  $Ni_{38}Mn_{30}Ga_{20}Co_{12}$  y se puede observar como las curvas de deformación no siguen el mismo camino durante el calentamiento y el enfriamiento, mostrando una separación durante el enfriamiento y la deformación que recupera es mayor durante el enfriamiento. Esto demuestra la no ergodicidad de la aleación  $Ni_{38}Mn_{30}Ga_{20}Co_{12}$  la cual presenta una dependencia con el historial mecánico.



*Figura VI.8. Curvas FH-FC de formación para la aleación  $Ni_{38}Mn_{30}Ga_{20}Co_{12}$ .*

Comparando la aleación  $Ni_{43}Co_{12}Mn_{20}Ga_{25}$  reportada por Y. Wang et al. que presenta una temperatura de transición vítrea  $T_g = 262$  K [102] y la aleación  $Ni_{38}Mn_{30}Ga_{20}Co_{12}$  en este trabajo con una temperatura de transición vítrea  $T_g=410$  K. También se obtiene el estado vítreo de deformación al agregar un contenido de  $Co_{12}$ , pero en este trabajo se modificó la composición nominal inicial en la que se introdujeron los defectos. Esto implica que la temperatura  $T_g$  del sistema puede ser modificada mediante cambios en la composición química del sistema sin defectos.

La aleación  $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$  sólo presentó características de transformación martensítica mediante las caracterizaciones de DSC, MEB, DRX. Un diagrama de estados en función de la temperatura se muestra en la Figura VI.9 (a) con un cambio de estados entre martensita y austenita a 395 K.

En la Figura VI.9 (b) se muestra un diagrama de estados para la aleación  $Ni_{42}Mn_{30}Ga_{20}Co_8$ . Mediante las caracterizaciones de DSC, MEB, DRX y DMA se identificó el estado martensítico con una  $T_M = 263$  K y el estado vítreo de deformación con una  $T_g = 413$  K. Esto indica que a temperatura ambiente se encuentra en el estado vítreo de deformación confirmado mediante la curva FH-FC donde muestra una dependencia del historial mecánico. En este caso en la aleación pueden coexistir el estado martensítico y el vítreo de deformación por debajo de

263 K. Esta coexistencia también ha sido reportada en el sistema Ti-Ni por P. Bag et al. [103].

Para la aleación  $Ni_{38}Mn_{30}Ga_{20}Co_{12}$  mediante las caracterizaciones DSC, MEB, DRX y DMA se determinó que la aleación se encuentra en el estado vítreo de deformación con una  $T_g = 410$  K. Un diagrama de estados se presenta en la Figura VI.9 (c).

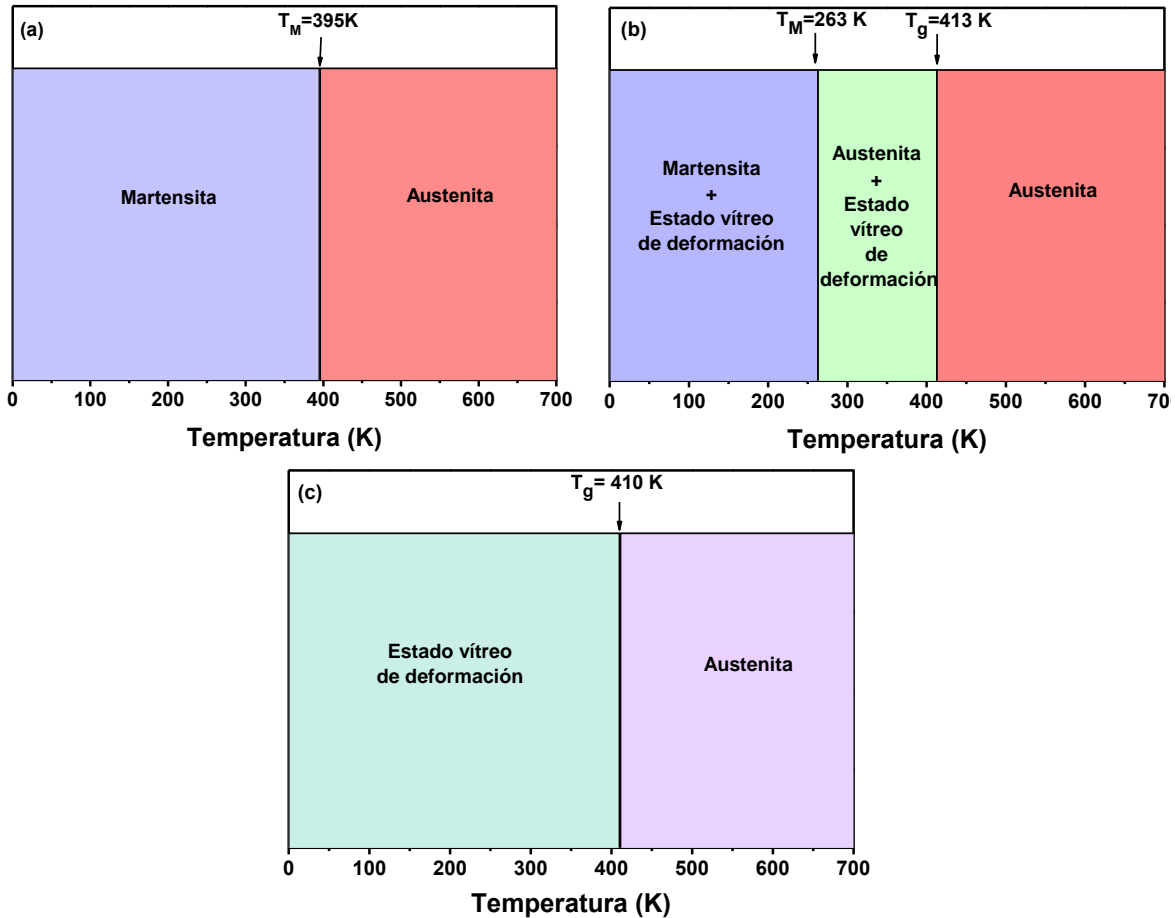


Figura VI.9. Diagramas de estados para las aleaciones (a)  $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$ , (b)  $Ni_{42}Mn_{30}Ga_{20}Co_8$  y (c)  $Ni_{38}Mn_{30}Ga_{20}Co_{12}$ .

## VI.5 Conclusiones

1. Las aleaciones  $\text{Ni}_{42}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}\text{Co}_8$  y  $\text{Ni}_{38}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}\text{Co}_{12}$  se encuentran en el estado vítreo de deformación a temperatura ambiente, con una temperatura de transición vítrea de 413 K y 410 K respectivamente.
2. Las aleaciones  $\text{Ni}_{42}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}\text{Co}_8$  y  $\text{Ni}_{38}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}\text{Co}_{12}$  en el estado vítreo de deformación presentan una dependencia con el historial mecánico demostrando la no ergodicidad del sistema en el estado vítreo de deformación.
3. La aleación  $\text{Ni}_{42}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}\text{Co}_8$  presentó la coexistencia del estado martensítico y del estado vítreo de deformación con una temperatura de transformación martensítica de 263 K y una temperatura de transición vítrea de 413 K respectivamente.

