

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

**POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS**

**Estudio del efecto elastocalórico en aleaciones  
Ni-Mn-X (X=In, Ga)**

Tesis que presenta

**Juan Pablo Ramón Camarillo García**

Para obtener el grado de

**Maestro en Ciencias Aplicadas**

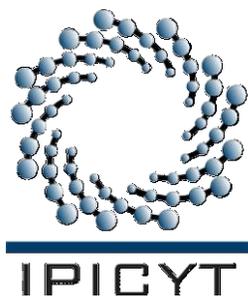
en la opción de

**Ciencia de Materiales**

**Director de la Tesis:**

**Dr. Horacio Flores Zúñiga**

San Luis Potosí, S.L.P., Enero de 2012



## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “Estudio del efecto elastocalórico en aleaciones Ni-Mn-X (X=In, Ga)” presentada para obtener el Grado de de Maestro(a) en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencia de Materiales fue elaborada por **Juan Pablo Ramón Camarillo García** y aprobada el **16 de 12 de 2011** 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. David Rios Jara  
(Miembro del Comité Tutorial)

---

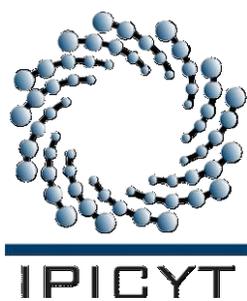
Dr. José Luis Sánchez Llamazares  
(Miembro del Comité Tutorial)

---

Dr. Armando Encinas Manzanares  
(Miembro del Comité Tutorial)

---

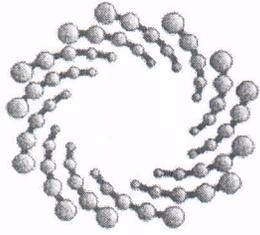
Dr. Daniel Enrique Soto Parra  
(Miembro del Comité Tutorial)



### **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 Doctor Horacio Flores Zúñiga.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. de registro: 375783) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



IPICYT

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

## Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 006 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencia de Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 10 días del mes de enero del año 2012, se reunió a las 17:10 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

<b>Dr. Armando Encinas Oropesa</b>	<b>Presidente</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. José Luis Sánchez Llamazares</b>	<b>Secretario</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Daniel Enrique Soto Parra</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Horacio Flores Zuñiga</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>

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

**MAESTRO EN CIENCIAS APLICADAS  
EN LA OPCION DE CIENCIA DE MATERIALES**

sustentó el C.

**Juan Pablo Ramón Camarillo García**

sobre la Tesis intitulada:

*Estudio del efecto elastocalórico en aleaciones Ni-Mn-X (X=In, Ga)*

que se desarrolló bajo la dirección de

**Dr. Horacio Flores Zuñiga**

El Jurado, después de deliberar, determinó

**APROBARLO**

Dándose por terminado el acto a las 18:12 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 10 días del mes de enero de 2012.

  
**Dr. Marcial Bonilla**  
Secretario Académico  
INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN  
CIEN TÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.  
**IPICYT**  
SECRETARIA ACADEMICA

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

## **Agradecimientos**

Al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C. (IPICYT) y Laboratorio Nacional de Investigación en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) por las facilidades prestadas en instalaciones e infraestructura para el desarrollo de esta investigación.

A CONACYT por la beca NO. 58596 otorgada para mi formación de maestro.

A las técnico de LINAN: M. en I. Gladis Judith Labrada Delgado y M. en C. Beatriz Adriana Rivera Escoto.

Al Dr. Horacio Flores Zúñiga por la dirección del proyecto y apoyo durante cada etapa del desarrollo del mismo.

A los Doctores Daniel Enrique Soto Parra y Pedro Osmany Castillo Villa por su valiosa ayuda en capacitación, experimentación e interpretación.

A mi familia, seres queridos y amigos que me apoyaron incondicionalmente.

## Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Agradecimientos	v
Lista de tablas	ix
Lista de figuras	xi
Resumen	xvi
Abstract	xvii
1. Antecedentes	1
1.1 Aleaciones con Memoria de forma	1
1.2 Transformación Martensítica	1
1.2.1 Definición	1
1.2.2 Características de la transformación martensítica	3
1.3 Efectos Relacionados a la Transformación Martensítica	5
1.3.1 Efecto Memoria de forma.	5
1.3.2 Superelasticidad	7
1.3.3 Efecto memoria de forma doble	8
1.3.4 Efecto memoria de forma magnético	9
1.3.5 Magnetostricción	11
1.4 Efectos calóricos en aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma como una alternativa a la refrigeración convencional.	12
1.4.1 Efecto Elastocalórico	13
1.4.2 Estudios del efecto elastocalórico en literatura	14
1.5 Aleaciones tipo Heusler	16
1.6 Antecedentes del sistema Ni-Mn-In	18
1.7 Antecedentes del sistema Ni-Mn-Ga	22

1.8 Hipótesis	25
1.9Objetivos	25
2. Métodos experimentales	26
2.1 Síntesis de las aleaciones	26
2.1.1 Series de aleaciones seleccionadas	26
2.1.2 Tratamiento del material de referencia	26
2.1.3 Fundición en horno de arco eléctrico	27
2.1.4 Tratamientos térmicos	29
2.2 Caracterización de las aleaciones	29
2.2.1 Microestructura y Análisis químico elemental (SEM-EDS)	29
2.2.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	31
2.2.3 Difracción de Rayos X (DRX)	33
2.2.4 Efecto elastocalórico (ECE)	34
3. Resultados	36
3.1 Resultados preliminares	36
3.2 Análisis de calorimetría diferencial de barrido	40
3.2.1 Análisis térmico del sistema Ni-Mn-In	40
3.2.2 Análisis térmico del sistema $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$	44
3.3Caracterización estructural	46
3.3.1 Difracción de Rayos X de NiMnIn	46
3.3.2 Difracción de Rayos X de $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$	51

3.4 Estudio del efecto elastocalórico	52
3.4.1 Estudio del efecto elastocalórico $\text{Ni}_{48.6}\text{Mn}_{31.0}\text{In}_{20.4}$	53
3.4.2 Estudio del efecto elastocalórico para $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$	57
4. Discusión	68
4.1 Discusión general sistema Ni-Mn-In	68
4.1.1 Influencia del contenido de In y concentración electrónica e/a	68
4.1.2 Influencia del contenido de In en Difracción de Rayos X y parámetro de red	71
4.2 Efecto elastocalórico en $\text{Ni}_{48.6}\text{Mn}_{31.0}\text{In}_{20.4}$ y $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$	71
5. Conclusiones y perspectivas	74
5.1 Sistema Ni-Mn-In	74
5.2 Aleación $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$	74
6. Referencias	76

## Lista de tablas

### Capítulo 2. Condiciones experimentales

2.1	Sistemas de Aleaciones elaborados	26
2.2	Características principales del material base	26
2.3	Tratamientos térmicos utilizados.	29
2.4	Condiciones instrumentales en el microscopio electrónico de barrido.	31
2.5	Características relevantes del calorímetro diferencial de barrido.	32
2.6	Condiciones experimentales para la determinación del efecto elastocalórico	35

### Capítulo 3. Resultados

3.1	Composición nominal de aleaciones preliminares.	36
3.2	Composición de aleaciones <b>Serie A</b> PostTT2.	38
3.3	Composición de aleaciones <b>Serie B</b> PostTT2.	38
3.4	Composición de aleaciones <b>Serie C y D</b> .	39
3.5	Composición aleación de referencia NiMnGa.	40
3.6	Valores de temperaturas de transformación y Curie obtenidas por DSC para las aleaciones de Ni-Mn-In.	40
3.7	Valores de entalpía, entropía e histéresis térmica de transformación para las aleaciones.	41
3.8	Temperaturas de transformación para la aleación $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$ .	44
3.9	Valores de entalpía y entropía para la aleación $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$ .	45
3.10	Valores de los parámetros de red obtenidos para las estructuras cúbicas.	51
3.11	Valores de los parámetros de red obtenidos para las estructuras martensíticas.	51
3.12	Temperaturas de transformación austenítica y deformación con esfuerzo aplicado.	55

3.13	Valores de entropía máxima del efecto elastocalórico para la aleación $\text{Ni}_{48.6}\text{Mn}_{31.0}\text{In}_{20.4}$ .	57
3.14	Temperaturas de transformación martensítica y deformación con esfuerzo aplicado para $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$	60
3.15	Temperaturas de transformación austenítica y deformación con esfuerzo aplicado para $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$ .	61
3.16	Valores de entropía máxima del efecto elastocalórico para la transición martensítica y austenítica de la aleación $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$ .	63
3.17	Capacidad refrigerativa para la austenita y martensita de la aleación $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$	63
3.18	Temperaturas de transformación austenítica y deformación con esfuerzo aplicado para $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$	64
3.19	Valores de entropía máxima del efecto elastocalórico para la austenítica de $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$	67

## Lista de figuras

### Capítulo 1. Antecedentes

1.1	Deformación de la red debida a la transformación martensítica	2
1.2	Temperaturas características de la transformación martensítica. $\psi$ representa por ejemplo: deformación, resistencia eléctrica, etc.	3
1.3	Formación de plaquetas de martensita en la matriz de austenita.	4
1.4	Ejemplo de la aparición de variantes de martensita relacionadas que nulifican la deformación global.	5
1.5	Curva esfuerzo deformación de una aleación con memoria de forma	5
1.6	Efecto memoria de forma en un esquema temperatura-esfuerzo-deformación.	6
1.7	Esfuerzo contra temperatura, relación de Classius-Clapeyron.	7
1.8	Efecto memoria de forma doble	9
1.9	Esquema de la reorientación de variantes de martensita: (a) mediante la aplicación de un esfuerzo; (b) mediante la aplicación de un campo magnético externo a un material con una anisotropía magnetocristalina elevada $K_1 > M_{\text{Sat}} \cdot H$ .	10
1.10	Cambio de entropía inducido por aplicación de esfuerzo (efecto elastocalórico) en la aleación $\text{Cu}_{68.13}\text{Zn}_{15.74}\text{Al}_{16.13}$ reportado por Bonnot et al.	15
1.11	Cambio de entropía inducido por aplicación de esfuerzo como función de la temperatura en la aleación $\text{Ni}_{52.6}\text{Mn}_{21.9}\text{Ga}_{24.2}\text{Fe}_{1.3}$ reportado por Soto-Parra et al.	15
1.12	Cambio de entropía inducido por aplicación de esfuerzo como función de la temperatura a valores selectos de campo aplicado en la aleación $\text{Ni}_{50.5}\text{Mn}_{21.7}\text{Ga}_{24.7}\text{Co}_{3.1}$ reportado por Castillo-Villa et al.	16
1.13	(a) Representación de la estructura característica $L2_1$ de las aleaciones Heusler (composición $X_2YM$ ). b) es la estructura tipo B2 (CsCl) y c) corresponde a la estructura desordenada A2 (bcc). Para b) y c) el parámetro de red es $a^* = a/2$ (la mitad del de $L2_1$ ).	17
1.14	Transición martensítica y magnética de las aleaciones (a) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-\gamma}\text{In}_{\gamma}$ , (b) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-\gamma}\text{Sn}_{\gamma}$ y (c) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-\gamma}\text{Sb}_{\gamma}$ . Para $\gamma$ ferro significa paramagnético y ferromagnético, respectivamente. A y M indican la	19

fase austenita y martensita respectivamente.

1.15	Temperaturas de transición estructural y magnética como función de la concentración electrónica para Ni-Mn-In.	20
1.16	Cambio de entropía inducido por aplicación de campo magnético para las aleaciones $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ , reportado por Krenke et al.	21
1.17	Cambio de entropía provocado por la aplicación de presión hidrostática (efecto barocalórico) para una aleación $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ .	21
1.18	Dependencia de $M_s$ con e/a para el sistema Ni-Mn-Ga.	22
1.19	Deformación inducida por campo magnético en una aleación $Ni_{48.8}Mn_{29.7}Ga_{21.5}$	23
1.20	Dependencia de la composición con el sistema cristalino de fase martensítica en Ni-Mn-Ga reportado por Richard et al.	24
1.21	Dependencia la modulación de la fase martensita del sistema Ni-Mn-Ga con la composición reportado por Lanska et al.	24

## Capítulo 2. Condiciones experimentales

2.1	Horno de arco eléctrico.	27
2.2	Vista del crisol de cobre inserto en la cámara de fundición.	28
2.3	Sistema de refrigeración.	28
2.4	Emisión de Rayos X.	30
2.5	Ciclo de transformación y temperaturas características.	32
2.6	Calorímetro Q200 (arriba) y calorímetro para transiciones sólido-sólido (abajo).	33
2.7	Difracción para la ley de Bragg.	34
2.8	Sistema para medir deformación inducida por esfuerzo y campo magnético.	35

## Capítulo 3. Resultados

3.1	a y b corresponden a la aleación $Mn_{50}Ni_{15}In_{35}$ , c corresponde a la aleación $Mn_{50}Ni_{20}In_{30}$ , las imágenes a y c corresponden electrones secundarios y b a BSE.	37
-----	--	----

3.2	Imágenes SEM-BSE de las aleaciones <b>A5</b> y <b>serie B</b> .	37
3.3	Imágenes de microscopía electrónica de barrido para las aleaciones seleccionadas de la serie A y B después del tratamiento térmico TT2.	39
3.4	Termograma aleación $Ni_{48.6}Mn_{31.0}In_{20.4}$ .	41
3.5	Termograma aleación $Ni_{51.1}Mn_{31.7}In_{17.2}$ .	42
3.6	Termograma aleación $Ni_{51.6}Mn_{33.5}In_{14.9}$ .	42
3.7	Transformación Vs Temperatura para la aleación $Ni_{48.6}Mn_{31.0}In_{20.4}$ .	43
3.8	Transformación Vs Temperatura para la aleación $Ni_{51.1}Mn_{31.7}In_{17.2}$ .	43
3.9	Transformación Vs Temperatura para la aleación $Ni_{51.6}Mn_{33.5}In_{14.9}$ .	44
3.10	Termograma de la aleación $Ni_{47.7}Mn_{31.2}Ga_{21.1}$ .	45
3.11	Difractograma de la aleación $Ni_{51.6}Mn_{33.5}In_{14.9}$ .	46
3.12	Difractograma de la aleación $Ni_{51.1}Mn_{31.7}In_{17.2}$ .	47
3.13	Difractograma de la aleación $Ni_{48.6}Mn_{31.0}In_{20.4}$ .	47
3.14	Diferencia en el refinamiento de Rietveld de la aleación $Ni_{48.6}Mn_{31.0}In_{20.4}$ .	48
3.15	Difractograma de la aleación $Ni_{50.3}Mn_{26.7}In_{23.0}$ .	48
3.16	Diferencia en el refinamiento de Rietveld de la aleación $Ni_{50.3}Mn_{26.7}In_{23.0}$ .	49
3.17	Difractograma de la aleación $Ni_{48.0}Mn_{30.8}In_{21.2}$ .	49
3.18	Diferencia en el refinamiento de Rietveld de la aleación $Ni_{48.0}Mn_{30.8}In_{21.2}$ .	50
3.19	Estructuras cristalinas propuestas para las aleaciones de estudio.	50
3.20	Difractograma de la aleación $Ni_{47.7}Mn_{31.2}Ga_{21.1}$ .	51
3.21	Difractograma de la aleación $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$ por Jiang et al.	52
3.22	Temperatura de inicio de austenita en función del esfuerzo aplicado	53
3.23	Transformación martensita a austenita función de la temperatura para diferente esfuerzo aplicado.	54

3.24	Deformación durante la transformación austenítica en función del esfuerzo aplicado.	55
3.25	Efecto elastocalórico de la aleación $\text{Ni}_{48.6}\text{Mn}_{31.0}\text{In}_{20.4}$ .	56
3.26	Valores de entropía máximos para el efecto elastocalórico de la aleación $\text{Ni}_{48.6}\text{Mn}_{31.0}\text{In}_{20.4}$ .	56
3.27	Capacidad refrigerativa para la aleación $\text{Ni}_{48.6}\text{Mn}_{31.0}\text{In}_{20.4}$ .	57
3.28	Temperatura de inicio de primera martensita en función del esfuerzo aplicado	58
3.29	Temperatura de inicio de austenita primer ciclo en función del esfuerzo aplicado.	58
3.30	Transformación austenita primera martensita $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$ .	59
3.31	Transformación primera martensita a austenita $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$ .	59
3.32	Deformación de la aleación $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$ en función del esfuerzo aplicado en calentamiento asociado a la primera martensita.	60
3.33	Efecto elastocalórico de la aleación $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$ para la transición martensítica.	61
3.34	Efecto elastocalórico de la aleación $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$ para la transición austenítica.	62
3.35	Valores de entropía máxima del efecto elastocalórico para la transición martensítica y austenítica de la aleación $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$ .	62
3.36	Capacidad refrigerativa para la austenita y martensita de la aleación $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$ .	63
3.37	Inicio de transformación austenítica $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$ .	64
3.38	Transición Intermartensítica-austenítica $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$	65
3.39	Deformación de la aleación $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$ en función del esfuerzo aplicado	65
3.40	Efecto elastocalórico de la aleación $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$ para la transformación intermartensítica-austenítica.	66
3.41	Entropía máxima del efecto elastocalórico en transformación austenítica de la aleación $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$ .	66
3.42	Capacidad refrigerativa para la transición austenítica de la aleación $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$ .	67

## Capítulo 4. Discusión

4.1	Temperaturas de inicio de transformación martensítica a) Función del contenido de indio b) concentración electrónica.	68
4.2	Relación de $M_S$ con la concentración electrónica.	69
4.3	Entalpía de transformación martensítica a) Función del contenido de indio b) concentración electrónica.	70
4.4	Entropía de transformación a) Función del contenido de indio b) concentración electrónica.	70

## Resumen

### Estudio del efecto elastocalórico en aleaciones Ni-Mn-X (X=In, Ga)

#### PALABRAS CLAVE.

Aleaciones Ferromagnéticas con Memoria de Forma, Transformación Martensítica, Efecto elastocalórico, Ni-Mn-In, Ni-Mn-Ga.

Se realizó un estudio del efecto elastocalórico en las aleaciones con memoria de forma  $\text{Ni}_{48.6}\text{Mn}_{31.0}\text{In}_{20.4}$  y  $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$ . El estudio se realizó durante la transformación martensítica aplicando esfuerzo en compresión. La aleación  $\text{Ni}_{48.6}\text{Mn}_{31.0}\text{In}_{20.4}$  fue sintetizada mediante horno de arco y tratada térmicamente para homogeneización y ordenamiento químico. En ambas aleaciones se observó una dependencia en el cambio de entropía máxima alcanzada y capacidad refrigerativa en función del esfuerzo aplicado. La aleación  $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$  muestra una transformación intermartensítica, la cual contribuye notablemente en el cambio de entropía y capacidad refrigerativa respecto a la transformación únicamente martensítica. Se encontró que la aplicación de esfuerzo en compresión modifica la capacidad refrigerativa (RCP) obtenida a través del efecto elastocalórico. Se determinaron valores de RCP de 26.9 J/kg a 52.4 MPa y 33.2 J/kg a 13.7MPa para las aleaciones con Indio y Galio respectivamente.

## Abstract

### Elastocaloric effect study in alloys Ni-Mn-X (X=In,Ga)

#### KEY WORDS.

Ferromagnetic Shape Memory Alloys, Martensitic transformation, elastocaloric effect, Ni-Mn-In, Ni-Mn-Ga.

A study of the elastocaloric effect has been carried out on  $\text{Ni}_{48.6}\text{Mn}_{31.0}\text{In}_{20.4}$  and  $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$  memory shape alloys. Measurements were performed during the martensitic transformation applying compression stresses.  $\text{Ni}_{48.6}\text{Mn}_{31.0}\text{In}_{20.4}$  alloy was elaborated by arc melting and was heat treated for homogenization and for chemical ordering. Both alloys have shown dependence between the maximum entropy change achieved and the relative cooling power with applied stress. The  $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$  alloy exhibits an intermartensitic transformation, which modifies significantly the entropy change and relative cooling power compared to the martensitic transformation only. It was found that the application of a compression stress modifies the relative cooling power (RCP) due the elastocaloric effect. Values of RCP were calculated for  $\text{Ni}_{48.6}\text{Mn}_{31.0}\text{In}_{20.4}$  and  $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$  as 26.9 J/kg at 52.4 MPa and 33.2 J/kg at 13.7MPa respectively.

# Capítulo I

## Antecedentes

Las aleaciones con memoria de forma se han estudiado principalmente por las propiedades poco convencionales que presentan. Estas propiedades se presentan debido a una transformación de fase tipo martensítica. Un efecto presente en estas aleaciones es el elastocalórico.

### 1.1 Aleaciones con Memoria de Forma.

Las aleaciones con memoria se descubrieron durante el siglo pasado y deben su nombre al hecho de que presentan el efecto memoria de forma. La definición más aceptada es: *Una aleación metálica posee memoria de forma sí, después de sufrir una deformación aparentemente plástica a baja temperatura, recupera su forma inicial al someterse a un calentamiento*[1].

Es decir, que lo que define este grupo de aleaciones es el hecho de que presentan el efecto memoria, aunque también presentan muchos otros efectos tales como el superelástico, la capacidad de amortiguamiento, el doble efecto memoria, el efecto elastocalórico, el efecto barocalórico. Además las aleaciones con memoria de forma que son ferromagnéticas presentan otros efectos adicionales como el efecto memoria de forma magnético y el efecto magnetocalórico[2]. Prácticamente todas las aleaciones con memoria de forma deben estos efectos a una transformación de fase tipo martensítica.

### 1.2 Transformación Martensítica

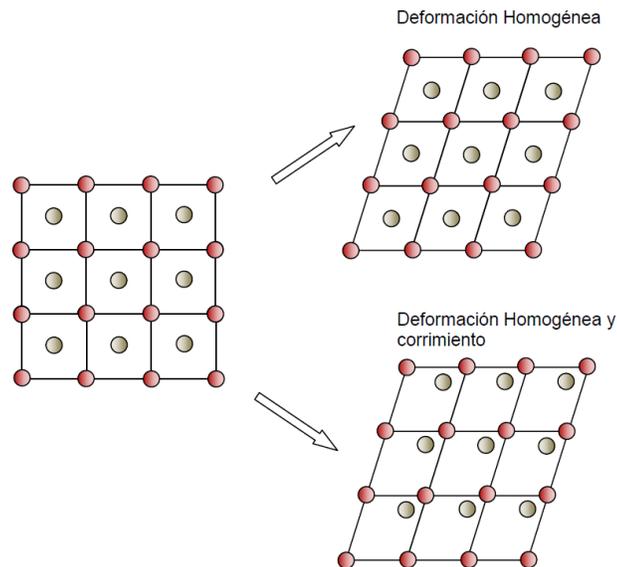
#### 1.2.1 Definición

En el año 1895 Osmond propuso el término "martensita" en honor al metalúrgico alemán Adolf Martens, para describir la microestructura que se formaba durante el proceso de endurecimiento de los aceros por templado[3]. Actualmente el término se ha generalizado para fases obtenidas en forma similar.

Actualmente, se entiende que una transformación martensítica es *cualquier transición de fase estructural de primer orden que tiene lugar en estado sólido, que es displaciva y caracterizada por una deformación homogénea de la red constituida principalmente por un corte* [4].

Una transformación displaciva es aquella que tiene lugar sin que exista difusión atómica. Es decir, en el desplazamiento de los átomos que se produce durante la transición no existe rompimiento de enlaces. Aun cuando la estructura cristalina cambie, el entorno atómico que envuelve un punto cualquiera de la red no se ve alterado. Entonces, durante la transición se conservan propiedades como la composición química, el orden químico, etc.

Una transformación de primer orden se caracteriza por presentar discontinuidad en las cantidades físicas relacionadas con las primeras derivadas de los potenciales termodinámicos. En la transformación martensítica existe una discontinuidad en el volumen  $(dG/dP)_T$  y la deformación  $(dU/dS)_{T,S}$ . Esto se manifiesta, por la existencia de una interfase que separa las fases madre e hija durante la transformación. Otras características que reafirman el primer orden son la existencia de una entalpía de transformación y la histéresis.



*Figura 1.1. Deformación de la red debida a la transformación martensítica.*

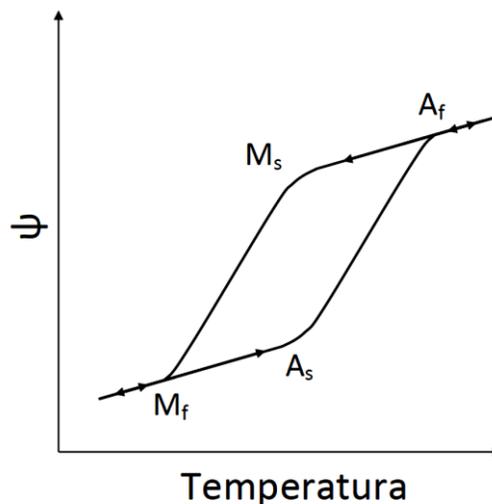
El proceso que tiene lugar durante la transformación martensítica se puede interpretar como la acción combinada de una deformación homogénea de la red y un desplazamiento extra de átomos que producen otra estructura cristalina como se muestra en la Figura 1.1. En esta figura se presenta un esquema en dos dimensiones para representar la deformación homogénea de la estructura cristalina donde se muestran dos posibilidades: deformación homogénea y el movimiento de algunos átomos que produce la nueva estructura.

## 1.2.2 Características de la transformación martensítica

### Temperaturas de transformación

La transformación martensítica ocurre entre una fase de alta temperatura denominada fase madre o austenita y una fase de baja temperatura llamada fase producto o martensita. Generalmente, la transición de austenita a martensita es denominada transformación directa, mientras que a la transición en el otro sentido se le llama transformación inversa. No existe una determinada temperatura, sino un intervalo de temperaturas de transformación denominadas temperaturas características (ver figura 1.2):

- $M_S$  (martensite start): temperatura de inicio de la transición directa (durante el enfriamiento).
- $M_F$  (martensite finish): temperatura de fin de la transición directa (durante el enfriamiento).
- $A_S$  (austenite start): temperatura de inicio de la transición inversa (durante el calentamiento).
- $A_F$  (austenite finish): temperatura de fin de la transición inversa (durante el calentamiento).



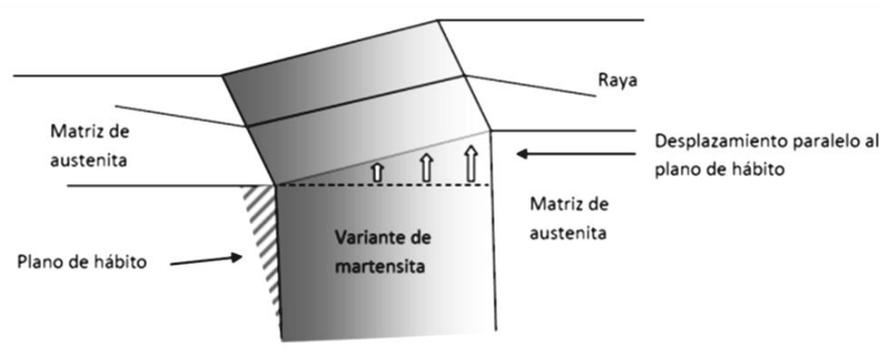
*Figura 1.2 Temperaturas características de la transformación martensítica.  $\psi$  representa por ejemplo: deformación, resistencia eléctrica, etc.*

Estas temperaturas características dependen de la composición del material, pero pueden ser modificadas por tratamientos térmicos, mecánicos o termomecánicos. La transformación martensítica se observa en una gran cantidad de materiales como aleaciones metálicas, cerámicos o superconductores [5]. La magnitud de la histéresis

presentada durante la transformación define el tipo de transformación martensítica, clasificándose por tipo “Burst” donde la histéresis es de 100 °C o más, y la “termoelástica” la cual corresponde a una histéresis de 5 a 20°C.

### **Geometría de la transformación**

La martensita aparece en forma de plaquetas dentro de la austenita, con orientaciones definidas y distribuidas de manera aleatoria. La figura 1.3 es una representación de cómo se revelan las plaquetas en el microscopio óptico, la deformación producida por la formación de una plaqueta forma un relieve en la superficie de la muestra. Este relieve demuestra como la transformación por corte transforma la estructura de la fase madre.



*Figura 1.3: Formación de plaquetas de martensita en la matriz de austenita.*

Existe por lo tanto una interfase entre la austenita y martensita, que corresponde a un plano invariante denominado plano de hábito. Debido a que en la transformación martensítica no está presente la difusión, la nucleación y crecimiento de la nueva fase son controladas por las deformaciones de corte entre las regiones de martensita adyacentes. De esta manera, la orientación mutua de las diferentes plaquetas de martensita es la que corresponde a la situación energética más estable. Para un monocristal de austenita se consideran 24 posibles orientaciones de las plaquetas. Cada variante se distingue de otra por la orientación de su plano de hábito y su dirección de cizallamiento [6]. En ausencia de esfuerzo estas variantes son equiprobables y sus distorsiones se compensan de tal manera que no hay deformación macroscópica. Este fenómeno, ilustrado en la Figura 1.4, se llama “autoacomodación” y conduce a una deformación global nula.

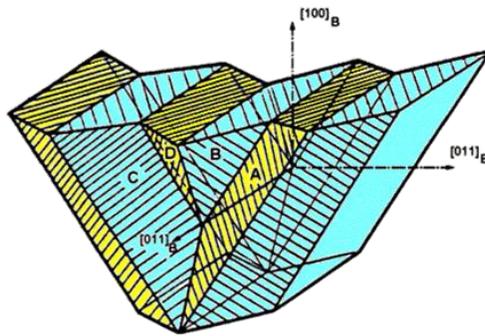


Figura 1.4: Ejemplo de la aparición de variantes de martensita relacionadas que nulifican la deformación global [6].

### 1.3 Efectos Relacionados a la Transformación Martensítica

#### 1.3.1 El efecto memoria de forma

No todas las aleaciones que presentan transformación martensítica tienen efecto memoria de forma. Una condición para ello es que la transformación sea termoelástica. En forma macroscópica este efecto se puede describir con la ayuda de la figura 1.5-a). Es decir estando a una temperatura  $T_3$  cuando la estructura es martensítica, al aplicar un esfuerzo relativamente bajo, el material se deforma de manera aparentemente plástica, al quitar el esfuerzo queda una deformación importante remanente. Sin embargo un calentamiento permite que el material recupere toda la deformación obtenida.

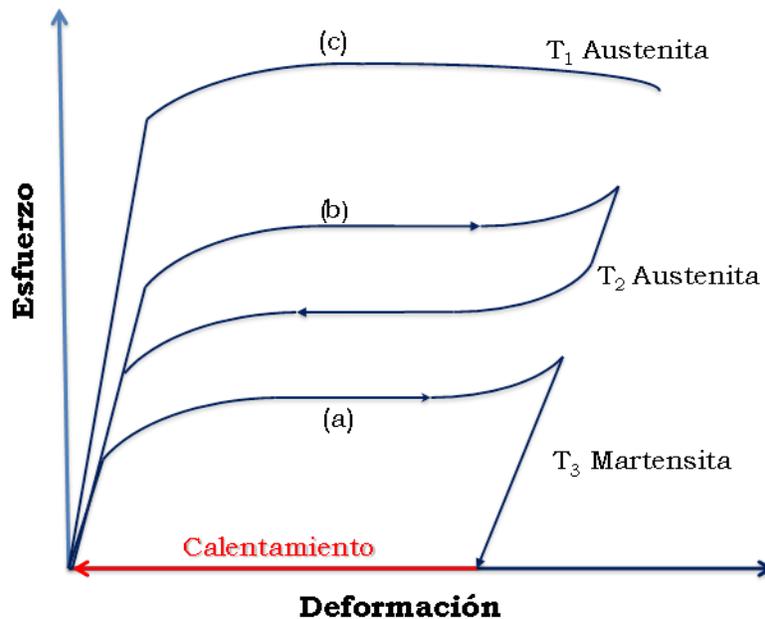


Figura 1.5 Curvas esfuerzo deformación a diferentes temperaturas para una aleación con memoria de forma.