## Capítulo VII. Conclusiones generales

1. En este trabajo se pudo constatar el efecto de la adición de un cuarto y quinto elemento químico a la aleación ternaria de Ni-Mn-In: el Cr permitió obtener transformación martensítica cercana a la temperatura ambiente con entalpía alta. Por otro lado, el Co aumenta la temperatura de Curie y el Cu aumenta la sensibilidad de las temperaturas de transformación con el esfuerzo.
2. Se pudo aprovechar la textura inducida durante la síntesis en horno de arco eléctrico para facilitar el estudio del efecto elastocalórico en diferentes direcciones. Las figuras de polos inversas permitieron comprobar la orientación preferencial de los granos de la aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}\text{Cr}_2$ .
3. Asimismo, el aumento en la tenacidad atribuido al Cr permitió estudiar el efecto elastocalórico a mayores esfuerzos que la aleación ternaria. Se obtuvo un valor alto de cambio de temperatura adiabático reversible en la dirección [001] de -3.9 K.
4. En la aleación  $\text{Ni}_{44.0}\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}\text{Co}_{3.8}\text{Cu}_{2.2}$  se pudo evaluar tanto el efecto magnetocalórico como el efecto elastocalórico, debido a que la transformación martensítica está cercana a temperatura ambiente y la temperatura de Curie a 375 K. Este intervalo amplio entre ellas fue atribuido a la adición de cobalto.
5. Los valores obtenidos de  $(\Delta T_M / \Delta \sigma) = 0.18 \text{ KMPa}^{-1}$ ,  $\text{RCP} = 446 \text{ Jkg}^{-1}$  y  $(|\Delta T_{ad}| / |\Delta \sigma|) = 58 \text{ KMPa}^{-1}$  obtenidos en la aleación  $\text{Ni}_{44.0}\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}\text{Co}_{3.8}\text{Cu}_{2.2}$  están entre los más altos reportados en la literatura. Constatando el aumento en sensibilidad en el caso del primero por efecto del Cu.
6. La aleación de Ni-Mn-In-Co-Cu resulta un buen candidato para la utilizarse con la aplicación simultánea de esfuerzo y de campo magnético con el fin de ampliar el intervalo de temperaturas de efecto calórico.
7. En el caso de la aleación de Ni-Mn-Ga la adición de Co permitió obtener el estado vítreo de deformación. Además, presentó una temperatura de transición vítrea por encima de los 400 K, identificado mediante el máximo en  $\tan(\delta)$  y la no ergodicidad del sistema. Por lo tanto, este sistema permitirá aprovechar las propiedades del estado vítreo de deformación a temperatura ambiente.



## Perspectivas

1. Dadas las características de la aleación del sistema Ni-Mn-In-Co-Cu se considera interesante realizar estudios del cambio de entropía producido por la aplicación simultánea de esfuerzo y campo magnético.
2. Dada la identificación del estado vítreo de deformación en la aleación Ni-Mn-Ga-Co resulta pertinente estudiar su influencia en el efecto elastocalórico y magnetocalórico.
3. Considerando las futuras aplicaciones de las aleaciones Ni-Mn-In-Cr y Ni-Mn-In-Co-Cu conviene estudiar su respuesta en la fatiga mecánica.

# Anexo 1. Publicaciones

APPLIED PHYSICS LETTERS 112, 164101 (2018)



## The influence of texture on the reversible elastocaloric effect of a polycrystalline Ni<sub>50</sub>Mn<sub>32</sub>In<sub>16</sub>Cr<sub>2</sub> alloy

Fernando Hernández-Navarro,<sup>1</sup> Juan-Pablo Camarillo-García,<sup>1,a)</sup> Christian-Omar Aguilar-Ortiz,<sup>1</sup> Horacio Flores-Zúñiga,<sup>1</sup> David Ríos,<sup>1</sup> José-Gonzalo González,<sup>2</sup> and Pablo Álvarez-Alonso<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán, CP. 04510 Ciudad de México, Mexico

<sup>3</sup>Universidad de Oviedo Campus de Llamaquique, Calvo Sotelo s/n, CP. 33005 Oviedo, Spain

(Received 8 December 2017; accepted 3 April 2018; published online 16 April 2018; corrected 9 May 2018)

We have studied the correlation between the elastocaloric effect and the crystallographic direction where a uniaxial stress is applied in a textured polycrystalline Ni-Mn-In-Cr ferromagnetic shape memory alloy; this alloy displays martensitic transformation around room temperature and presents an L2<sub>1</sub> cubic structure in the austenite phase. The texture in the material was induced by simple arc melting synthesis; using inverse pole figures, a favored grain growth was shown in the direction [001] perpendicular to the cooled surface. The elastocaloric effect was determined by direct measurements of the adiabatic temperature change ( $\Delta T_{ad}^{me}$ ), while compressive stress was applied and released; hereby, it has been shown that it is possible to exploit the columnar growth texture in order to obtain a large and reversible elastocaloric effect. The reversible elastocaloric response was measured between 280 and 310 K by applying moderate stresses of 50, 75, and 100 MPa in the [001], [111], and [011] directions. A strong interrelation was found in the cyclic  $\Delta T_{ad}^{me}$  values of -3.9, -2.0, and -1.3 K after unloading a compressive stress of 100 MPa applied mainly in the [001], [111], and [011] directions, respectively. *Published by AIP Publishing.*  
<https://doi.org/10.1063/1.5018732>

Scripta Materialia 166 (2019) 92–95



Contents lists available at ScienceDirect

Scripta Materialia

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/scriptamat](http://www.elsevier.com/locate/scriptamat)



## High sensitivity on caloric effects induced by stress or magnetic field in a polycrystalline Ni-Mn-In-Co-Cu shape-memory alloy



Juan-Pablo Camarillo-García\*, Fernando Hernández-Navarro, D.E. Soto-Parra, David Ríos-Jara, Horacio Flores-Zúñiga

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

### ARTICLE INFO

**Article history:**  
Received 11 December 2018  
Received in revised form 25 February 2019  
Accepted 4 March 2019  
Available online 14 March 2019

**Keywords:**  
Elastocaloric effect  
Magnetocaloric effect  
Ferromagnetic shape memory alloy  
Martensitic phase transformation

### ABSTRACT

In this study, we present magneto- and elastocaloric effects displayed in a Ni-Mn-In-Co-Cu alloy, determined indirectly via a Maxwell relation and by direct measurements of adiabatic temperature change owing to a compressive stress. The proposed alloy has a nominal composition of Ni<sub>44.0</sub>Mn<sub>36.5</sub>In<sub>13.5</sub>Co<sub>3.8</sub>Cu<sub>2.2</sub> and exhibits martensitic transformation near room temperature. The martensitic transition presents a high sensitivity to the application of magnetic field and uniaxial stress producing over 30 K span in the magnetocaloric effect when a 5 T field is applied and a reversible  $\Delta T_{ad} = -5.8$  K after releasing 100 MPa in the elastocaloric effect.

© 2019 Acta Materialia Inc. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.03.005>

## Anexo 2. Calibración del equipo de magnetodeformación.

Para poder realizar las curvas de longitud en función de la temperatura se calibra el (detector de desplazamiento) LVDT. La calibración se realiza con bloques marca Mitutoyo modelo 613520-531, el cual cuenta con valores de 0.5, 1, 2, 5 y 1.0005 mm de longitud. En la Figura A2.1 (a) se presenta la curva obtenida de longitud en función de la señal del LVDT (V). Por otro lado, en la Figura A2.1 (b) se presenta el ajuste que se tomará en cuenta para medir la longitud, entre más cercano sea el  $R^2$  a 1 la curva de calibración es más confiable. El ajuste fue realizado en la aplicación Origin (©OriginLab Co.).