El efecto memoria de forma se puede explicar con la ayuda del concepto de variantes (maclas) de martensita. Se ha mencionado previamente que al transformarse la austenita en martensita se forman variantes en forma aleatoria, pero formando conjuntos de variantes autoacomodantes. Al deformar la aleación con estructura martensítica ( $T < M_f$ ) aquellas variantes que implican una deformación en la dirección del esfuerzo son las que crecen a expensas de las otras. Este proceso da como resultado una deformación macroscópica. Al calentar, cada una de las celdas unitarias de la martensita sufren la deformación homogénea de red que las convierte en celdas cúbicas de austenita, esta deformación homogénea produce la recuperación de la deformación.

La figura 1.6 muestra un esquema que presenta el origen del efecto memoria de forma simple en el espacio Temperatura-Esfuerzo-Deformación. En el punto (1) se tiene el monocristal de austenita a una temperatura por encima de  $A_f$ . Al enfriar este monocristal se convierte en martensita (se muestran sólo dos variantes) el autoacomodamiento hace que no haya cambio macroscópico. Al aplicar un esfuerzo punto (3) la deformación obtenida es sólo el crecimiento de una variante respecto a la otra en la dirección del esfuerzo. En el punto (4) al remover el esfuerzo permanece la aleación con una mayoría de variantes que mantienen una deformación aparentemente plástica. Cuando este espécimen se calienta entonces cada una de las celdas unitarias se convierten en austenita cúbica, lo cual produce la recuperación de la deformación.

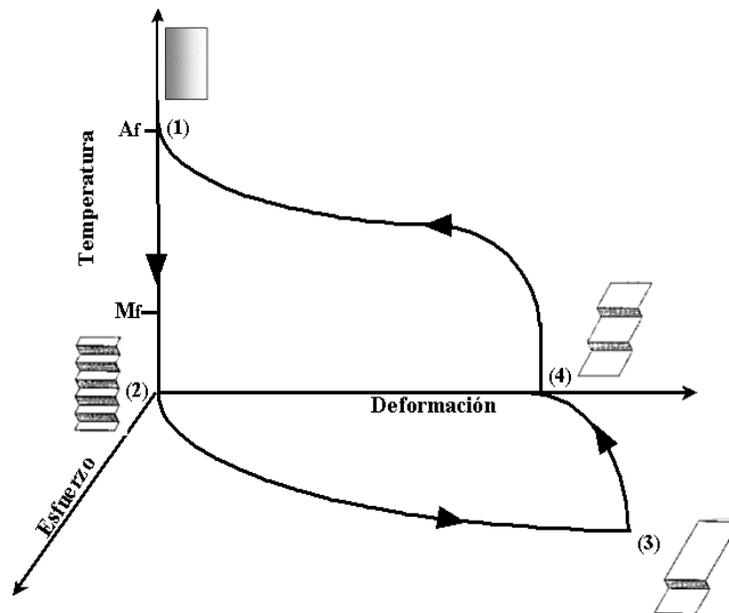


Figura 1.6 Efecto memoria de forma en un esquema temperatura-esfuerzo-deformación.

### 1.3.2 Efecto Superelástico

Para explicar este efecto debe observarse la gráfica (b) de la Figura 1.5. El efecto superelástico se obtiene cuando la aleación está en estado austenítico a una temperatura  $T_2$  (justo por encima de  $A_f$ ). Esto permite que el material pueda deformarse en forma elástica más allá que un metal común, sin embargo esta elasticidad no es lineal. Este efecto se origina porque el material estando en fase austenita se puede transformar a martensita por la acción del esfuerzo, es decir que cuando la deformación llega al máximo el material está en fase martensítica. Conviene mencionar que la gráfica (c) de la Figura 1.5, si la temperatura  $T_1$  está muy por encima de  $A_f$ , entonces el material se comporta en forma convencional, es decir que al superar el esfuerzo de cedencia, la deformación será plástica.

La deformación cortante producida por la deformación homogénea de la red durante la transformación martensítica, y la existencia de una relación de orientación entre las fases, son las razones de la dependencia de la transformación con el esfuerzo. El esfuerzo aplicado en la austenita puede también proporcionar la energía necesaria para tener una transformación martensítica. Eso significa que se puede tener nucleación y crecimiento de plaquetas de martensita en la austenita aplicando esfuerzo por encima de un valor crítico. En este caso, el crecimiento de las plaquetas es orientado siempre por el esfuerzo y por consiguiente existe una deformación macroscópica asociada con la transformación. La transformación que se crea por el esfuerzo puede ser como la termoelástica, por consiguiente, si se suprime el esfuerzo, la martensita formada se revierte en austenita. Este es justo el caso del efecto superelástico.

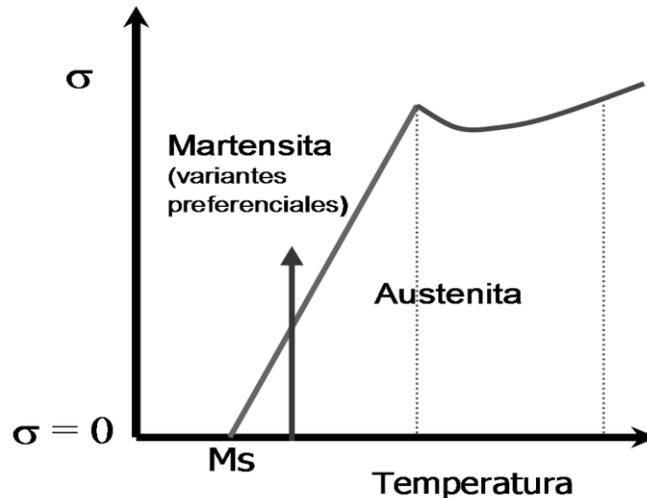
Desde un punto de vista termodinámico, un esfuerzo externo puede modificar la posición de equilibrio y puede influir en la cinética de la transformación martensítica termoelástica [7]. Por encima de  $M_s$ , el esfuerzo necesario para inducir la martensita, aumenta con la temperatura en forma lineal. En este caso, el esfuerzo actúa como una variable termodinámica, relacionada con la ley de Clausius-Clayperon entre el esfuerzo aplicado  $\sigma$  y la temperatura de equilibrio ( $T_0$ ) ([8],[9]). Esta ley de Clausius-Clayperon modificada está dada por la ecuación siguiente:

$$\frac{d\sigma}{dT_0} = \frac{\Delta H^{A \rightarrow M} \cdot \rho}{T_0 \cdot \varepsilon} \quad (1.1)$$

Donde  $\Delta H^{A \rightarrow M}$  es la entalpía de la transformación martensítica sin aplicar esfuerzo.  $\varepsilon$  es la deformación macroscópica asociada a la transformación directa para una transformación total.  $\rho$  es la densidad.

El efecto superelástico depende de que tan alejado esté la temperatura a la que se ensaya el material respecto a sus temperaturas de transformación. El esfuerzo crítico  $\sigma_c$

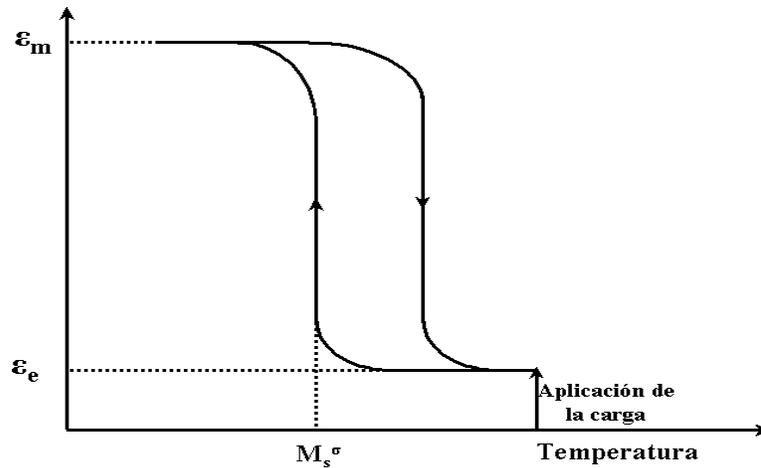
es aquel en el cual se comienza a obtener la transformación martensítica inducida por esfuerzo. Esto se puede apreciar en la Figura 1.7 en donde se grafica el esfuerzo crítico contra la temperatura, en donde también se aprecia cómo la temperatura  $M_s$  crece con el esfuerzo aplicado.



*Figura 1.7: Esfuerzo contra temperatura, donde la parte lineal está relacionada con la expresión de Classius-Clapeyron.*

### 1.3.3. Efecto Memoria de Forma Doble

Este efecto es resultado de una secuencia de tratamientos termomecánicos que se realizan sobre el material. A este proceso se le denomina comúnmente "educación" y busca que el material obtenga la característica de adoptar una determinada forma en alta temperatura y otra forma en baja. Consideremos que el ciclo presentado en la figura 1.5 se repite varias veces. Al final, el material modificará su forma durante el enfriamiento sin necesidad de esfuerzo. Este fenómeno se debe a que durante el proceso de educación se han generado esfuerzos internos en el material y que tienen su origen por diversas causas como la producción y reubicación de dislocaciones, la estabilización de la fase martensita, el reordenamiento de átomos en la red, etc. Los esfuerzos internos provocan el cambio de forma durante la transición directa, mientras que el mecanismo normal de memoria de forma provoca el cambio contrario durante la transición inversa. Desde el punto de vista de las variantes de la martensita, durante la educación se forman sólo aquellas variantes que implican deformación en la dirección del esfuerzo. Asimismo, este tratamiento termomecánico produce dislocaciones. Al finalizar la educación, y sin aplicar ningún esfuerzo, el enfriamiento de la austenita provoca una interacción de todas las variantes equiprobables con los esfuerzos internos (dislocaciones) favoreciendo sólo a las variantes inducidas durante la educación. La figura 1.8 muestra el efecto memoria de forma doble en una gráfica deformación contra temperatura.



*Figura 1.8 Efecto memoria de forma doble, la deformación en función de la temperatura muestra cómo es que se tienen dos formas: una a baja temperatura y otra a alta.*

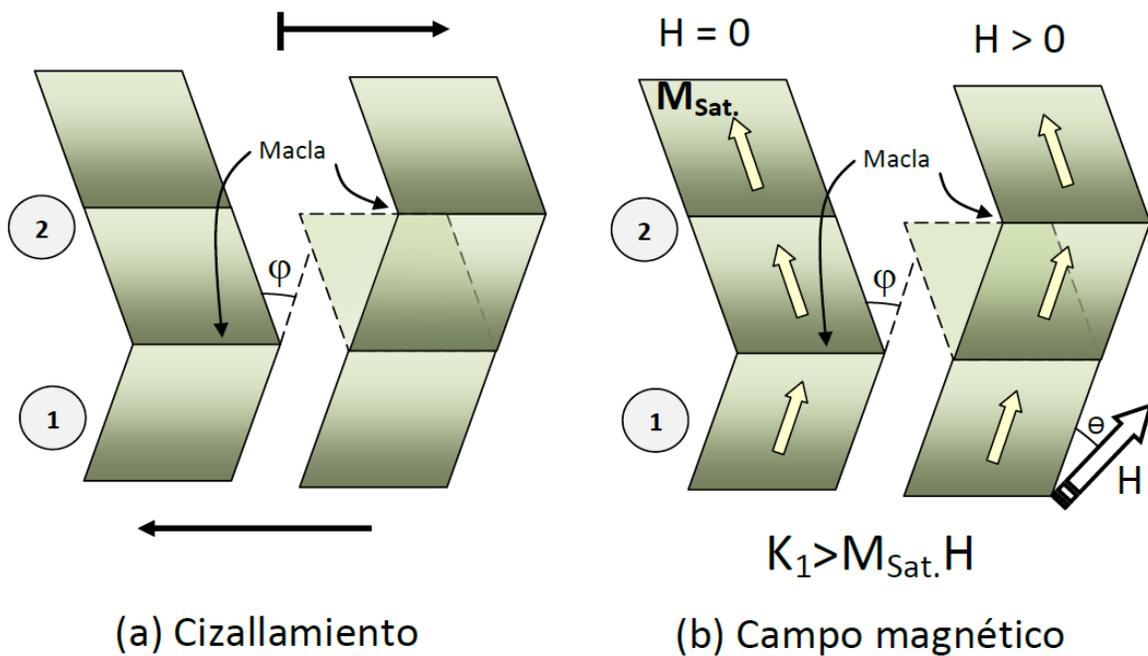
### 1.3.4 Efecto memoria de forma magnético.

Como se ha mencionado, las aleaciones con memoria de forma son una clase de materiales metálicos que tienen la capacidad de recuperar una forma o tamaño predeterminado cuando se calientan por encima de una temperatura particular. Sin embargo, el uso de estos materiales en aplicaciones como actuadores o sensores (aun cuando la deformación que pueden presentar es considerable) se encuentra limitado a la velocidad de los procesos de calentamiento y especialmente al de enfriamiento que es más lento. Una manera de superar esta limitación consiste en conseguir el control del efecto memoria de forma a través de la aplicación de un campo magnético externo, sin embargo se requiere que la aleación sea ferromagnética. A este fenómeno se le conoce como efecto memoria de forma magnético o MSME (por sus siglas en inglés, Magnetic Shape Memory Effect). Esto ha generado un gran interés debido a que el control magnético del efecto memoria de forma genera una respuesta más rápida que el control térmico, sobre todo si se considera este mecanismo de control como el principio de operación para una nueva generación de actuadores[10]. Algunos sistemas que se han estudiado más ampliamente son: Co-Mn-Ga, Fe-Pt, Co-Ni, Fe-Ni-Co-Ti y sobre todo Ni-Mn-Ga.

Este efecto ocurre cuando el sólido se encuentra a una temperatura donde su estructura cristalina es martensítica. Recordemos que la fase martensita acomoda la deformación asociada a la transformación a través de la estructura de variantes o plaquetas autoacomodantes, para minimizar la energía elástica y la deformación neta del sistema. Entonces, si se desea controlar la reorientación de variantes mediante la aplicación de un campo magnético externo, será necesario que la energía asociada al campo magnético

sea suficiente para desplazar las interfases o maclas entre las variantes [11]. Esto será posible sólo en los materiales donde la energía de anisotropía magnetocristalina sea comparable o mayor a la energía elástica necesaria para reorientar las variantes.

En otras palabras, la aplicación de un campo magnético permite controlar la reorientación de las variantes de una manera análoga a como estas son controladas por el esfuerzo el efecto memoria de forma simple, sin necesidad de variar la temperatura. Cuando una aleación con efecto memoria de forma magnético es sujeta a un campo magnético externo, las variantes con una orientación relativamente favorable a la dirección del campo aplicado crecerán a expensas de otras y puede darse el caso que la martensita resultante esté constituida por una sola variante. El mecanismo de reorientación de variantes se observa en la figura 1.9. En esta figura  $K_1$  es la constante de anisotropía y  $M_{\text{sat}}$  es la magnetización de saturación del material.



*Figura 1.9. Esquema de la reorientación de variantes de martensita: (a) mediante la aplicación de un esfuerzo; (b) mediante la aplicación de un campo magnético externo a un material con una anisotropía magnetocristalina elevada  $K_1 > M_{\text{Sat}} \cdot H$ .*

Se puede establecer entonces que los requerimientos para que se presente el efecto memoria de forma magnético son ([11], [12], [13]):

- El material debe presentar transformación martensítica.
- El material debe ser ferromagnético.
- Poseer una fuerte anisotropía magnética para reorientar las variantes.
- Alta movilidad de variantes.

### 1.3.5 Magnetostricción

Es conveniente dedicar un apartado a este fenómeno para revisar su origen y mencionar sus principales características. Se le denomina magnetostricción al cambio de dimensiones de una sustancia en presencia de un campo magnético. Fue descubierto por James Prescott Joule en 1842 al observar que una varilla de hierro cambiaba de dimensiones cuando se le magnetizaba. La magnetostricción ocurre en todas las sustancias puras y generalmente corresponde a una deformación magnetoelástica del orden de  $10^{-5}$ . En metales y aleaciones que típicamente presentan coeficientes de expansión térmica alrededor de  $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  la deformación que se origina por magnetostricción puede ser causada por un cambio de temperatura de tan sólo 0.5 K.

La deformación asociada a la magnetostricción en un material depende de la magnetización, y por lo tanto; del campo magnético aplicado. El proceso de magnetización ocurre por dos mecanismos: movimiento de paredes de dominio y por rotación de dominios. Siendo en este último cuando se lleva a cabo la mayor parte del cambio magnetostrictivo de dimensión. Así mismo, existen dos tipos de magnetostricción:

- *Espontánea*: Ocurre en cada dominio cuando el material se enfría por debajo de su temperatura de Curie.
- *Forzada*: Se presenta cuando un material saturado es expuesto a campos magnéticos suficientemente grandes como para aumentar la magnetización del dominio encima de su valor espontáneo.

Los materiales magnetostrictivos son serios candidatos y competidores de las aleaciones con memoria de forma en una amplia gama de aplicaciones. Muchos de ellos están basados en tierras raras con el arreglo  $R\text{Fe}_2$  (donde R = tierra rara). El material magnetostrictivo más conocido es el Terfenol-D ( $\text{Fe}_2\text{Dy}_x\text{Tb}_{1-x}$ ) ([14], [15], [16]). Se han encontrado deformaciones en este material de 0.17 % sin aplicación de esfuerzo previo y de 0.24 % al aplicar un esfuerzo de 24 MPa (13). Una gran ventaja de los materiales magnetostrictivos son las frecuencias a las que pueden trabajar, suficientemente elevadas como para satisfacer los requerimientos de muchas aplicaciones tecnológicas. Sin embargo, su principal desventaja es el valor relativamente pequeño de la deformación que puede llegar a presentar. Aún más dramática se vuelve esta desventaja si consideramos que un monocristal de aleación típica con efecto memoria de forma magnética  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  puede alcanzar una deformación de 10% [17].

Como se puede ver, respecto a la magnetostricción el mecanismo en las aleaciones con efecto memoria de forma magnético no sólo presenta una deformación de dos órdenes de magnitud mayor, sino que; el mecanismo involucrado es muy diferente. El efecto

memoria de forma magnético requiere de una microestructura muy especial, la cual es provista por la transformación martensítica.

#### **1.4 Efectos calóricos en aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma como una alternativa a la refrigeración convencional.**

Los sistemas de refrigeración y aire acondicionado utilizados actualmente afectan el medio ambiente debido a que emplean químicos que dañan la capa de ozono (clorofluorocarbonos), químicos peligrosos (amoníaco) o gases de efecto invernadero (hidroclorofluorocarbonos e hidrofluorocarbonos). Actualmente, existe un gran interés de utilizar tecnologías alternativas de refrigeración con mayor eficiencia y mejor relación con el medio ambiente. Entre ellas se encuentra el efecto magnetocalórico ([18], [19]) definido como el calentamiento ó enfriamiento de un material magnético debido a la aplicación de un campo magnético. Por mucho tiempo al efecto se le llamó desmagnetización adiabática, sin embargo; ésta representa sólo una de sus posibles aplicaciones. De hecho, es gracias a la aplicación de este efecto que se ha logrado alcanzar la temperatura experimental mínima (menor que la de He líquido). Utilizando este efecto se han desarrollado prototipos de refrigeradores magnéticos [20]. A diferencia de los sistemas de refrigeración convencional los refrigeradores magnéticos emplean un sólido refrigerante (normalmente en forma de esferas o láminas delgadas) y líquidos comúnmente utilizados para transferencia de calor (e.g. agua, solución de alcohol y agua, aire o helio líquido). Otra diferencia importante es la cantidad de energía perdida durante el ciclo de refrigeración. Esto es más evidente si comparamos la eficiencia de enfriamiento de sistemas de refrigeración magnética trabajando con Gd que alcanzan un 60% de su límite teórico ([21], [18], [22], [23]) contra el 40 % que alcanzan los mejores refrigeradores que trabaja por compresión de gas. Desde el punto de vista práctico existe otra ventaja, los refrigeradores magnéticos al estar basados en sólidos pueden ser más compactos.

La mayor parte de los estudios de refrigeración magnética se han conducido en materiales superparamagnéticos y en compuestos de tierras raras. Esto se debe a que el enfriamiento y calentamiento que ocurre por la técnica de refrigeración magnética es proporcional al tamaño de los momentos magnéticos y al campo magnético aplicado. De manera particular, el intervalo de temperatura de 250-290 K es de gran interés por su potencial impacto en ahorro de energía y entorno ambiental.

En las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma el efecto magnetocalórico puede aprovecharse en la transición de fase estructural (transformación martensítica) y en la transición magnética.

### 1.4.1 Efecto elastocalórico

Como se ha mencionado el efecto magnetocalórico ha recibido gran atención por sus posibilidades de aplicación en el área de refrigeración magnética. Desafortunadamente aún es necesario aplicar campos magnéticos altos para provocar cambios de temperatura de unos cuantos grados Kelvin [24].

De manera análoga al efecto magnetocalórico, existe el efecto elastocalórico [25] (también llamado piezocalórico). Se define como el cambio isotérmico de entropía o cambio adiabático de temperatura debido a la aplicación o retiro de un campo mecánico (esfuerzo). En el caso elastocalórico la elongación (o desplazamiento generalizado) es la variable conjugada del esfuerzo, como la magnetización es la variable conjugada del campo magnético.

Para describir el efecto elastocalórico recordemos que un efecto calórico puede cuantificarse a través del cambio de entropía inducido empleando una relación de Maxwell. En este caso una relación generalizada considera un sistema termodinámico descrito por la variables  $\{X, Y, T\}$ , donde  $X$  representa el desplazamiento generalizado,  $Y$  el correspondiente campo conjugado, y  $T$  la temperatura ( $X$  y  $Y$  tienen el mismo orden tensorial). Un cambio en el desplazamiento generalizado dará lugar a un efecto calórico. Si este cambio está inducido por un cambio isotérmico  $\Delta Y$  de su campo conjugado, considerando la ecuación de Maxwell generalizada  $(\partial S / \partial Y)_T = (\partial X / \partial T)_Y$  se obtiene el cambio de entropía:

$$\Delta S = \int_{\Delta Y} \left( \frac{\partial X}{\partial T} \right)_Y dY. \quad (1.2)$$

Si el campo es un esfuerzo de tracción uniaxial  $\sigma$  con la correspondiente elongación relativa en la dirección de la fuerza aplicada  $\varepsilon$ , el cambio isotérmico de entropía está dado por:

$$\Delta S(0 \rightarrow \sigma) = \int_0^\sigma \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\sigma d\sigma, \quad (1.3)$$

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

$$\Delta S(0 \rightarrow \varepsilon) = - \int_0^\varepsilon \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_\varepsilon d\varepsilon. \quad (1.4)$$

En estricto equilibrio, si  $\varepsilon$  es la elongación correspondiente al esfuerzo  $\sigma$ ,  $\Delta S(0 \rightarrow \sigma) = \Delta S(0 \rightarrow \varepsilon)$ .

En las aleaciones con memoria de forma, el sistema sufre una transición de fase estructural de primer orden a una temperatura  $T_i$  cuando se le aplica un esfuerzo uniaxial. Esta transición se caracteriza por discontinuidades en variables como la elongación y la entropía, que son termodinámicamente conjugadas a las variables intensivas esfuerzo y temperatura.

La capacidad refrigerativa (RCP) está definida como la energía por unidad de masa que se puede intercambiar en el intervalo de temperatura de la transformación martensítica entre la aleación y su entorno. Existen diversos criterios para su cálculo, pero por definición responde a la expresión:

$$RCP = \int_{\Delta T} \Delta S(T) dT \quad (1.5)$$

#### 1.4.2 Estudios del Efecto elastocalórico en literatura

Acerca del efecto elastocalórico no hay investigación exhaustiva para ningún sistema de aleaciones, en la literatura se encuentran tres estudios, el primero para una aleación de Cu-Zn-Al y los otros dos en base  $Ni_2Mn_{1-y}Ga_1X_y$  con  $X = Fe$  y  $Co$ .

El primero en 2008 por Bonnot *et al.* [26] realizado sobre un monocristal de una aleación  $Cu_{68.13}Zn_{15.74}Al_{16.13}$ . En este estudio se provocó la transición martensítica por aplicación de esfuerzo en tensión y se observó un incremento lineal en las temperaturas de transformación al aumentar el esfuerzo aplicado. En este trabajo se logró alcanzar el valor máximo de  $\Delta S$  igual al de la transformación martensítica, se calculó un  $\Delta T_{Max}=15$  K valor que concuerda de la lectura directa en las curvas presentadas de efecto elastocalórico (Figura 1.10). Se mostró también que esta aleación presenta una histéresis de 10 MPa al aplicar y liberar el esfuerzo.

Soto-Parra *et al.* [27] llevaron a cabo el estudio del efecto elastocalórico induciendo la transformación martensítica por temperatura, encontraron para una aleación  $Ni_{52.6}Mn_{21.9}Ga_{24.2}Fe_{1.3}$  un corrimiento en el punto de inflexión de las curvas de elongación-Temperatura (asociado a la transformación martensítica) de hasta 1.4 K con un esfuerzo de 8.05 MPa y un valor de  $\Delta S = 5.5 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  aplicando un esfuerzo de 9.3 MPa (Figura 1.11), del valor máximo correspondiente a la transformación martensítica de  $19.5 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ , que por extrapolación se alcanzaría con la aplicación de  $\sigma \geq 39$  MPa. En este artículo también se realizó el estudio del efecto magnetocalórico, el cual es inverso para esta aleación.

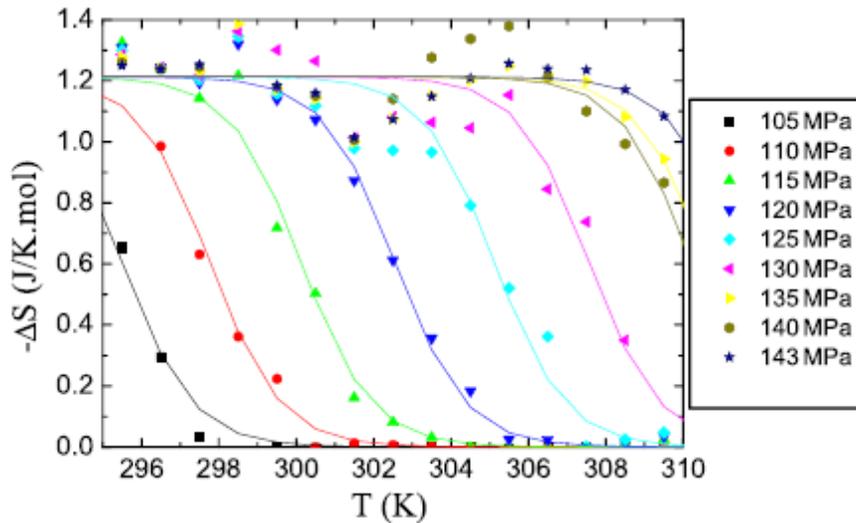


Figura 1.10: Cambio de entropía inducido por aplicación de esfuerzo (efecto elastocalórico) en la aleación  $Cu_{68.13}Zn_{15.74}Al_{16.13}$  reportado por Bonnot et al. [26].

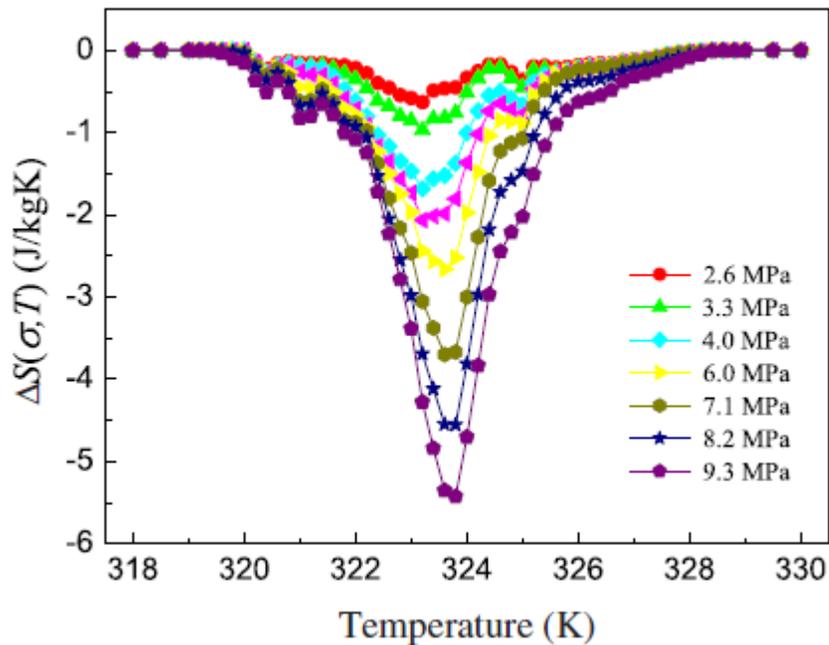


Figura 1.11: Cambio de entropía inducido por aplicación de esfuerzo como función de la temperatura en la aleación  $Ni_{52.6}Mn_{21.9}Ga_{24.2}Fe_{1.3}$  reportado por Soto-Parra et al. [27].

Castillo-Villa *et al.* [28] realizaron un estudio del efecto elastocalórico con campo magnético aplicado para la aleación  $Ni_{50.5}Mn_{21.7}Ga_{24.7}Co_{3.1}$ , la transformación martensítica fue inducida por temperatura y se obtuvo para la medición en campo magnético igual a cero un valor de  $\Delta S = 2.5 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ , mientras que para un campo de 0.875 T  $\Delta S = 3 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  (Figura 1.12), valores relativamente bajos comparados con la entropía máxima de  $15.8 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  de la transformación martensítica. En dicho trabajo se

reporta un aumento en la capacidad refrigerativa (RCP) al aumentar la carga y el campo magnético aplicados, valores que corresponden por definición al área bajo la curva de efecto elastocalórico. La RCP máxima reportada es 16 J/kg para los valores de campo y esfuerzo de 0.875 T y 9.79 MPa respectivamente.