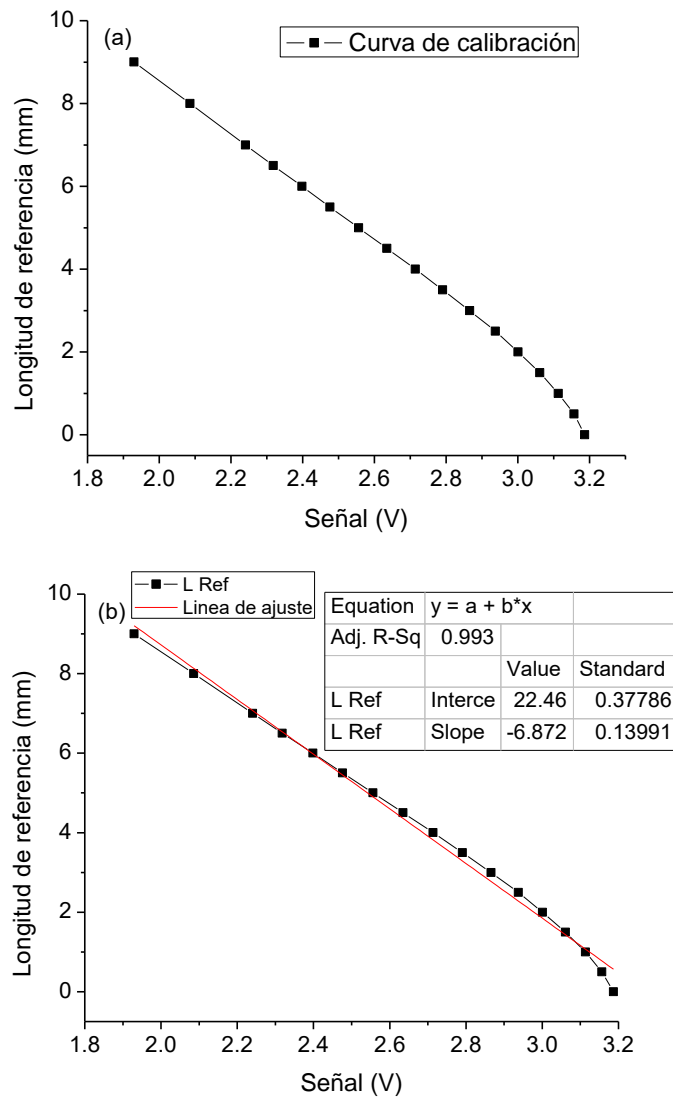


Figura A2.1 Curva de calibración para el LVDT del equipo de magnetodeformación.

### Anexo 3. Cálculo para el desplazamiento de la temperatura de transformación martensítica y el esfuerzo aplicado ( $\Delta T_M/\Delta\sigma$ ).

De las curvas de longitud en función de la temperatura, se seleccionan la de esfuerzo 0 y la de mayor esfuerzo (70 MPa). Como se muestra en la Figura A3.1 (a) para enfriamiento y (b) calentamiento.

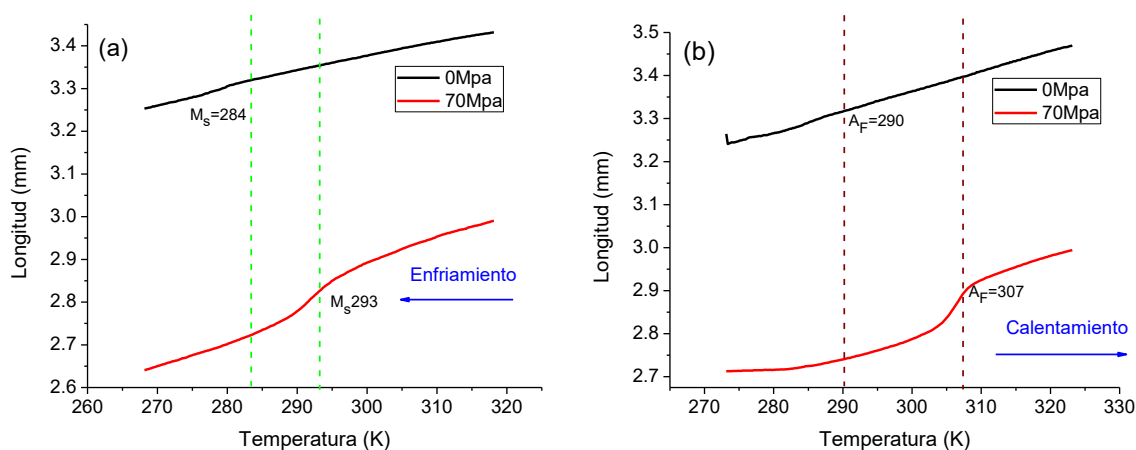


Figura A3.1. Curvas de longitud en función de la temperatura durante la transformación directa (a) e inversa (b) a 0 y 70 MPa.

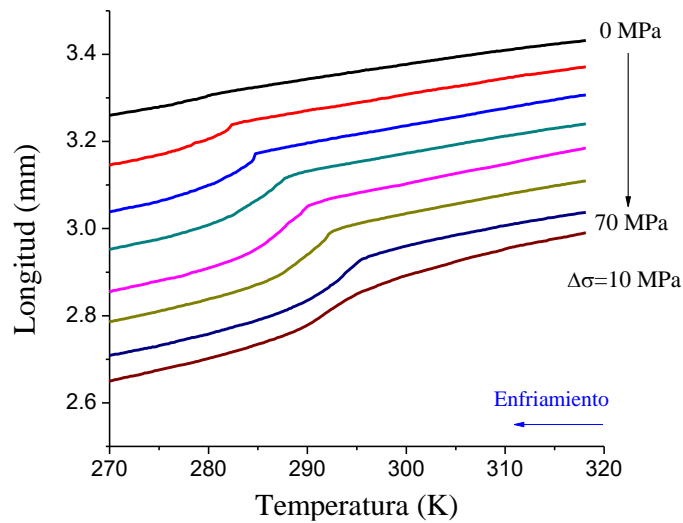
El procedimiento para el cálculo se muestra a continuación:

$$\frac{\Delta T_M}{\Delta\sigma} = \frac{T_{M70MPa} - T_{M0MPa}}{\sigma_{70MPa} - \sigma_{0MPa}} = \frac{\frac{293K + 307K}{2} - \frac{284K + 290K}{2}}{70MPa - 0MPa} = \frac{13K}{70MPa} = 0.18 \text{ KMPa}^{-1}$$

Donde: Primero, se seleccionan las temperaturas  $M_s$  y  $A_f$  para cada curva. Segundo, se calcula la temperatura  $T_M$  para cada curva y se restan. Tercero, al esfuerzo mayor se le resta el esfuerzo 0. Quinto, Se divide el resultado del  $\Delta T_M$  entre el  $\Delta\sigma$ .

## Anexo 4. Cálculo para el cambio de entropía mediante la ecuación II.11

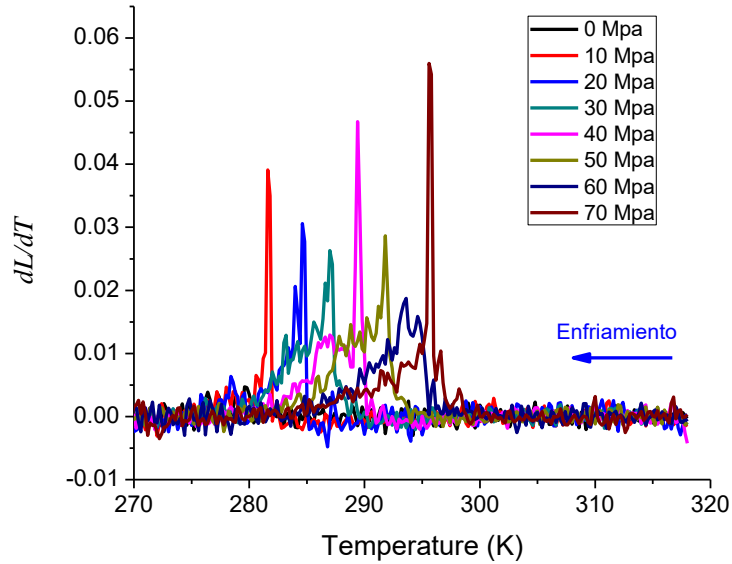
En el caso del cambio de entropía mecánico  $\Delta S_{me}$ . Teniendo las curvas de longitud en función de la temperatura como se muestra en la Figura A4.1, se procede al cálculo mediante la ecuación II.11 para la transformación martensítica directa. Este cálculo se realiza por separado para las curvas de calentamiento y enfriamiento.