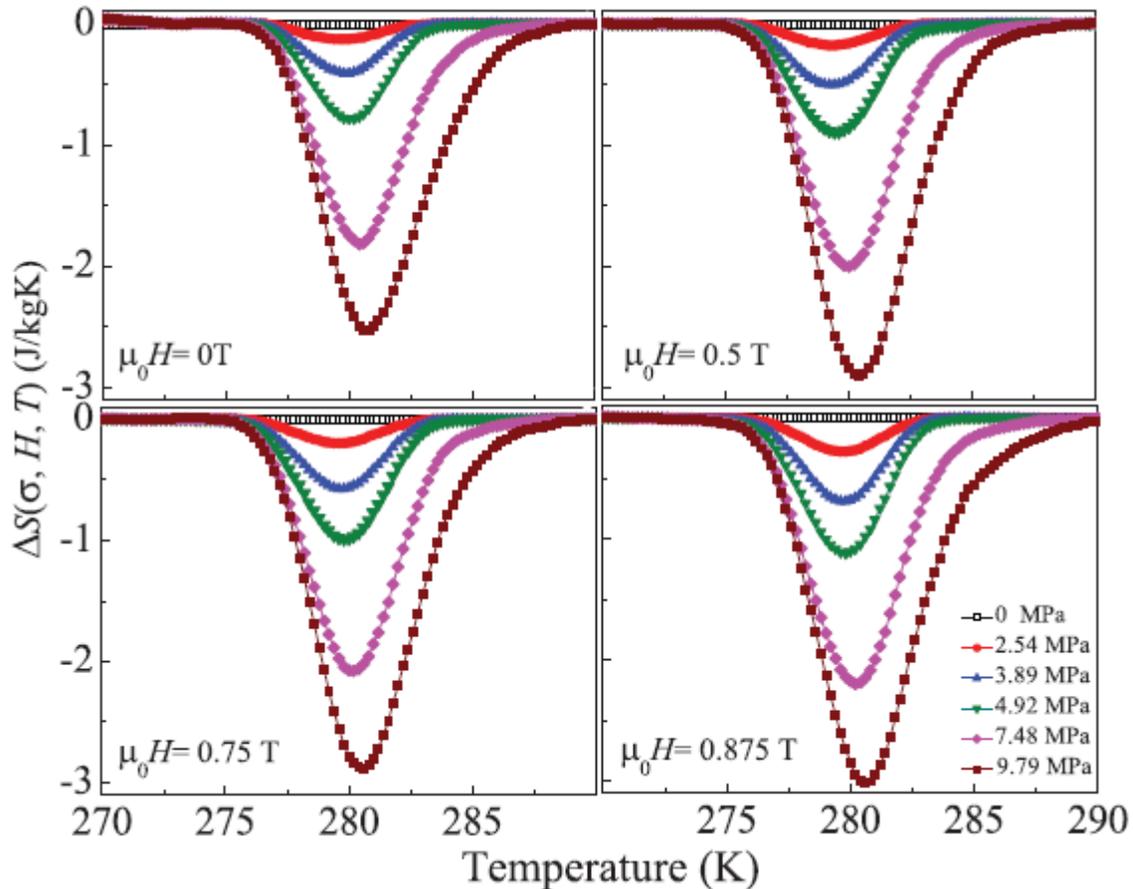
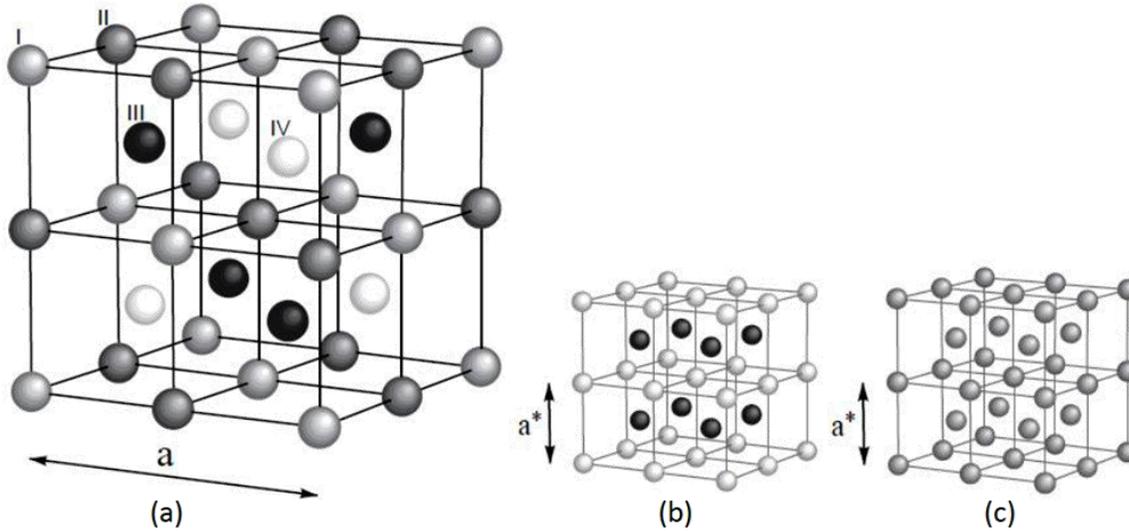


Figura 1.12: Cambio de entropía inducido por aplicación de esfuerzo como función de la temperatura a valores selectos de campo aplicado en la aleación  $\text{Ni}_{50.5}\text{Mn}_{21.7}\text{Ga}_{24.7}\text{Co}_{3.1}$  reportado por Castillo-Villa et al. [28].

### 1.5 Aleaciones tipo Heusler

Se consideran aleaciones tipo Heusler a los compuestos intermetálicos con una composición estequiométrica tipo XYM (half-Heusler) y  $\text{X}_2\text{YM}$  o full-Heusler (figura 1.13). En ellas cada especie atómica tiene un lugar casi exclusivo dentro de la estructura. Durante el proceso de solidificación las aleaciones tipo Heusler no cristalizan directamente en una estructura ordenada, por el contrario; el proceso comienza al formarse una estructura bcc desordenada (tipo A2) y después de pasar por dos

transiciones de orden-desorden sucesivas se alcanza la estructura  $L2_1$ . Una estructura que se presenta durante estas transiciones es la tipo B2, tipo CsCl.



*Figura 1.13: (a) Representación de la estructura característica  $L2_1$  de las aleaciones Heusler (composición  $X_2YM$ ). b) es la estructura tipo B2 (CsCl) y c) corresponde a la estructura desordenada A2 (bcc). Para b) y c) el parámetro de red es  $a^* = a/2$  (la mitad del de  $L2_1$ ).*

En general, los elementos X, Y y M pueden ser cualquiera de los elementos metálicos, sin embargo; no todos los intermetálicos  $X_2YM$  forman una fase  $L2_1$  estable. No se conoce aún, una manera fehaciente de predecir en qué condiciones tres especies atómicas formarán una aleación tipo Heusler estable. Es importante mencionar que muchas de las aleaciones monofásicas tienen la estructura  $L2_1$  pero la estequiometría perfecta  $X_2YZ$  no se cumple, es decir que depende del sistema de aleaciones.

Las mayoría de las propiedades físicas y particularmente las propiedades magnéticas en las aleaciones tipo Heusler dependen del orden de sus átomos constituyentes en la estructura cristalina. Por ello, las propiedades en estas aleaciones son muy sensibles a los tratamientos térmicos a que se han sometido.

En la estructura A2, las tres especies ocupan indistintamente los sitios de la red bcc. En la estructura B2 hay sitios únicos para X pero Y y M están desordenados y ocupan la otra posición en forma indistinta. Finalmente en la  $L2_1$  existen sitios únicos para cada especie.

Es importante mencionar que no todos los compuestos intermetálicos  $X_2YM$  con estructura  $L2_1$  son magnéticos. Aún así, una causa fundamental por la que se estudian las aleaciones tipo Heusler son precisamente sus propiedades magnéticas.

Muchos sistemas tipo Heusler no magnéticos (estequiométricos o no) son estables sólo a alta temperatura. Por ello, a bajas temperaturas sobreviene una transición estructural de tipo martensítica dando lugar a una estructura cristalina más compacta. Esto se presenta en sistemas tales como: Au-Cu-Zn, Cu-Zn-Al, Ag-Au-Cd y Cu-Au-Cd.

La aparición de la transformación martensítica en los sistemas tipo Heusler magnéticos se observa con menor frecuencia que en los no magnéticos. Esto permite inferir que el magnetismo juega un papel estabilizante en la fase  $L2_1$ .

### 1.6 Antecedentes de Ni-Mn-In

En aleaciones con memoria de forma tipo Heusler el sistema Ni-Mn-Ga es el más estudiado, la primera aparición del Indio en estas aleaciones fue cuando sustituyó al Galio en 2004 (ya que tienen el mismo número de electrones de valencia) en una aleación  $Ni_2MnGa_{1-x}In_x$  en un intervalo de composición ( $0.0 \leq X \leq 0.25$ ) [29]. En este trabajo Khan *et al.* reportan transición para las aleaciones contenidas entre  $0 < X < 0.14$ , mismas que a temperatura ambiente se encuentran en fase austenita, determinaron un crecimiento del parámetro de red al incrementar el contenido de Indio, encontraron también una tendencia a disminuir las temperaturas de transformación martensítica y magnética con el incremento del contenido de Indio en la aleación.

Durante 2004 Sutou *et al.* [30] reportaron la presencia de transformación martensítica y magnética en aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma de los sistemas NiMnX  $X=In, Sn, Sb$  (Figura 1.14), donde para los tres sistemas se encontró un descenso de las temperaturas de transformación con el contenido de In, Sn y Sb en la aleación. Para los tres sistemas se reportó también una fuerte dependencia de la temperatura de Curie con el contenido del elemento X, siendo el Indio el que mostró mayor influencia sobre esta temperatura estando la aleación en fase martensítica, obteniéndose  $T_c$  a 73 K para la aleación  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ . En el sistema Ni-Mn-In se encontró transformación martensítica en contenidos de  $10 < In < 16.5$ . En este estudio también se mostró la posibilidad de encontrar estructuras moduladas dentro de estas aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma. A partir de esta publicación el estudio sobre Ni-Mn-In se ha hecho más intenso.

Otro de los trabajos importantes realizados sobre el sistema Ni-Mn-In fue hecho por Krenke *et al.* [31], donde se buscó transformación martensítica en la aleación  $Ni_{0.50}Mn_{0.50-x}In_x$  en el intervalo de ( $0.05 \leq In \leq 0.25$ ). En este trabajo se reporta la existencia de fase martensita a temperatura ambiente para contenidos de In menores al 16 % at, y fase cubica  $L2_1$  para contenidos de In mayores al 16%at. Algunas de estas aleaciones en fase martensita a temperatura ambiente las reportaron con modulación 10M y 14M. En este estudio se encontró transformación martensítica para contenidos de

Indio entre el 5 y 16 %at ( $7.869 \leq e/a \leq 8.292$ ), mostrando una relación de proporcionalidad directa entre  $M_s$  y  $e/a$  (Figura 1.15). Se mostró también que el incrementar el contenido de Indio en la aleación produjo una disminución de la entalpía y entropía de transformación martensítica. Se determinó también que la temperatura de Curie no presenta una fuerte dependencia con el contenido de Indio en la aleación como lo propuso inicialmente Sutou. Este último resultado es congruente con lo reportado por otros autores como Sharma [32] y Lobo [33] que con diferentes composiciones del sistema Ni-Mn-In determinan  $T_c$  entre 304 y 315 K.

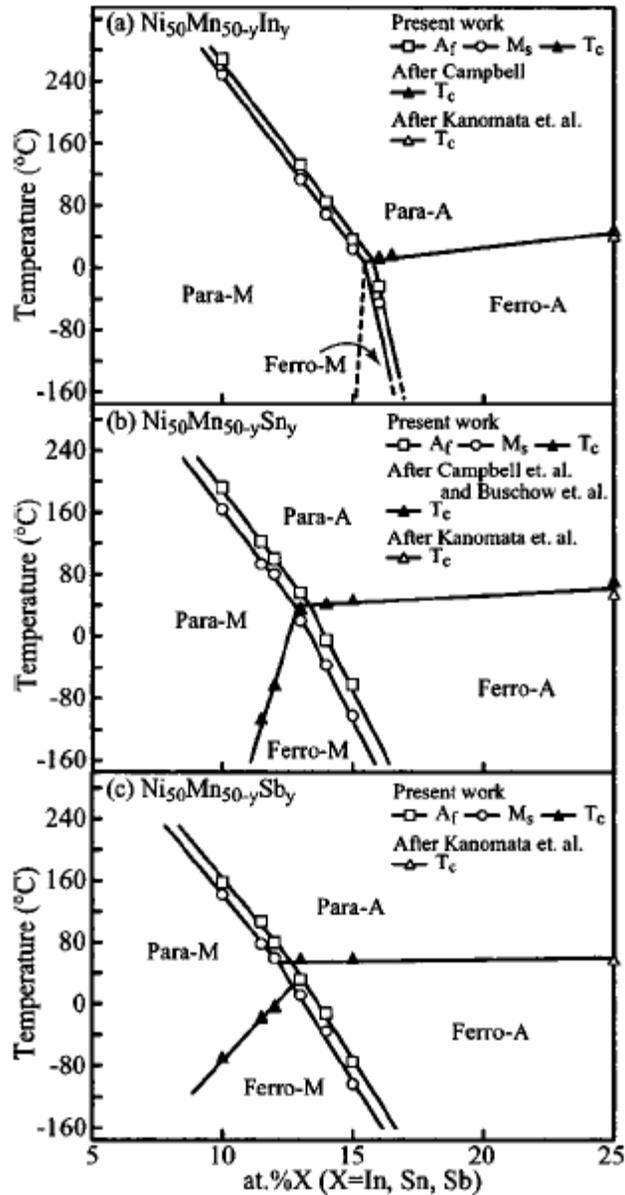


Figura 1.14: Transición martensítica y magnética de las aleaciones (a)  $Ni_{50}Mn_{50-y}In_y$ , (b)  $Ni_{50}Mn_{50-y}Sn_y$  y (c)  $Ni_{50}Mn_{50-y}Sb_y$ . Para y ferro significa paramagnético y ferromagnético, respectivamente. A y M indican la fase austenita y martensita respectivamente. [30]

En el sistema Ni-Mn-In ya se han reportado estudios de magnetoresistencia por Sharma *et al.* y Yu *et al.*, el primero para níquel 50 %at e Indio 16 %at y el segundo para contenidos de Indio entre 14-16 at% ([34], [35]). Asimismo, se han realizado estudios donde se sustituye una fracción del 50%at de Ni por Co y se varia el contenido de Indio en la aleación [36], en este estudio se encontró poco cambio de  $M_S$  con la adición de Co y se remarca que la temperatura de Curie parece ser independiente de la concentración de Indio en la aleación para Ni-Mn-In. Existen también estudios de la relación Ni/Mn en las aleaciones  $Ni_{50-x}Mn_{37+x}In_{13}$  [37] y  $Ni_{47-x}Mn_{42+x}In_{11}$  [38], en ambos casos se encontró que las temperaturas de transformación martensítica disminuyen cuando Ni/Mn decrece.

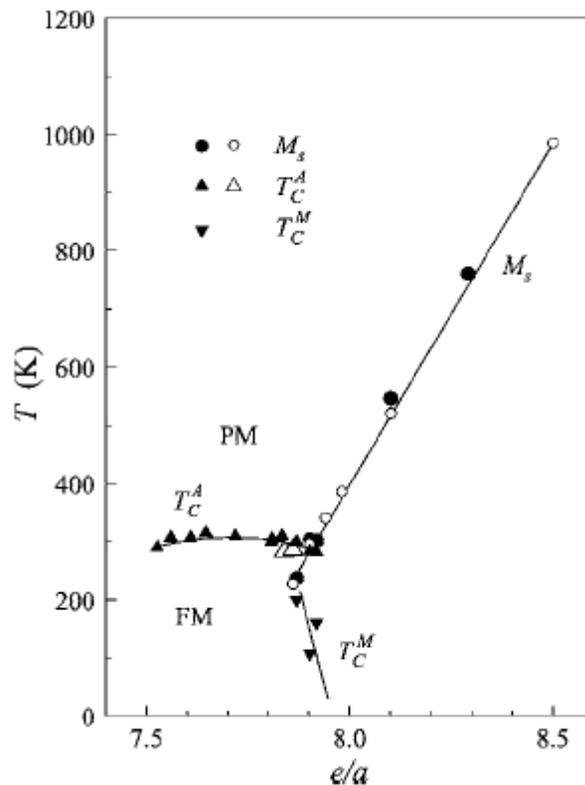


Figura 1.15: Temperaturas de transición estructural y magnética como función de la concentración electrónica para Ni-Mn-In. [31]

Se han realizado estudios de algunos efectos calóricos en el sistema. El efecto magnetocalórico se ha reportado por Krenke *et al.*, Sharma *et al.* y Planes *et al.* ([39], [40], [41]) (Figura 1.16), todos para la aleación  $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$  o cercanas. Se ha estudiado también el efecto barocalórico por Mañosa *et al.* ([42], [43]) para la aleación  $Ni_{50}Mn_{34}In_{15}$  (Figura 1.17), sin embargo no se ha reportado un estudio de efecto elastocalórico para este sistema.

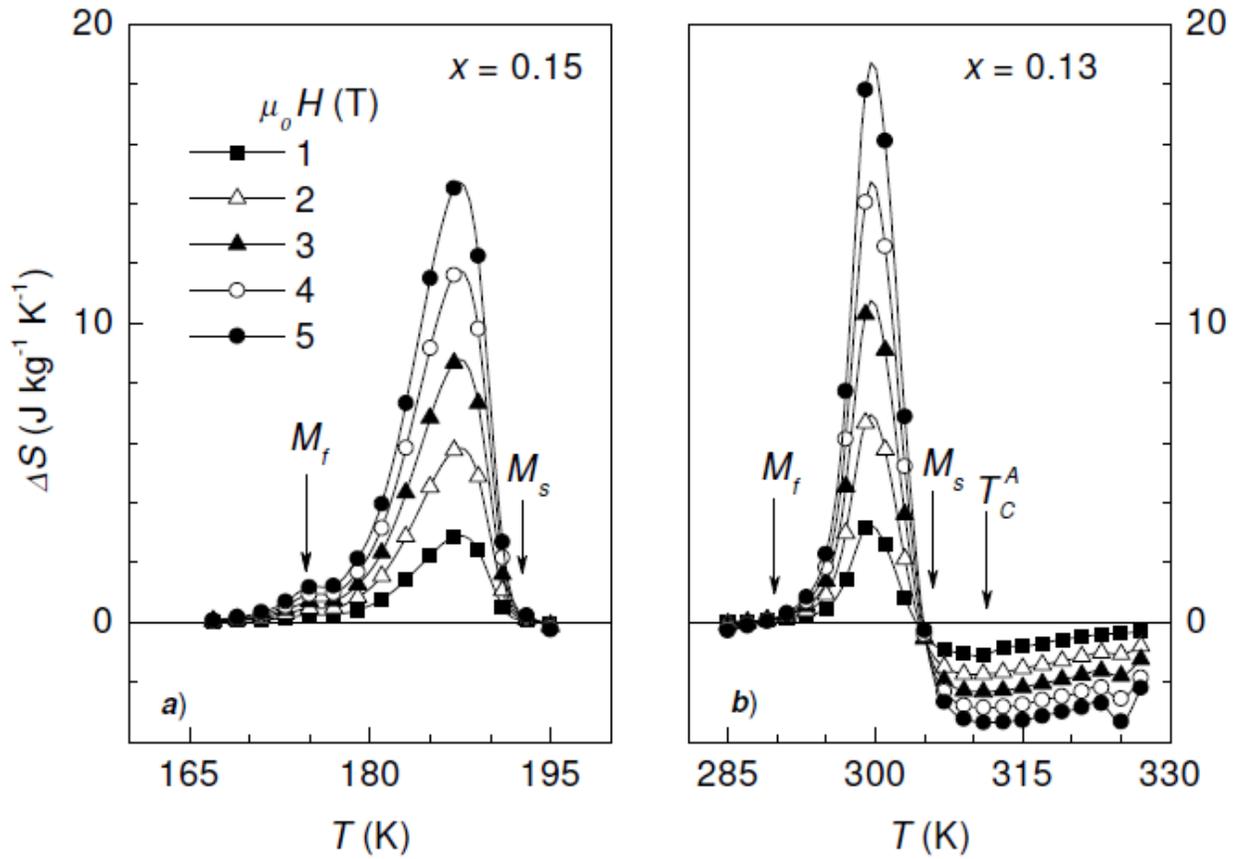


Figura 1.16: Cambio de entropía inducido por aplicación de campo magnético para las aleaciones  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ , reportado por Krenke et al. [39]

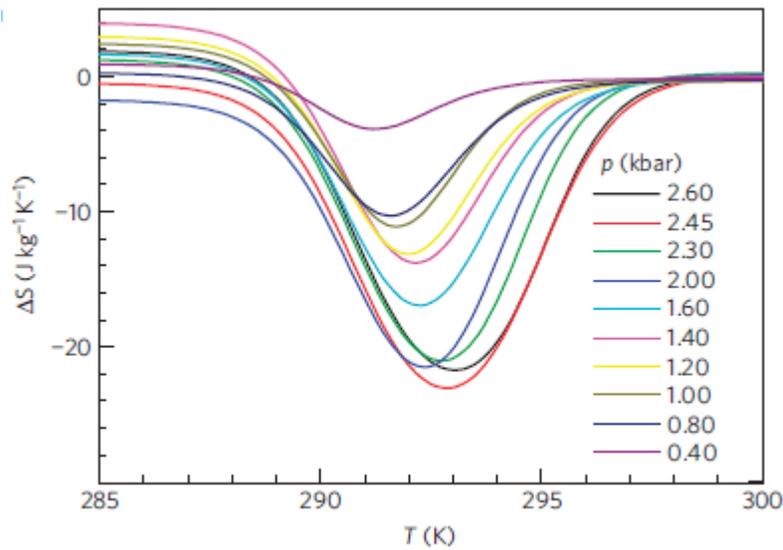


Figura 1.17: Cambio de entropía provocado por la aplicación de presión hidrostática (efecto barocalórico) para una aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ . [42]

Este trabajo se concentra en el estudio del efecto elastocalórico para aleaciones del sistema Ni-Mn-In con composiciones tales que su transformación martensítica se encuentre en las cercanías de la temperatura ambiente.

### 1.7 Antecedentes de Ni-Mn-Ga

Entre las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma el sistema Ni-Mn-Ga es el más estudiado, la transformación martensítica en este sistema fue reportada en primera instancia por Webster *et al.* [44], en este estudio se encontró que la fase austenita de la aleación Ni<sub>2</sub>MnGa presenta una estructura cristalina L2<sub>1</sub> con parámetro de red  $a = 58.25$  nm, temperaturas de transformación estructura y magnética de 200 K y 365 K, respectivamente.

La relación entre temperaturas de transformación y concentración para Ni-Mn-Ga fue mostrada por Chernenko *et al.* [45], sin embargo existen estudios que relacionan la entalpia de transformación [46], temperatura de Curie ([47], [48]) anisotropía magnetocristalina [48] y magnetización de saturación ([48], [49], [50]) con la composición de la aleación. La Figura 1.18 muestra el comportamiento de  $M_s$  con la concentración electrónica reportado por Jin *et al.* [49].

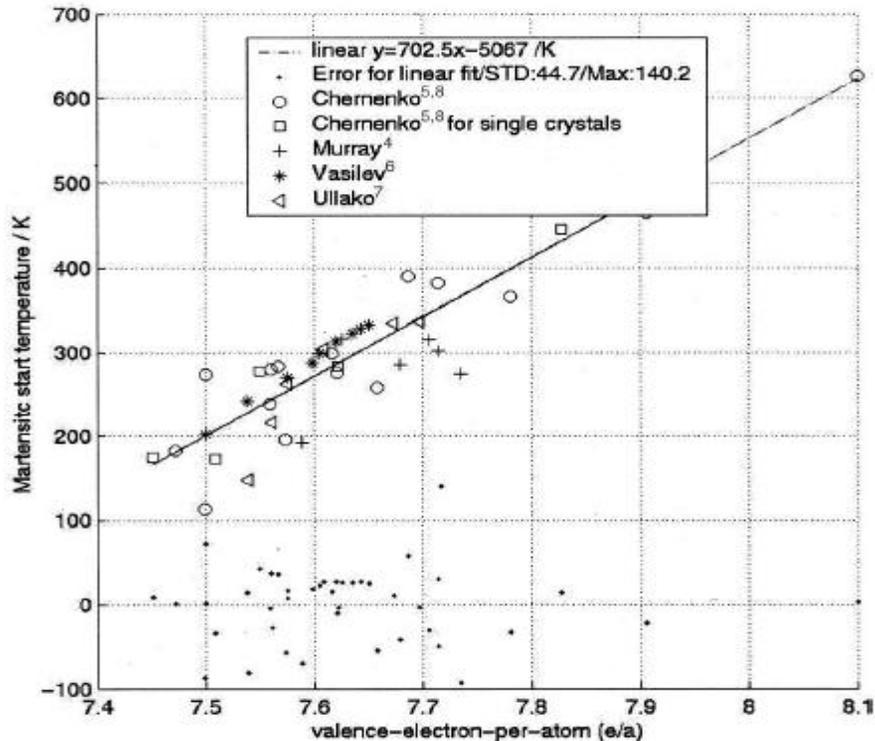


Figura 1.18: Dependencia de  $M_s$  con  $e/a$  para el sistema Ni-Mn-Ga.

Este sistema se ha demostrado admite grandes deformaciones, Ullakko *et al.* [51] mostraron en 1996 que en monocristales de Ni<sub>2</sub>MnGa se podían obtener deformaciones en un orden de magnitud superior a la magnetostricción, posteriormente Sozinov *et al.* [17] llegaron a la máxima deformación inducida reportada de 9.5% con un campo aplicado de 1.05 T para una aleación Ni<sub>48.8</sub>Mn<sub>29.7</sub>Ga<sub>21.5</sub> monocristalina como se muestra en la Figura 1.19.. Chernenko *et al.* [52] reportaron una deformación cercana al 4.5% con esfuerzo en compresión de 40 MPa a 282 K para una aleación monocristalina Ni<sub>49.4</sub>Mn<sub>27.7</sub>Ga<sub>22.9</sub> orientada en la dirección cristalina (100).

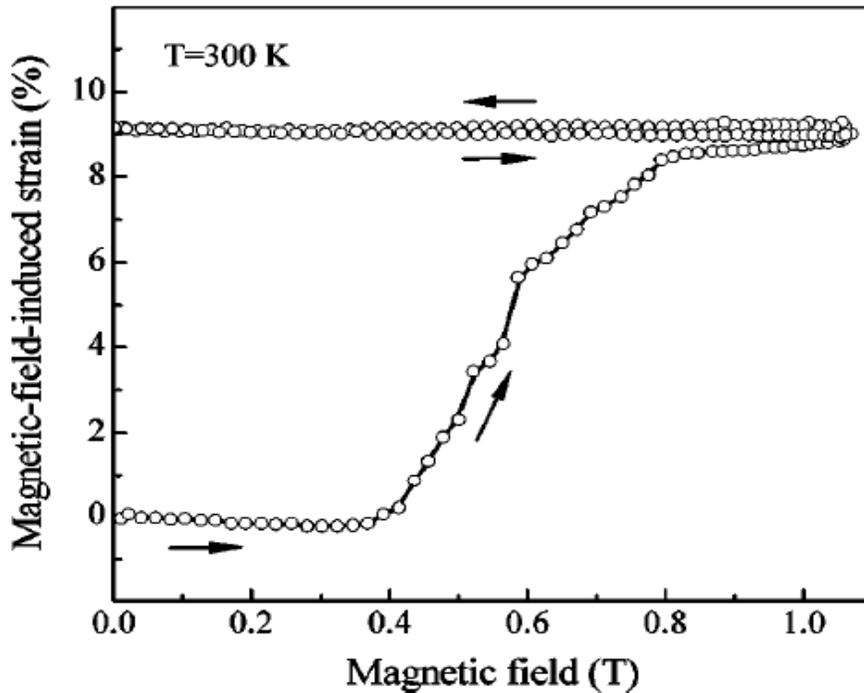


Figura 1.19. Deformación inducida por campo magnético en una aleación Ni<sub>48.8</sub>Mn<sub>29.7</sub>Ga<sub>21.5</sub> [17].

La estructura cristalina de las aleaciones del sistema Ni-Mn-Ga en fase martensita puede variar en función de su composición, tanto en si es o no modulada, que modulación tiene como se observa en las figuras 1.20 y 1.21 ([53], [54], [55]).

Existen trabajos como el de Brown *et al.* [56] donde se proponen posiciones de Wychoff y determinan datos cristalográficos para los átomos en la celda unitaria de la martensita modulada.

Se han realizado estudios sobre el efecto que tiene en propiedades magnéticas y eléctricas ([57], [58], [59]) una transición intermartensítica, es decir, que sólo se presenta un cambio en la modulación de la martensita

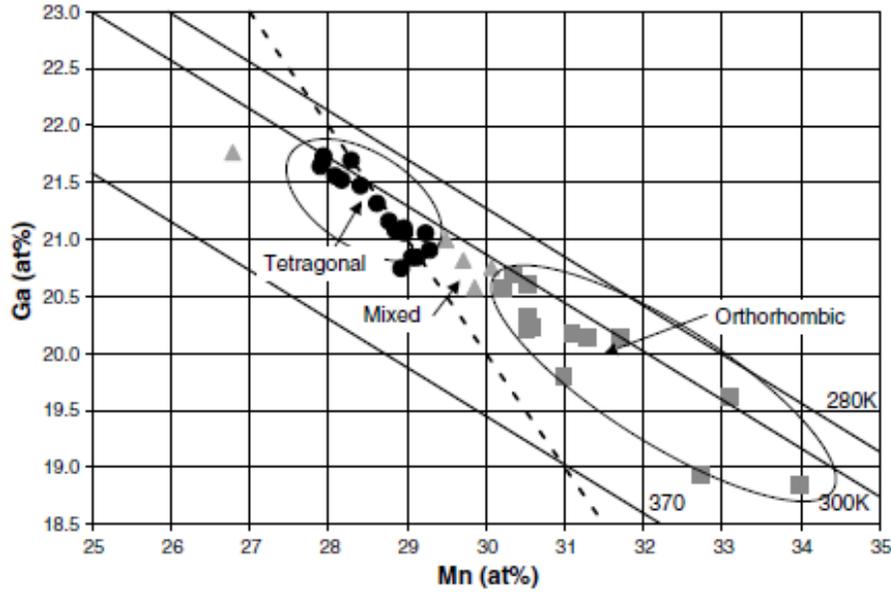


Figura 1.20. Dependencia de la composición con el sistema cristalino de fase martensítica en Ni-Mn-Ga reportado por Richard et al. [54].

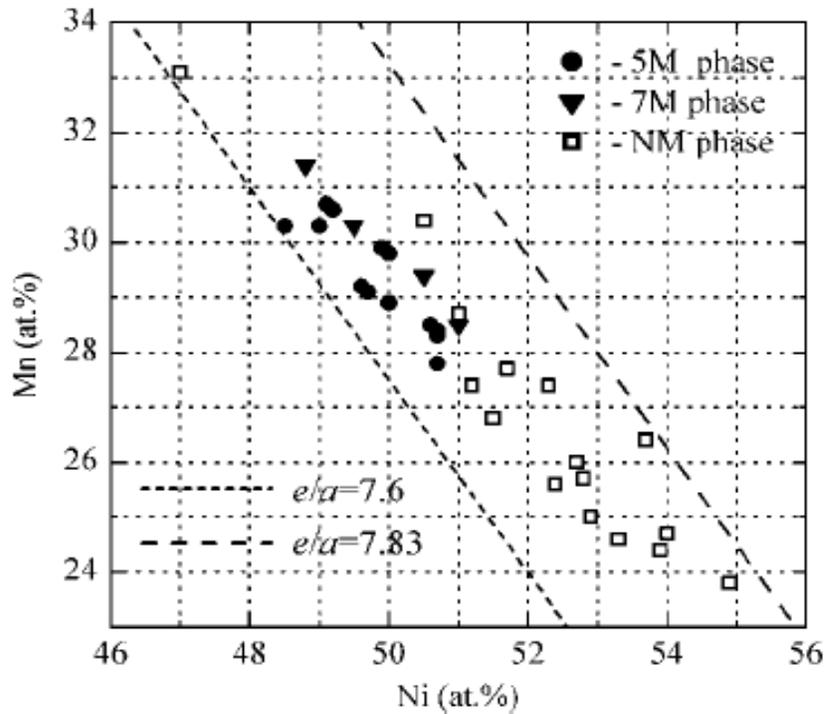


Figura 1.21. Dependencia la modulación de la fase martensita del sistema Ni-Mn-Ga con la composición reportado por Lanska et al.[55].

El efecto magnetocalórico se ha estudiado en Ni-Mn-Ga, primeramente por Hu *et al.* [60], también se han hecho estudios en  $Ni_2Mn_{1-y}Ga_1X_y$  ( $X= Cu, Co, Fe$ ) ([61], [27], [28]). Sin embargo tampoco existe un reporte acerca del efecto elastocalórico en una aleación de

este sistema. Por esta razón este trabajo pretende hacer el estudio del EEC en una aleación  $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$ .

## 1.8 Hipótesis

La aplicación de un esfuerzo en compresión a una aleación con transformación martensítica modificará el cambio de entropía y aumentará el intervalo de temperaturas donde ocurre el efecto elastocalórico.

## 1.9 Objetivos

1. Elaborar nuevas aleaciones del sistema Ni-Mn-In con composiciones que puedan presentar transformación martensítica.
2. Realizar el estudio del efecto elastocalórico para una aleación del sistema Ni-Mn-In con temperaturas de transformación martensítica cercanas al ambiente.
3. Realizar el estudio del efecto elastocalórico para la aleación  $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$
4. Comparar los resultados del efecto elastocalórico para la aleación del sistema Ni-Mn-In y  $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$ .