**Figura A4.1. Curvas de longitud en función de la temperatura para la transformación martensítica directa.**

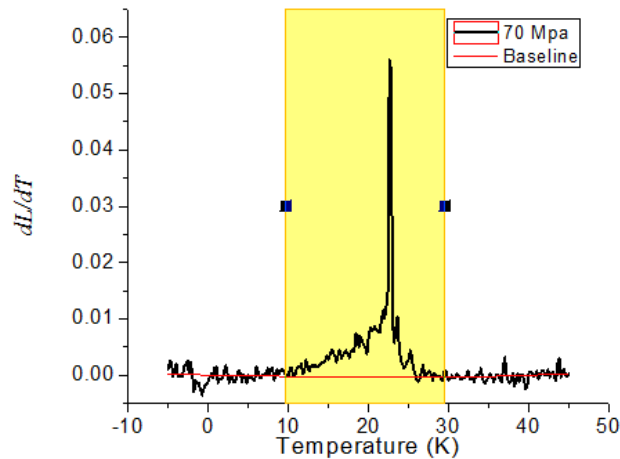
$$\Delta S_{me}(T, F) = \frac{1}{m_0} \int_0^F \left( \frac{dL}{dT} \right)_F dF \quad (II.11)$$

De acuerdo con la ecuación, se procede a obtener la derivada a partir de las curvas de longitud en función de la temperatura y obtener el gráfico de las derivadas como se muestra en la Figura A4.2.



**Figura A4.2 Derivadas de las curvas de longitud en función de la temperatura.**

Para tener el mismo valor de referencia durante la integración de las curvas derivadas, a las curvas se les sustrae una línea base como se muestra en la Figura A4.3.



**Figura A4.3. Línea base que se sustrae de la curva de la derivada.**

Cuando se tienen las curvas derivadas con su respectiva línea base sustraída para cada esfuerzo, se puede hacer un suavizado y se tendrán los valores para cada curva como se muestra en la Figura A4.4. En esta imagen de una tabla en Origin

(©OriginLab Co.), los valores del eje X corresponden a la temperatura y en el eje Y se encuentran los valores de la derivada (dL/dT) para distintos esfuerzos.

Long Name	A(X1) Temperatura	B(Y1) dL/dT	C(X2) Temperatura	D(Y2) dL/dT	E(X3) Temperatura	F(Y3) dL/dT	G(X4) Temperatura	H(Y4) dL/dT	I(X5) Temperatura	J(Y5) dL/dT	K(X6) Temperatura	L(Y6) dL/dT	M(X7) Temperatura	N(Y7) dL/dT	O(X8) Temperatura	P(Y8) dL/dT
Units																
Comments		0 Mpa		10 Mpa		20 Mpa		30 Mpa		40 Mpa		50 Mpa		60 Mpa		70 Mpa
1	268	#####	268	-5.50885E-5	268	-0.00265	268	5.1738E-4	268	0.0016	268	-0.00117	268	-2.45854E-4	268	0.00105
2	268.2	-1.60503E-4	268.2	7.25778E-5	268.2	0.00114	268.2	0.00134	268.2	8.08811E-5	268.2	-8.21651E-4	268.2	#####	268.2	0.00253
3	268.4	-6.08202E-4	268.4	7.39743E-4	268.4	0.00289	268.4	1.05055E-4	268.4	3.39314E-4	268.4	3.02181E-4	268.4	-0.00166	268.4	0.00234
4	268.6	-5.97691E-4	268.6	-1.77513E-4	268.6	-6.70481E-4	268.6	-5.85271E-4	268.6	0.00106	268.6	3.82656E-4	268.6	-0.00388	268.6	-1.55251E-4
5	268.8	-8.57571E-4	268.8	-0.00151	268.8	-0.0023	268.8	-0.00119	268.8	2.24254E-4	268.8	2.63759E-4	268.8	-3.45054E-4	268.8	#####
6	269	0.00236	269	-6.41059E-5	269	-3.80513E-4	269	4.5693E-4	269	7.97978E-4	269	9.98326E-4	269	0.00243	269	0.00192
7	269.2	2.28029E-4	269.2	-0.00144	269.2	2.48243E-4	269.2	6.03081E-4	269.2	2.89012E-4	269.2	-8.65138E-4	269.2	-3.06985E-4	269.2	-2.56511E-4
8	269.4	-0.00181	269.4	-0.00215	269.4	-7.44998E-4	269.4	-0.00174	269.4	-9.07038E-5	269.4	-3.85178E-4	269.4	0.00112	269.4	8.23494E-5
9	269.6	5.24053E-4	269.6	-7.30343E-4	269.6	0.00134	269.6	-0.00123	269.6	-3.25544E-4	269.6	6.60642E-4	269.6	0.00158	269.6	-2.20734E-4

Figura A4.4 Datos de las derivadas con su respectiva línea base sustraída.

En un nuevo documento, se deja una sola columna correspondiente a la temperatura (de manera que sea la misma para todas las curvas) y todas las columnas de las derivadas (Figura A4.5 (a)). Posteriormente los datos se transponen para poder aplicar la ecuación II.11. En este caso, en la columna de las "X" se tienen los valores de la fuerza empleada en cada medición y en la columna de las "Y" se tienen los datos transpuestos de las derivadas, de tal manera que habrá una columna para cada temperatura, ver Figura A4.5 (b). Después, se integran los datos de cada columna "Y" tal como se muestra en la Figura A4.5 (c).

Long Name	A(X)	B(Y)	D(Y)	F(Y)	H(Y)	J(Y)	L(Y)	N(Y)	P(Y)
Units	Temperatura								
Comments		0 Mpa	10 Mpa	20 Mpa	30 Mpa	40 Mpa	50 Mpa	60 Mpa	70 Mpa
1	268	#####	-5.50885E-5	-0.00265	#####	0.0016	-0.00117	-2.45854E-4	0.00105
2	268.2	-1.60503E-4	7.25778E-5	0.00114	0.00134	8.08811E-5	-8.21651E-4	#####	0.00253
3	268.4	-6.08202E-4	7.39743E-4	0.00289	1.05055E-4	3.39314E-4	3.02181E-4	-0.00166	0.00234
4	268.6	-5.97691E-4	-1.77513E-4	-6.70481E-4	-5.85271E-4	0.00106	3.82656E-4	-0.00388	-1.55251E-4
5	268.8	-8.57571E-4	-0.00151	-0.0023	-0.00119	2.24254E-4	2.63759E-4	-3.45054E-4	#####
6	269	0.00236	-6.41059E-5	-3.80513E-4	#####	7.97978E-4	9.98326E-4	0.00243	0.00192
7	269.2	2.28029E-4	-0.00144	2.48243E-4	6.03081E-4	2.89012E-4	-8.65138E-4	-3.06985E-4	-2.56511E-4
8	269.4	-0.00181	-0.00215	-7.44998E-4	-0.00174	-9.07038E-5	-3.85178E-4	0.00112	8.23494E-5
9	269.6	5.24053E-4	-7.30343E-4	0.00134	-0.00123	-3.25544E-4	6.60642E-4	0.00158	-2.20734E-4
10	269.8	-6.20666E-4	-0.00232	1.68607E-4	-4.6926E-4	3.93716E-4	-1.43201E-4	-1.58749E-4	-1.25692E-4

(a)

Figura A4.5. Datos de las derivadas en origen (©OriginLab Co.) para hacer la transpuesta (a)

	A(X)	B(Y)	D(Y)	F(Y)	H(Y)	J(Y)	L(Y)	N(Y)	P(Y)
Long Name	Fuerza	dL/dT							
Units		0 Mpa	10 Mpa	20 Mpa	30 Mpa	40 Mpa	50 Mpa	60 Mpa	70 Mpa
Comments	N	268	268.2	268.4	268.6	268.8	269	269.2	269.4
1	3.92	#####	-1.60503E-4	-6.08202E-4	-5.97691E-4	-8.57571E-4	0.00236	2.28029E-4	-0.00181
2	63.76	-5.50885E-5	7.25778E-5	7.39743E-4	-1.77513E-4	-0.00151	-6.41059E-5	-0.00144	-0.00215
3	123.6	-0.00265	0.00114	0.00289	-6.70481E-4	-0.0023	-3.80513E-4	2.48243E-4	-7.44998E-4
4	183.44	#####	0.00134	1.05055E-4	-5.85271E-4	-0.00119	#####	6.03081E-4	-0.00174
5	243.28	0.0016	8.08811E-5	3.39314E-4	0.00106	2.24254E-4	7.97978E-4	2.89012E-4	-9.07038E-5
6	303.12	-0.00117	-8.21651E-4	3.02181E-4	3.82656E-4	2.63759E-4	9.98326E-4	-8.65138E-4	-3.85178E-4
7	362.97	-2.45854E-4	#####	-0.00166	-0.00388	-3.45054E-4	0.00243	-3.06985E-4	0.00112
8	422.81	0.00105	0.00253	0.00234	-1.55251E-4	#####	0.00192	-2.56511E-4	8.23494E-5
9	--	--	--	--	--	--	--	--	--
10									

(b) Sheet1

	L(Y)	M(Y)	K(Y)	N(Y)	O(Y)	P(Y)	Q(Y)	R(Y)	S(Y)
Long Name			Integrated	Integrated	Integrated	Integrated	Integrated	Integrated	Integrated
Units									
Comments	45								
1	2.47872E-4		0	0	0	0	0	0	0
2	-1.57383E-4		0.02813	0.00652	-0.02327	-0.01194	0.01591	0.0159	0.00768
3	-5.5279E-4		0.04713	0.01967	-0.03759	-0.03904	0.00868	0.01958	0.02018
4	-1.42855E-4		0.05447	0.0224	-0.04079	-0.06456	0.00307	0.0192	0.01391
5	-0.0011		0.06565	0.0125	-0.05751	-0.07556	0.01367	0.03043	0.01541
6	-3.26212E-4		0.05908	-9.83043E-4	-0.05767	-0.07778	0.00694	0.04234	0.02514
7	-5.23829E-4		0.01655	-0.00787	-0.02501	-0.05958	0.0121	0.04006	0.0255
8	--		0.00321	-0.00619	0.00457	-0.04101	0.02054	0.02845	0.0184
9	--		0.01463	-0.00534	-0.00515	-0.01965	0.06038	0.01706	-0.01204
10									

(c) Sheet1

Figura A4.5. Datos de las derivadas en origen (©OriginLab Co.) para hacer el cálculo de las integrales (b) y el resultado de las integrales (c).

Seguidamente, se hace un nuevo documento en el que se vuelven a transponer los datos. En la Figura A4.6 se observa como quedan los datos, en la columna "X" se encuentran los datos de la temperatura y en las columnas "Y" están los datos transpuestos de la integral. Por lo tanto, habrá una columna "Y" para cada esfuerzo de medición.



	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	G(Y)	H(Y)	I(Y)	J1(Y)	J2(Y)
Long Name	Temperatura	Delta S									
Units	K										
Comments	0.1623 g	0	10	20	30	40	50	60	70		
1	268	0	0.17333	0.29036	0.3356	0.40453	0.36403	0.10194	0.01976		
2	268.2	0	0.04019	0.1212	0.13801	0.07704	-0.00606	-0.0485	-0.03817		
3	268.4	0	-0.14336	-0.23164	-0.25135	-0.35434	-0.35533	-0.15413	0.02815		
4	268.6	0	-0.07356	-0.24052	-0.39777	-0.46559	-0.47925	-0.36707	-0.25269		
5	268.8	0	0.098	0.05348	0.01893	0.0842	0.04276	0.07454	0.12654		
6	269	0	0.09798	0.12066	0.11828	0.18748	0.26087	0.24684	0.17531		
7	269.2	0	0.04735	0.12436	0.08569	0.09495	0.15487	0.15709	0.11335		
8	269.4	0	-0.00105	0.15633	0.30692	0.51913	0.64718	0.69277	0.60938		
9	269.6	0	0.22049	0.61757	0.81063	1.05646	1.33094	1.34279	1.15922		
10	269.8	0	0.37912	0.95041	1.31141	1.52346	1.70852	1.72376	1.58656		
11	270	0	0.47656	1.06361	1.44242	1.60136	1.71825	1.85139	1.83014		
12	270.2	0	0.78019	1.70997	2.41744	2.87555	3.12182	3.39863	3.55332		
13	270.4	0	0.95818	2.09588	3.09088	3.75066	3.98395	4.16436	4.3982		
14	270.6	0	1.01182	2.42185	3.42805	4.04746	4.35107	4.31962	4.578		
15	270.8	0	0.87541	2.5694	3.77049	4.4461	5.04547	5.12471	5.13467		
16	271	0	1.20504	2.74857	3.94894	4.81842	5.5132	5.70641	5.61549		

Figura A4.6. Datos de integración agregando la temperatura y transpuesta de los datos.

Posteriormente, como indica la ecuación II. 11 los resultados de la integración se dividen entre la masa de la muestra, ver Figura A4.7 (a). Finalmente, con los datos de esta última tabla se obtiene el gráfico de  $\Delta S$  en función de la temperatura como se observa en la Figura A4.7 (b).

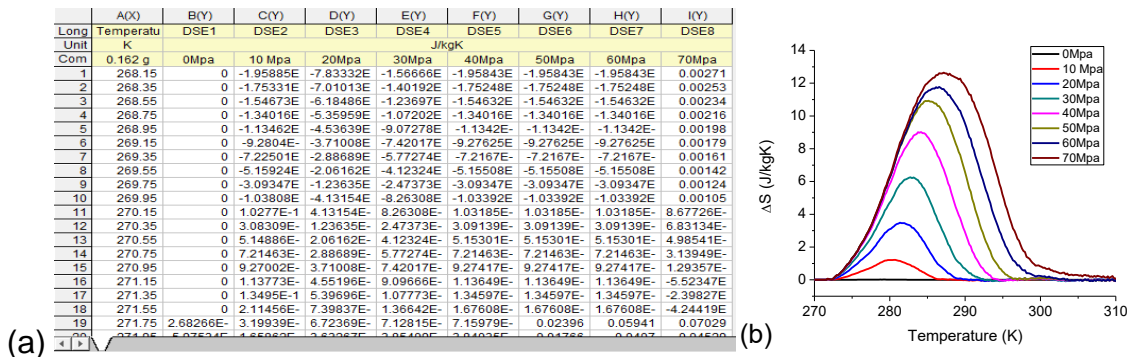


Figura A4.7. Resultados del  $\Delta S$  datos (a) y grafico (b).