# Capítulo II

## Condiciones Experimentales

El presente estudio se enfoca en un intervalo de composiciones para el sistema ferromagnético con memoria de forma Ni-Mn-In. Este capítulo presenta las consideraciones tomadas para la fabricación de las aleaciones y el respectivo tratamiento térmico al que fueron sometidas, así como su preparación particular para cada técnica de caracterización.

### 2.1 Síntesis de las aleaciones

#### 2.1.1 Series de aleaciones seleccionadas.

Se elaboraron cuatro series de aleaciones: en la **Serie A** se sustituyó In por Ni, la **Serie B** tuvo sustitución de Ni por Mn, en la **Serie C** la sustitución fue de In por Mn y finalmente la **Serie D** corresponde a dos composiciones seleccionadas de Ni-Mn-In. Por una parte una aleación cuya composición corresponde a la Heusler estequiométrica y por otra parte una aleación con composición similar a la de interés para el estudio del efecto elastocalórico. La Tabla 2.1 muestra las composiciones para cada serie.

Sistema de aleaciones	Nomenclatura
$Mn_{50}Ni_{15+x}In_{35-x}$	Serie A
$Mn_{45-y}Ni_{35+y}In_{20}$	Serie B
$Ni_{50}Mn_{35-z}In_{15+z}$	Serie C
$Ni_{50}Mn_{25}In_{25}$ y $Ni_{50}Mn_{30}In_{20}$ *	Serie D

#### 2.1.2 Tratamiento del material de referencia.

Todas las aleaciones (con excepción de la aleación de Ni-Mn-Ga) se fabricaron con los elementos enlistados en la Tabla 2.2 donde además se incluyen sus características.

Elemento	Pureza	Presentación
Níquel	99.9%	Pastilla
Manganeso	99.9%	Hojuela
Indio	99.9%	Gotas

Se fabricaron aleaciones con una masa de 3 gramos. La preparación del material previo a su fundición inició con el corte de los tres elementos en pequeñas partes y para determinar su masa se utilizó una balanza analítica. La variación permitida en la masa pesada y la calculada fue de 0.0005 g. De manera particular el manganeso se limpió con una solución de ácido nítrico al 10% en volumen con agua para eliminar el óxido superficial. En las series C y D los elementos puros se fundieron varias veces para eliminar impurezas.

### 2.1.3 Fundición en horno de arco eléctrico

Las aleaciones fueron elaboradas en horno de arco marca MRF mostrado en la Figura 2.1. Este horno cuenta con una cámara que permite usar vacío y/o atmósfera inerte.



*Figura 2.1: Horno de arco eléctrico.*

La fuente del horno es de corriente variable, misma que se ajusta para evitar pérdidas por sublimación de reactivos, la corriente necesaria es función del sistema de aleación con que se trabaja y la composición de cada una de las aleaciones. A la cámara de vacío y fundición está conectada una bomba cuya función es realizar el vacío dentro de la cámara. Previo a la fundición se hacen cuatro purgas, la primera del aire contenido en la cámara al introducir el crisol de cobre con los elementos puros, las siguientes tres son de gas argón. Este procedimiento permite reducir la cantidad de oxígeno en la cámara.

Antes de utilizar el arco eléctrico se inyecta argón hasta 51 kPa. Dentro de la cámara de fundición se coloca un crisol de cobre mostrado en la Figura 2.2, los reactivos son colocados en una de las cavidades de este crisol, en otra se coloca titanio para inducir la oxidación de éste y consumir el oxígeno restante en la cámara al momento de la fundición.



*Figura 2.2: Vista del crisol de cobre dentro de la cámara de fundición.*

Un sistema de refrigeración (Figura 2.3) se encarga de extraer el calor generado por el horno de arco rápidamente y solidificar la aleación en breve. El crisol de cobre tiene un electrodo fijo de Tungsteno con Torio. Para iniciar el arco eléctrico se pisa el pedal regulador de corriente y se hace contacto del electrodo (con punta de Tungsteno con Torio) con el electrodo fijo del crisol de cobre.



*Figura 2.3: Sistema de refrigeración.*

Las aleaciones son refundidas al menos dos veces para mejorar la homogeneidad en la aleación, el crisol de cobre debe ser tallado con lija 2400 y agua, limpiado con etanol y acetona entre cada fundición y refundición.

#### 2.1.4 Tratamientos térmicos

Estas aleaciones son susceptibles al historial térmico, de manera que el tratamiento térmico debe ser cuidadosamente seleccionado. Cabe señalar que la selección de un tratamiento térmico es un factor que modificará entre otras cosas las temperaturas de transformación de las aleaciones. Posterior a su fundición cada serie de aleaciones fue encapsulada en un tubo de cuarzo, con purga de aire e inyectando una atmosfera de argón. El tubo de cuarzo es tallado previamente con jabón y agua, finalmente es secado con acetona. El tratamiento térmico de cada serie se muestra en la Tabla 2.3, donde además aparecen la temperatura, duración, el medio de tratamiento y temple.

*Tabla 2.3: Tratamientos térmicos utilizados.*

Serie	Temperatura (K)	Tiempo (h)	Medio	Temple
A	873	48	Argón	Agua con hielo
A	939	240	Argón	Agua con hielo
B	873	48	Argón	Agua con hielo
C	1073	4.5	Vacio	Agua con hielo
D	1073	2	Argón	Agua con hielo

## 2.2 Caracterización de las aleaciones

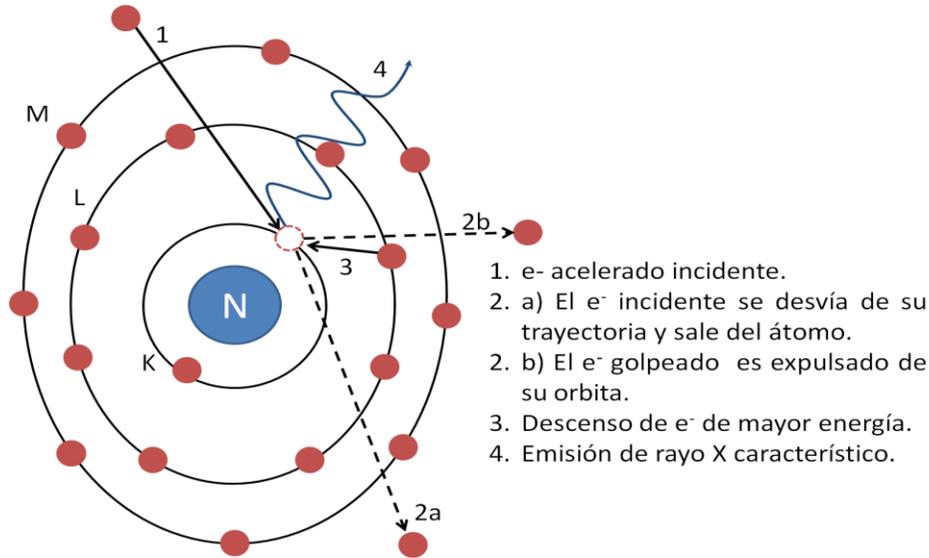
Las técnicas de caracterización utilizadas en el estudio nos permiten establecer la composición final y demás características térmicas y estructurales de las aleaciones elaboradas. En este apartado se describirán los principios físicos generales y las condiciones particulares que se siguieron en la caracterización de las aleaciones.

### 2.2.1 Microestructura y Análisis químico elemental

La preparación del material durante su fundición y su posterior tratamiento se hizo minuciosamente para lograr la composición deseada, sin embargo, la composición final de cada aleación no coincide necesariamente por diferentes factores por ejemplo la oxidación o bien sublimación de un elemento [62]. Es por esta razón que se realiza el análisis químico elemental por EDS. En este proceso nos auxiliamos del microscopio electrónico de barrido a través de su sistema de microanálisis tipo EDS (Espectroscopia de dispersión de energía).

Los rayos X se producen como resultado de la ionización de un átomo al remover un electrón de sus capas internas por electrones de alta energía. Al regresar el átomo de su

estado ionizado al basal, un electrón de una capa de mayor energía llena el hueco en la capa interna y en el proceso libera una cantidad de energía igual a la diferencia energética entre las dos capas. Este exceso de energía es característico de cada elemento químico y es emitido por el átomo como un fotón de rayos X o reabsorbido por otro electrón del mismo átomo emitiendo un electrón Auger [63]. Este proceso se describe en la Figura 2.4.



*Figura 2.4: Esquema de la emisión de Rayos X.*

### ***Detección y cuantificación por el espectrómetro***

Cuando un fotón de rayos X llega al detector es altamente probable que ionice al diodo de silicio con impurezas de Litio, como respuesta ocurre el efecto fotoeléctrico que implica la formación de rayo X o un electrón Auger, el cual produce un número de pares hueco electrón en el diodo de silicio (Li): un par por cada 3.8 eV de energía. Ambos portadores de carga (hueco y electrón) se mueven libremente en el cristal, son llevados a los contactos del detector por acción de un campo arrastre y produce una señal en un transistor montado detrás del cristal detector. El transistor y el preamplificador se encargan de discriminar las señales de baja intensidad. La salida del preamplificador alimenta al amplificador principal, donde la señal es finalmente amplificada a un nivel que puede ser procesada por un convertidor análogo a digital. Los detectores son mantenidos bajo vacío en temperatura de nitrógeno líquido para reducir el ruido electrónico e inhibir la difusión del litio cuando el voltaje de arrastre sea aplicado.

Las muestras para su medición en el microscopio electrónico de barrido fueron cortadas mediante una cortadora de disco y se les extrajo una placa de aproximadamente 2.0 mm de espesor. Las placas fueron desbastadas con la secuencia de graduación de papel de lija de 500, 800, 1200, 2400 y 4000.

El microscopio electrónico de barrido utilizado es FEI Quanta 200 con un límite de resolución 3.0 nm para muestras ideales. El espectrómetro EDS utilizado es marca EDAX. Una vez desbastadas las placas fueron pulidas en un paño con alúmina de 0.3  $\mu\text{m}$  y se les dio acabado espejo. Finalmente las muestras fueron montadas en un portamuestras adhiriéndolas con cinta de carbono y colocadas dentro de la cámara del microscopio. Se realizaron 10 mediciones en diferentes zonas de cada muestra para asegurar representatividad. Los parámetros de medición aparecen en la Tabla 2.4:

<i>Tabla 2.4: Condiciones instrumentales en el microscopio electrónico de barrido.</i>	
Tensión	15 kV
Distancia de trabajo	10 mm
Spot Size	4.5
Magnificación	2000X
Tiempo muerto	12-30%

### **2.2.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

El calorímetro diferencial de barrido (DSC) determina la temperatura y flujo de calor asociados con transformaciones de fase en materiales, en función del tiempo y de la temperatura. También proporciona datos cuantitativos y cualitativos en procesos endotérmicos y exotérmicos de materiales durante transiciones físicas que pueden ser causadas por cambios de fases, fusión, oxidación, u otros cambios relativos al calor. Es una técnica que determina la energía necesaria para mantener al mínimo la diferencia en temperatura entre una sustancia y una referencia inerte. Todo esto cuando se someten al mismo régimen de temperatura en un ambiente enfriado o calentado a un ritmo fijo. Así, la diferencia de energía requerida para mantenerlas a la misma temperatura es atribuible a los procesos térmicos que experimenta la sustancia.

En las aleaciones con memoria de forma convencionales, así como en las ferromagnéticas; la calorimetría diferencial de barrido se utiliza en el estudio de las transformaciones martensíticas. Tratando el área bajo los picos se obtiene el calor liberado o absorbido durante la transformación de fase. Se considera el 5 y 95 % de fase transformada en ambos sentidos para determinar los puntos de transformación  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  y  $A_f$ , como se muestra en la Figura 2.5.

Para la caracterización térmica se emplearon dos calorímetros, un calorímetro comercial (ver detalles en Tabla 2.5) y un calorímetro fabricado en laboratorio para transiciones solido-sólido. En la Figura 2.6 aparecen ambos calorímetros.

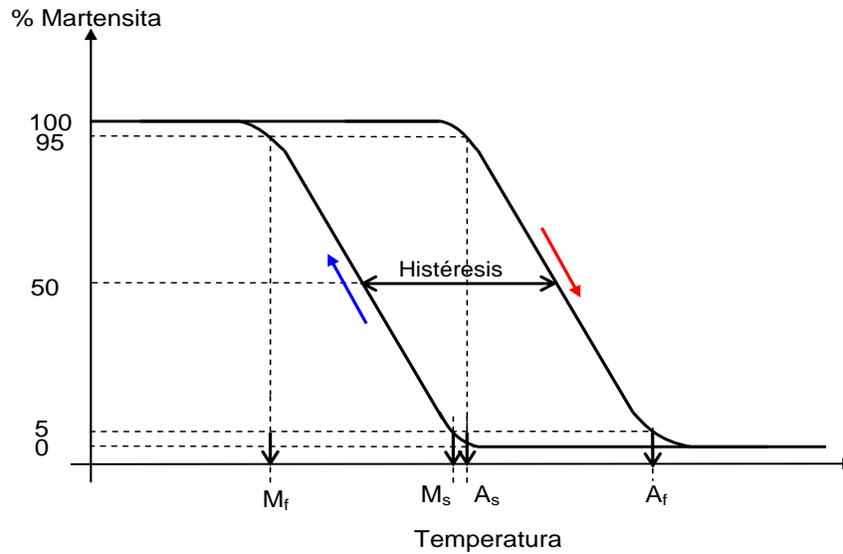
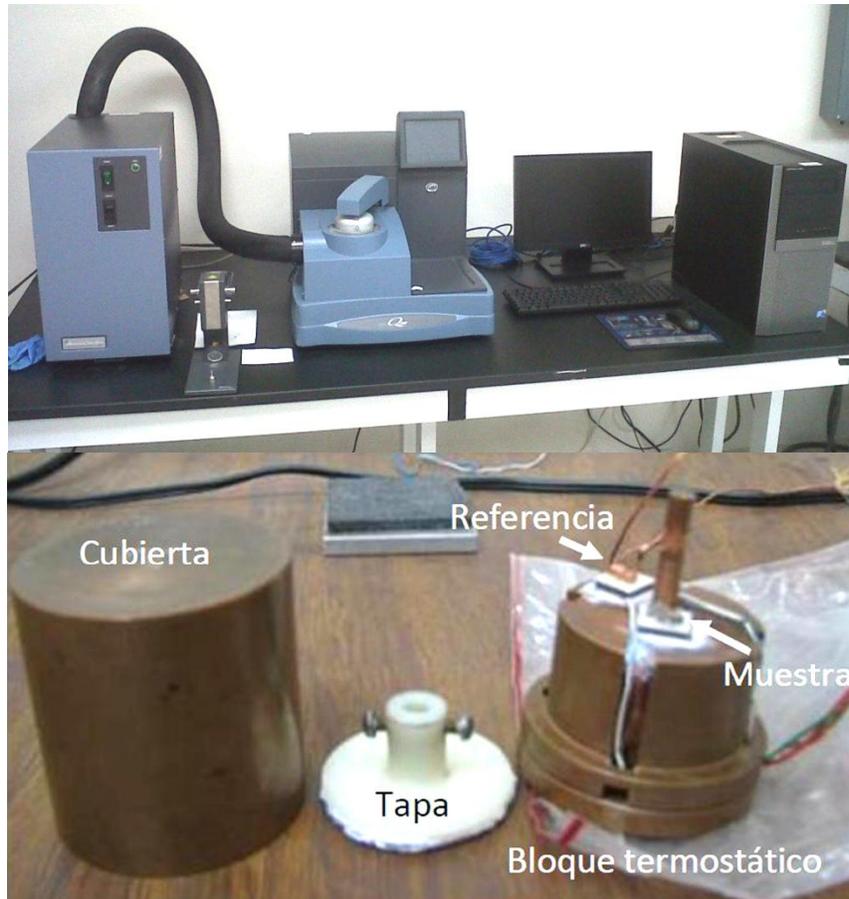


Figura 2.5: Ciclo de transformación y temperaturas características.

Tabla 2.5: Características relevantes del calorímetro diferencial de barrido.