Cabe señalar que para realizar las derivadas e integrales se puede emplear el método numérico de preferencia. Para este trabajo, todos los cálculos se hicieron con el programa origin (©OriginLab Co.).

## Bibliografía.

1. SEMARNAT-INECC. Mexico's Climate Change Mid-Century Strategy. Ministry of Environment and Natural Resources (SEMARNAT) and National Institute of Ecology and Climate Change (INECC), Mexico City, Mexico. (2016).
2. N. Shah et al. Opportunities for Simultaneous Efficiency Improvement and Refrigerant Transition in Air Conditioning. Energy Analysis and environmental Impacts Division . Lawrence Berkeley National Laboratory (Julio, 2017)
3. A. Chauhan et al. A review and análisis of the elasto-caloric effect for sold-state refrigeration devices: Challenges and opportunities. MRS Energy and Sustainability. 2, (2015), 1-18. doi:10.1557/mre.2015.17
4. A. Planes et al. Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys. J. Phys.: Condens. Matter, 21, (2009), 233201 (1-29). doi:10.1088/0953-8984/21/23/233201.
5. J. S. Kouvel. et al. Ferromagnetism and antiferromagnetism in disordered. J. Phys. Radium, 20, (1959), 198-202. doi:10.1051/jphysrad:01959002002-3019800.
6. J. Yamashita et al. Electronic Structure of Ni-Mn Alloys. Prog. Theor. Phys., 47, (1972), 774-789. doi:10.1143/PTP.47.774.
7. A. R. Wazzan et al. Dilatational Wave Velocities and Dynamic Elastic Moduli of Ni-Mn Alloys. J. Appl. Phys, 36, (1965), 2666-2672. doi:10.1063/1.1713214.
8. E. Krén et al. Structures and phase transformations in the Mn-Ni system near equiatomic concentration. J. Phys. Chem. Solids, 29, (1968), 101-108. doi:10.1016/0022-3697(68)90259-X.
9. K. Adachi and C. M. Wayman. Transformation Behavior of Nearly Stoichiometric Ni-Mn Alloys. METALLURGICAL TRANSACTIONS A, 16 A, (1985), 1567-1579. doi:10.1007/BF02663013.
10. Y. Wu et al. Magnetic and atomic short range order in Ni-Mn base amorphous alloys (invited). J. Appl. Phys. 61, (1987) 3219-3224, doi:10.1063/1.338909.
11. B. Aktas and Y. öner. Magnetic resonance study and computer simulation for the induced unidirectional anisotropy of reentrant Ni-Mn alloys. PHYSICAL REVIEW B. 39, (1989), 528-533. doi:10.1103/physrevb.39.528.
12. Y. öner and B. Aktas. Magnetization measurements and computer simulations for the magnetic hysteresis losses of reentrant  $\text{Ni}_{100-x}\text{Mn}_x\text{Pt}$  and Ni-Mn alloys. PHYSICAL REVIEW B, 42, (1990), 2425-2430. doi:10.1103/physrevb.42.2425.
13. H. Z. Durusoy and Y. öner. Electrical-resistivity and ac-susceptibility measurements on Ni-Mn and Ni-Mn-Pt ternary alloy. PHYSICAL REVIEW B, 42, (1990), 6831-6834. doi:10.1103/physrevb.42.6831.
14. Kh. A. Ziq and J. S. Kouvel. Rotational magnetic properties of Ni-Mn and Au-Fe spin-glass alloys. PHYSICAL REVIEW B, 41, (1990), 4579-4586. doi:10.1103/physrevb.41.4579.
15. I. Merebeau et al. Evidence of magnetic domains in the reentrant spin glasses  $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$  studied by neutron depolarization. PHYSICAL REVIEW B, 44, (1991), 5120-5128. doi:10.1103/physrevb.44.5120.

16. T. Okasaki et al. Magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn Alloy. *Materials Transaction*, 34, (1993), 1-6. doi:10.2320/matertrans1989.34.1.
17. T. Sato et al. Neutron-depolarization analysis and small-angle neutron-scattering studies of the reentrant spin glass Ni<sub>77</sub>Mn<sub>23</sub>. *PHYSICAL REVIEW B*, 48, (1993), 6074-6086. doi:10.1103/PhysRevB.48.6074.
18. P.L. Potatov. Martensitic transformations and high-temperature shape memory effect in the intermetallic NiMn alloyed with Ti. *Met. Sci. Heat Treat*, 35, (1993) 520-525. doi:10.1007/BF00774920.
19. P. L. Potatov. The elastic energy induced by martensitic transformation in NiMn(Ti). *Scripta Metallurgica et Materialia*, 31, (1994), 1243-1248, doi:10.1016/0956-716X(94)90584-3.
20. V. Chernenko et al. Thermal and Magnetic Properties of Stress-Induced Martensites in Ni-Mn-Ga Alloys. *Journal de Physique IV Colloque*, 5, (1995), 95-98. doi:10.1051/jp4:1995214.jp4-00253576.
21. V. Martynov. X-Ray diffraction study of thermally and stress-induced phase transformations in single crystalline Ni-Mn-Ga alloys. *JOURNAL DE PHYSIQUE IV Colloque*, 5, (1995), 91-99. doi:10.1051/jp4:1995810.
22. J. Pons et al. Crystal structure of martensitic phases in Ni-Mn-Ga shape memory alloy. *Acta mater*, 48, (2000), 3027-3038. doi:10.1016/S1359-6454(00)00130-0.
23. E. Cesari et al. Internal friction associated with the structural phase transformation in Ni-Mn-Ga alloys. *Acta Mater.* 45, (1997), 999-1004. doi:10.1016/S1359-6454(96)00244-3.
24. V. V. Kokorin et al. Pre-martensitic state in Ni-Mn-Ga alloys. *J. Phys. Condens. Matter*, 8, (1996), 6457-6463. doi:10.1088/0953-8984/8/35/014.
25. D. L. Schlagel et al. Chemical segregation during bulk single crystal preparation of Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 312, (2000), 77-85. doi:10.1016/S0925-8388(00)01161-0.
26. A. Sozinov et al. Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase. *Appl. Phys. Lett.* 80, (2002) 1746-1748. doi:10.1063/1.1458075.
27. F. X. Hu et al. Magnetic entropy change in Ni<sub>51.5</sub>Mn<sub>22.7</sub>Ga<sub>25.8</sub> alloy. *Appl. Phys. Lett.* 76, (2000) 3460-3462. doi:10.1063/1.126677.
28. Y. Sutou et al. Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X=In,Sn,Sb) ferromagnetic shape memory alloys. *Appl. Phys. Lett.*, 85, (2004) 4358-4360. doi:10.1063/1.1808879.
29. J. M. Jani et al. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Materials and Design*, 56, (2014), 1078-1113. doi:10.1016/j.matdes.2013.11.084.
30. T. Krenke et al. Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-Sn alloys. *PHYSICAL REVIEW B* 72, (2005) 014412 1-9. doi:10.1103/PhysRevB.72.014412.
31. T. Krenke et al. Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-In alloys. *PHYSICAL Review B* 73, (2006), 174413 1-10. doi:10.1103/PhysRevB.73.174413
32. J. Du et al. Magnetocaloric effect and magnetic-field-induced shape recovery effect at room temperature in ferromagnetic Heusler alloy Ni-Mn-Sb. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 5523-5526. doi:10.1088/0022-3727/40/18/001.

33. E. Obradó et al. Stability of the bcc phase of Cu-Al-Mn shape-memory alloys. *Physical Review B*, 56 (1997) 20-23. doi:10.1103/PhysRevB.56.20.
34. L. Mañosa et al. The use of shape memory alloys for mechanical refrigeration. *Functional Materials Letters*, 2 (2009) 73-78. doi:10.1142/S1793604709000594.
35. E. Bonnot et al. Elastocaloric Effect Associated with the Martensitic Transition in Shape-Memory Alloys. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 100, (2008), 125901 1-4. doi:10.1103/PhysRevLett.100.125901.
36. K. Otsuka and X. Ren. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys. *Progress in Materials Science*, 50, (2005), 511–678. doi:10.1016/j.pmatsci.2004.10.001.
37. J. Tusek et al. Elastocaloric effect of Ni-Ti wire for application in a cooling device. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 117, (2015), 124901 1-11. doi:10.1063/1.4913878.
38. D. E. Soto-Parra et al. Stress- and magnetic field-induced entropy changes in Fe-doped Ni–Mn–Ga shape memory alloys.
39. P. O. Castillo-Villa et al. Caloric effects induced by magnetic and mechanical fields in a  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25-x}\text{Ga}_{25}\text{Co}_x$  magnetic shape memory alloy. *PHYSICAL REVIEW B*, 83, (2011)174109 1-6. doi:10.1103/PhysRevB.83.174109.
40. Y. Hu et al. Combined caloric effects in a multiferroic Ni–Mn–Ga alloy with broad refrigeration temperature region. *APL MATERIALS* 5, (2017), 046103 1-7. doi:10.1063/1.4980161.
41. Y.J. Huang et al. Giant elastocaloric effect in directionally solidified Ni–Mn–In magnetic shape memory alloy. *Scripta Materialia*, 105, (2015), 42–45. doi:10.1016/j.scriptamat.2015.04.024.
42. B. Lu and J. Liu. Elastocaloric effect and superelastic stability in Ni–Mn–In–Co polycrystalline Heusler alloys: hysteresis and strain-rate effects. *Scientific Reports*, 7, (2017), 2084 1-11. doi:10.1038/s41598-017-02300-3.
43. P. O. Castillo-Villa et al. Elastocaloric and magnetocaloric effects in Ni-Mn-Sn (Cu) shape-memory alloy. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 113, (2013), 053506 1-6. doi:10.1063/1.4790140.
44. R. Millán-Solsona et al. Large entropy change associated with the elastocaloric effect in polycrystalline Ni-Mn-Sb-Co magnetic shape memory alloys. *APPLIED PHYSICS LETTERS* 105, (2014), 241901 1-4. doi:10.1063/1.4904419.
45. T. Cao et al. Enhanced elastocaloric effect and mechanical properties of Fe-doped Ni–Mn–Al ferromagnetic shape memory alloys. *Intermetallics*, 112, (2019), 106529 1-6. doi:10.1016/j.intermet.2019.106529.
46. C. M. Wayman. Solid-state phase transformation. *Annu. Rev. Mater. Sci.* (1971). 1:185-218. doi:10.1146/annurev.ms.01.080171.001153.
47. D. A. Porter and K. E. Easterling. Phase transformation in metals and alloys. CHAPMAN and HALL, 2<sup>a</sup> Ed. (1992).
48. J. Christian et al. Classification of displacive transformations: What is a martensitic transformation? *Journal de Physique IV*, 5, (1995), C8-3-C8-10. doi:10.1051/jp4:1995801.
49. S. De la Flor. Simulación numérica y correlación experimental de las propiedades mecánicas en las aleaciones con memoria de forma. Universidad Politécnica de Cataluña. (2005).

50. G. Guénin. Martensitic transformation: Phenomenology and the origin of the two-way memory effect. *Phase Transition*, 14, (1989), 165-175. doi:10.1080/01411598908208093.
51. E. López-Cuéllar. Una introducción a las aleaciones con memoria de forma. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica UANL. 15, (2002) 5-11.
52. V. N. Murray. phase diagram and magnetic properties of ferromagnetic shape memory alloy  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga_x$ . Nova Science Publisher, Inc. 12, (2006) 298. ISBN 1-59454-335-6.
53. H. Flores. Stabilité thermique de la phase et de l'effet mémoire double sens d'un alliage à mémoire de forme du type Cu-Al-Be. These doctorale, Inst. Nat. Sc. Appl. Lyon. (1993).
54. G. Guénin. Contribution a l'etude de la nucleation des transformations martensitiques thermoelastiques cas de l'alliage ternaire Cu-Zn-Al. Inst. Nat. Sc. Appl. Lyon. (1979).
55. A. Planes and L. Mañosa. Vibrational properties of shape-memory alloys. *Solid State Physics*, 55, (2001), 159-267. doi:10.1016/S0081-1947(01)80005-9.
56. I. Kebbache. Etude de l'effet du cyclage thermique sur les propriétés thermomécaniques d'un alliage à mémoire de forme, cas de l'alliage ternaire CuZnAl. Université Basji Mokhtar. (2004).
57. P. O. Castillo-Villa. Efectos calóricos en aleaciones tipo Heusler con efecto memoria de forma magnético. CIMAV, Chihuahua, México, (2011).
58. C. M. Wayman and T. M. Duerig. An introduction to martensite and shape memory. *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*. London: Butterworth-Heinemann, (1990).
59. B. D. Cullity. *Introduction to Magnetic Materials*. Addison Wesley, (1975), 56.
60. H. Kwun and G. L. Burkhardt. Effects of grain size, hardness, and stress on the magnetic hysteresis loops of ferromagnetic steels. *Journal of Applied Physics* 61, (1987), 1576-1579. doi:10.1063/1.338093.
61. J.-U. Thiele et al. Temperature dependent magnetic properties of highly chemically ordered  $Fe_{55-x}Ni_xPt_{45}$   $L1_0$  films. *Journal of Applied Physics*, 91, (2002) 6595-6600, doi:10.1063/1.1470254.
62. K. Ullakko. Magnetically Controlled Shape Memory Alloys: A New Class of Actuator Materials. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 5, (1996), 405-409. doi:10.1007/BF02649344.
63. C. O. Aguilar-Ortiz. Estudio del efecto de Fe en cintas de aleaciones ferromagnéticas Ni-Mn-Sn. IPICYT, S. L. P. México, (2013).
64. K. Ullakko. Large magnetic-field-induced strains in  $Ni_2MnGa$  single crystals. *Appl. Phys. Lett.* 69, (1996), 1966-1968. doi:10.1063/1.117637.
65. P. Müller et al. Large cyclic magnetic-field-induced deformation in orthorhombic (14M) Ni-Mn-Ga martensite. *Journal of Applied Physics*, 95, (2004) 1531-1536. doi:10.1063/1.1639144
66. T. Graf et al. Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry*, 39, (2011), 1-50. doi:10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001.
67. X. Moya et al. Martensitic transition and magnetic properties in Ni-Mn-X alloys. *Materials Science and Engineering A*, 438-440, (2006), 911-915. doi:10.1016/j.msea.2006.02.053.
68. H. Yan et al. Variant organization and mechanical detwinning of modulated martensite in Ni-Mn-In metamagnetic shape-memory alloys. *Acta Materialia*, 111, (2016), 75-84. doi:10.1016/j.actamat.2016.03.049.

69. Li. Mañosa and A. Planes. Materials with Giant Mechanocaloric Effects: Cooling by Strength. *Advanced Materials*, 29, (2017) 1603607 (1-25). DOI:10.1002/adma.201603607.
70. Li. Mañosa and Antoni Planes. Mechanocaloric effects in shape memory alloys. *Phil. Trans. R. Soc. A* 374, (2016), 1-13. doi:10.1098/rsta.2015.0310.
71. M. H. Phan et al. Review of the magnetocaloric effect in manganite materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308, (2007), 325–340. doi:10.1016/j.jmmm.2006.07.025.
72. V. Franco et al. Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices. *Progress in Materials Science*, 93, (2018), 112–232. doi:10.1016/j.pmatsci.2017.10.005.
73. N. R. Ram et al. Review on Magnetocaloric Effect and Materials. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 31, (2018), 1971–1979. doi:10.1007/s10948-018-4666-z.
74. G. Carieri. *Order and disorder in matter*. Addison Wesley. (1984).
75. K. Binder and W. Kob. *Glassy Materials and Disordered Solid*. Word Scientific, London. (2011).
76. S. Sarkar et al. Evidence for Strain Glass in the Ferroelastic-Martensitic System  $Ti_{50-x}Ni_{50-x}$ . *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 95, (2005), 205702 1-4. doi:10.1103/PhysRevLett.95.205702.
77. Y. Wang et al. Shape Memory Effect and Superelasticity in a Strain Glass Alloy. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 97, (2006), 225703 1-4. doi:10.1103/PhysRevLett.97.225703.
78. X. Ren. Strain glass and ferroic glass – Unusual properties from glassy nano-domains. *Phys. Status Solidi B*, 251,(2014) 1982–1992. doi:10.1002/pssb.201451351.
79. Z. Wu. Strain glass behaviour of Ni–Co–Mn–Sn ferromagnetic shape memory alloys. *Phys. Status Solidi RRL* 9, (2015) 317–320. doi:10.1002/pssr.201510124.
80. Y. Wang et al. Evidence for ferromagnetic strain glass in Ni-Co-Mn-Ga Heusler alloy system. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 101, (2012), 101913 1-4. doi:10.1063/1.4751250.
81. R. Nevgi and K. R. Priolkar. Unusual strain glassy phase in Fe doped  $Ni_2Mn_{1.5}In_{0.5}$ . *Appl. Phys. Lett.* 112, (2018), 022409 1-4. doi:10.1063/1.5004054.
82. Y. Wang et al. Premartensite serving as an intermediary state between strain glass and martensite in ferromagnetic Ni-Fe-Mn-Ga. *Materials and Design*, 152, (2018). 102–109. doi:10.1016/j.matdes.2018.04.067.
83. Y. Wang et al. Temperature–stress phase diagram of strain glass  $Ti_{48.5}Ni_{51.5}$ . *Acta Materialia*, 56, (2008), 2885–2896. doi:10.1016/j.actamat.2008.02.032.
84. Y. Wang et al. Evidence for broken ergodicity in strain glass. *PHYSICAL REVIEW B*, 76, (2007)132201 1-4. DOI:10.1103/PhysRevB.76.132201.
85. Y. Wang et al. Evolution of the relaxation spectrum during the strain glass transition of  $Ti_{48.5}Ni_{51.5}$  alloy. *Acta Materialia*, 58, (2010), 4723–4729. doi:10.1016/j.actamat.2010.05.009.
86. J. Cui and X. Ren. Elinvar effect in Co-doped TiNi strain glass alloys. *Appl. Phys. Lett.* 105, (2014), 061904 1-4. doi:10.1063/1.4893003.
87. J. Zhang et al. Dislocation induced strain glass in  $Ti_{50}Ni_{45}Fe_5$  alloy. *Acta Materialia*, 120, (2016), 130-137. doi:10.1016/j.actamat.2016.08.015.
88. F. Bachmann, R. Hielscher, H. Schaeben: *Solid State Phenomena. Texture Analysis with MTEX - Free and Open Source Software Toolbox*, 160, (2010) 63-68.

89. Y. J. Huang et al. Banded-like morphology and martensitic transformation of dual-phase Ni–Mn–In magnetic shape memory alloy with enhanced ductility. *Acta Materialia*, 61, (2013), 5702–5712. doi:10.1016/j.actamat.2013.06.012.
89. F. Xiao et al. Elastocaloric effect in Ni<sub>50</sub>Fe<sub>19</sub>Ga<sub>27</sub>Co<sub>4</sub> single crystals. *Acta Materialia* 96, (2015), 292-300. doi:10.1016/j.actamat.2015.05.054.
90. J. P. Camarillo et al. Large and reversible elastocaloric effect near room temperature in a Ga-doped Ni–Mn–In metamagnetic shape-memory alloy. *Functional Material Letters*, 10, (2017). doi:10.1142/S1793604717400070.
91. B. Lu et al. Elastocaloric effect in a textured polycrystalline Ni-Mn-In-Co metamagnetic shape memory alloy. *Appl. Phys. Lett.* 105, (2014), 161905 1-4. doi:10.1063/1.4899147.
92. J. Cui et al. Demonstration of high efficiency elastocaloric cooling with large  $\Delta T$  using NiTi wires. *Appl. Phys. Lett.* 101, (2012), 073904 1-4. doi:10.1063/1.4746257.
93. D. Zhao et al. Giant elastocaloric effect and its irreversibility in [001]-oriented Ni<sub>45</sub>Mn<sub>36.5</sub>In<sub>13.5</sub>Co<sub>5</sub> meta-magnetic shape memory alloys. *Appl. Phys. Lett.* 110, (2017), 021906 1-4. doi:10.1063/1.4973965.
94. X. Tang et al. Enhanced elastocaloric effect and cycle stability in B and Cu co-doping Ni-Mn-In polycrystals. *Appl. Phys. Lett.* 114, (2019), 033901 1-4. doi:10.1063/1.5080762.
95. L. Huang et al. Giant magnetic refrigeration capacity near room temperature in Ni<sub>40</sub>Co<sub>10</sub>Mn<sub>40</sub>Sn<sub>10</sub> multifunctional alloy. *Appl. Phys. Lett.* 104, (2014), 132407 1-5. doi:10.1063/1.4870771.
96. B. Lu et al. Elastocaloric effect in a textured polycrystalline Ni-Mn-In-Co metamagnetic shape memory alloy. *Appl. Phys. Lett.* 105, (2014), 161905 1-4. doi:10.1063/1.4899147.
97. L. Wei et al. Orientation dependent cyclic stability of the elastocaloric effect in textured Ni-Mn-Ga alloys. *AIP Advances* 8, (2018), 055312 1-8. doi:10.1063/1.5028212.
98. J. Liu et al. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions. *Nature Mater* 11, (2012), doi:10.1038/nmat3334.
99. D. Zhao et al. Giant caloric effect of low-hysteresis metamagnetic shape memory alloys with exceptional cyclic functionality. *Acta Materialia*, Volume 133, (2017), 217-223. doi:10.1016/j.actamat.2017.05.020.
100. T. Gottschal et al. A multicaloric cooling cycle that exploits thermal hysteresis. *Nature Mater*, 17, (2018), 929–934 doi:10.1038/s41563-018-0166-6.
101. C. Jiang et al. Composition dependence on the martensitic structures of the Mn-rich NiMnGa alloys. *Acta Materialia*, 52, (2004), 2779–2785. doi:10.1016/j.actamat.2004.02.024.
102. Y. Wang et al. Evidence for ferromagnetic strain glass in Ni-Co-Mn-Ga Heusler alloy system. *APPLIED PHYSICS LETTERS* 101, (2012), 101913 1-4. doi:10.1063/1.4751250.
103. P. Bag et al. Coexistence of martensite and strain glass phases in homogenized Ni-rich TiNi shape memory alloys. *Intermetallics*, 109, (2019), 16–23. doi:10.1016/j.intermet.2019.03.006.