Modelo	DSC Q200
Marca	TA Instruments
Temperaturas de operación	-90 °C a 550 °C
Rapidez de enfriamiento y calentamiento	10 °C /min

El calorímetro de transiciones sólido-sólido se usó en el intervalo de temperaturas de nitrógeno líquido (77K) hasta temperatura ambiente, empleando la misma placa utilizada en EDS. Para el calorímetro Q200 se cortó de cada placa empleada en análisis elemental una porción no mayor a 20 mg de masa como muestra.



*Figura 2.6: Calorímetro Q200 (arriba) y calorímetro para transiciones sólido-sólido (abajo).*

## 2.2.3 Difracción de Rayos X

### ***Emisión coherente de Rayos X***

Los difractómetros de rayos X usan un tubo con un blanco de Cobre o algún otro metal. Cerca del 50 % de los rayos X característicos emitidos por el cátodo corresponden a la transición  $K\alpha$ . El haz o el detector tienen instalado un monocromador o un selector de energía, éste se encarga de discriminar la radiación no deseada y que la información colectada sólo sea la que corresponde a la transición  $K\alpha$  [64].

La difracción de rayos X responde a la ley de Bragg, donde se supone una fuente coherente de rayos X que inciden con un ángulo  $\theta$  sobre la superficie del material, un rayo difractado con un ángulo  $\theta$  de la misma superficie y un detector que capta este rayo X difractado a  $2\theta$  de la dirección original del rayo, como se muestra en la Figura 2.7 [65].

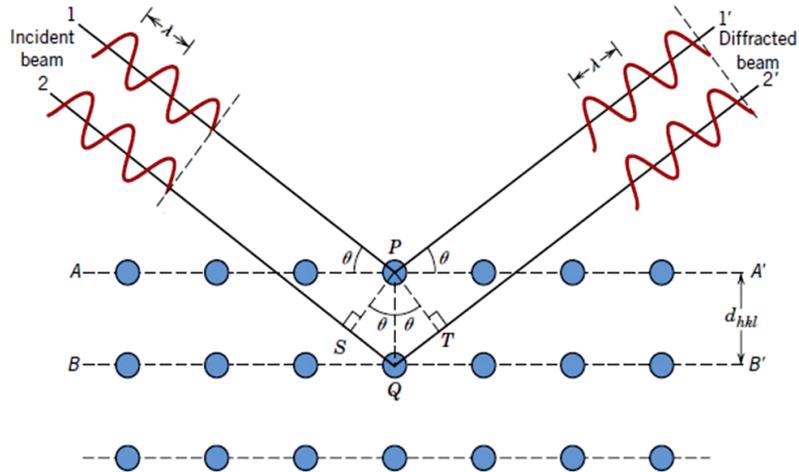


Figura 2.7. Difracción para la ley de Bragg [66].

Como condición general, la difracción sólo ocurre cuando la longitud de onda del haz incidente es del mismo orden de magnitud que la distancia entre los cuerpos que la dispersan[65]. Si un rayo X choca con un átomo, éste será dispersado débilmente en todas las direcciones. Si encuentra un arreglo periódico de átomos, las ondas dispersadas por cada átomo sufrirán interferencia constructiva en algunas direcciones y destructiva en otras.

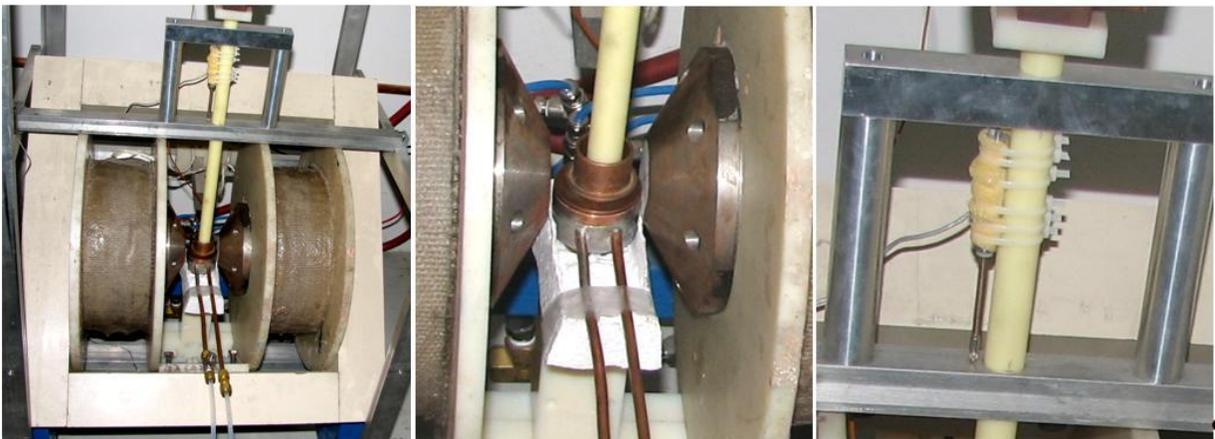
En difracción de rayos aplicada a polvos la esencia es iluminar con rayos x un número grande de pequeños cristales, de los cuales el detector sólo colecta información de aquellos que difractan en su dirección ( $2\theta$ ), de esta manera el detector será capaz de captar un valor de intensidad cada uno de los planos que difracten durante su recorrido, la intensidad dependerá entonces de la abundancia relativa de los planos que difracten para cada valor de  $2\theta$  [64].

#### 2.2.4 Efecto elastocalórico

Como se hizo referencia en la sección 1.4.1, el efecto elastocalórico es el cambio de entropía isotérmico  $\Delta S_{iso}$ , ó el cambio de temperatura adiabático  $\Delta T_{ad}$  al aplicar o retirar un esfuerzo. En este apartado se mencionan las condiciones experimentales que se siguieron para determinar el efecto elastocalórico en la aleación del sistema Ni-Mn-In y la aleación del sistema Ni-Mn-Ga. La preparación de las aleaciones inició con su corte para generar un paralelepípedo cuyas características relevantes y esfuerzos aplicados aparecen en la Tabla 2.6.

<i>Tabla 2.6: Condiciones experimentales para la determinación del efecto elastocalórico.</i>				
Aleación	Longitud (mm)	Sección transversal (mm <sup>2</sup> )	Masa (g)	Esfuerzo en compresión (MPa)
AN12	5.41	4.39	0.1885	0.4, 2.2, 4.5, 6.7, 11.2, 29.0, 41.3, 52.5.
P49	3.56	3.59	0.0967	0.5, 2.7, 5.5, 8.2, 13.7.

Para determinar el efecto elastocalórico se utilizó un sistema que permite determinar la deformación de un material bajo distintos estímulos (temperatura, campo magnético y esfuerzo en compresión). La aleación es expuesta a un esfuerzo en compresión mientras se induce su transición estructural a través de un barrido de temperatura. El control de la temperatura de la aleación se logra colocándola en una base de cobre por cuyo interior circula un fluido para transferencia de calor. La deformación se determina mediante un transformador diferencial de variación lineal (LVDT) cuya resolución en la arquitectura experimental sobre la cual está montada es cercana a 0.5  $\mu\text{m}$ . El monitoreo de la temperatura se realiza mediante un termopar situado por debajo de la superficie donde se coloca la aleación. Ambas señales (LVDT y termopar) se adquieren y procesan mediante una rutina de medición programada en el software Labview (National Instruments). La Figura 2.8 muestra el sistema para medir deformación.



*Figura 2.8: Sistema para medir deformación inducida por esfuerzo y por campo.*

## Capítulo III

### Resultados

#### 3.1 Resultados preliminares

Inicialmente se fabricaron una serie de 8 aleaciones, donde se sustituyó Ni por In en  $Mn_{50}Ni_{15+x}In_{35-x}$  (**Serie A**) y Ni por Mn en  $Mn_{45-y}Ni_{35+y}In_{20}$  (**Serie B**), con las composiciones nominales que se muestran en la Tabla 3.1.

*Tabla 3.1. Composición nominal de aleaciones preliminares.*

Aleación	Mn	Ni	In
A1	50	15	35
A2	50	20	30
A3	50	25	25
A4	50	30	20
A5	50	35	15
B1	45	35	20
B2	40	40	20
B3	35	45	20

Tras el primer tratamiento térmico (TT1) se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de barrido y se encontró con el detector de electrones secundarios que las aleaciones presentaban una alta inhomogeneidad. Evidencia de lo anterior son las Figuras 3.1 y 3.2 donde se muestran las microestructuras.

Con base en este resultado se eligieron algunas aleaciones y se propuso un tratamiento térmico de mayor temperatura y duración con el fin de homogenizar más las aleaciones usando el tratamiento TT2. La composición obtenida para las aleaciones post-TT2 son las reportadas en la Tabla 3.2 y Tabla 3.3.

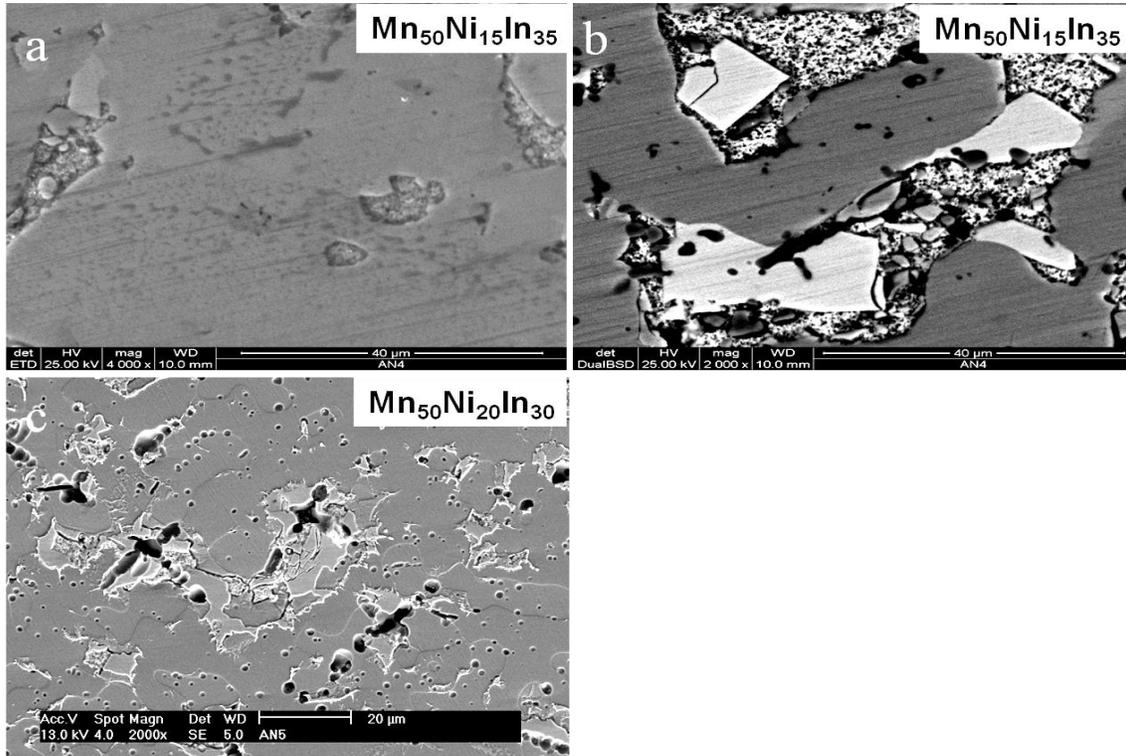


Figura 3.1: a y b corresponden a la aleación  $Mn_{50}Ni_{15}In_{35}$ , c corresponde a la aleación  $Mn_{50}Ni_{20}In_{30}$ , las imágenes a y c corresponden electrones secundarios y b a BSE.

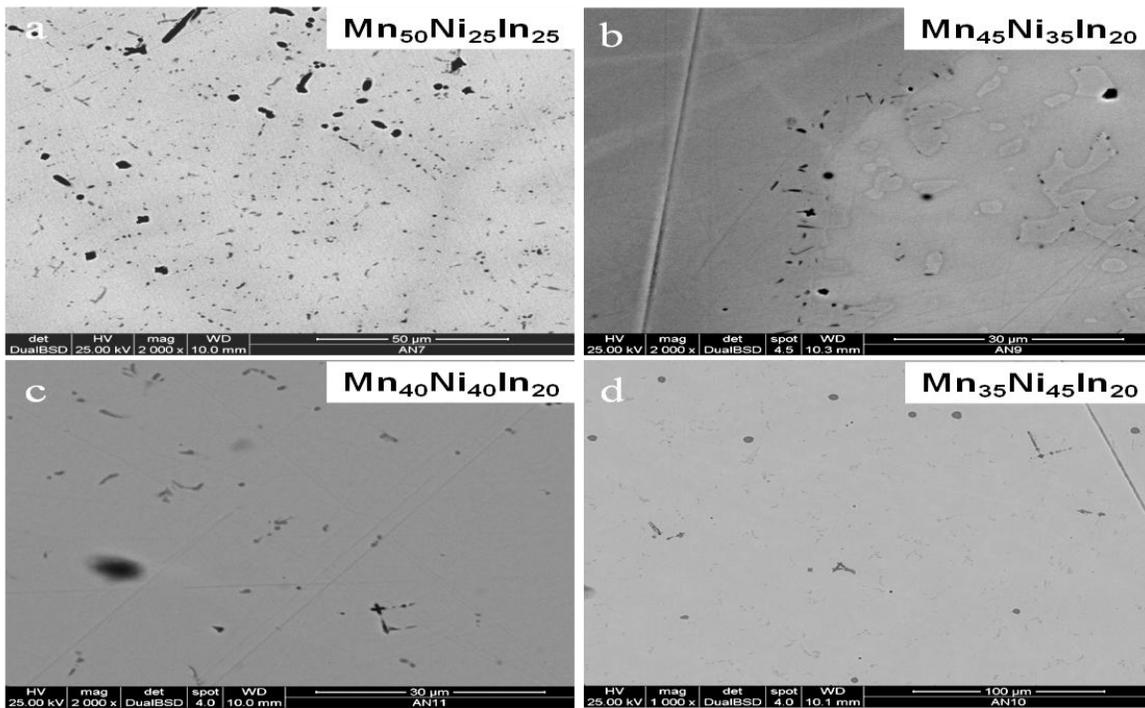


Figura 3.2: Imágenes SEM-BSE de las aleaciones A5 y serie B.

<i>Tabla 3.2. Composición de aleaciones Serie A PostTT2.</i>				
Aleación	Mn At%	Ni At%	In At%	e/a
A1 Matriz	51.8 ± 0.6	14.7 ± 0.4	33.5 ± 0.3	6.10
A1 Preci	77.5 ± 1.5	0.0	22.5 ± 0.9	6.10
A4	47.0 ± 0.1	27.0 ± 0.4	26.0 ± 0.3	6.77

<i>Tabla 3.3. Composición de aleaciones Serie B PostTT2.</i>				
Aleación	Mn At%	Ni At%	In At%	e/a
B1	42.2 ± 0.9	31.3 ± 0.9	26.5 ± 0.6	6.88
B2	36.3 ± 1.1	38.2 ± 1.2	25.5 ± 0.9	7.12
B3	30.9 ± 1.2	44.0 ± 1.0	25.1 ± 0.6	7.31

En la Figura 3.3 se puede observar la mejora en la homogeneidad. Para las imágenes 3.3a, 3.3b, 3.3d y 3.3f el contraste obtenido por SEM-BSE se encuentra en la desviación estándar reportada en la Tabla 3.3, en el caso de 6c el contraste responde a diferencias topológicas ya que se utilizó el detector de electrones secundarios del microscopio electrónico de barrido.

La serie A y serie B fueron medidas en calorimetría diferencial de barrido. No presentaron transformación martensítica, razón por la cual fueron descartadas para el resto del estudio.

Por lo mismo la realización de nuevas aleaciones fue necesaria, estas son las series C y D mencionadas con anterioridad en el capítulo 2. A fin de comparar los resultados con un sistema conocido se ha realizado el estudio de una aleación del sistema Ni-Mn-Ga.

En la Tabla 3.4 se presentan las composiciones de las aleaciones obtenidas por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) a 2000x para la **Serie C** y **Serie D**.

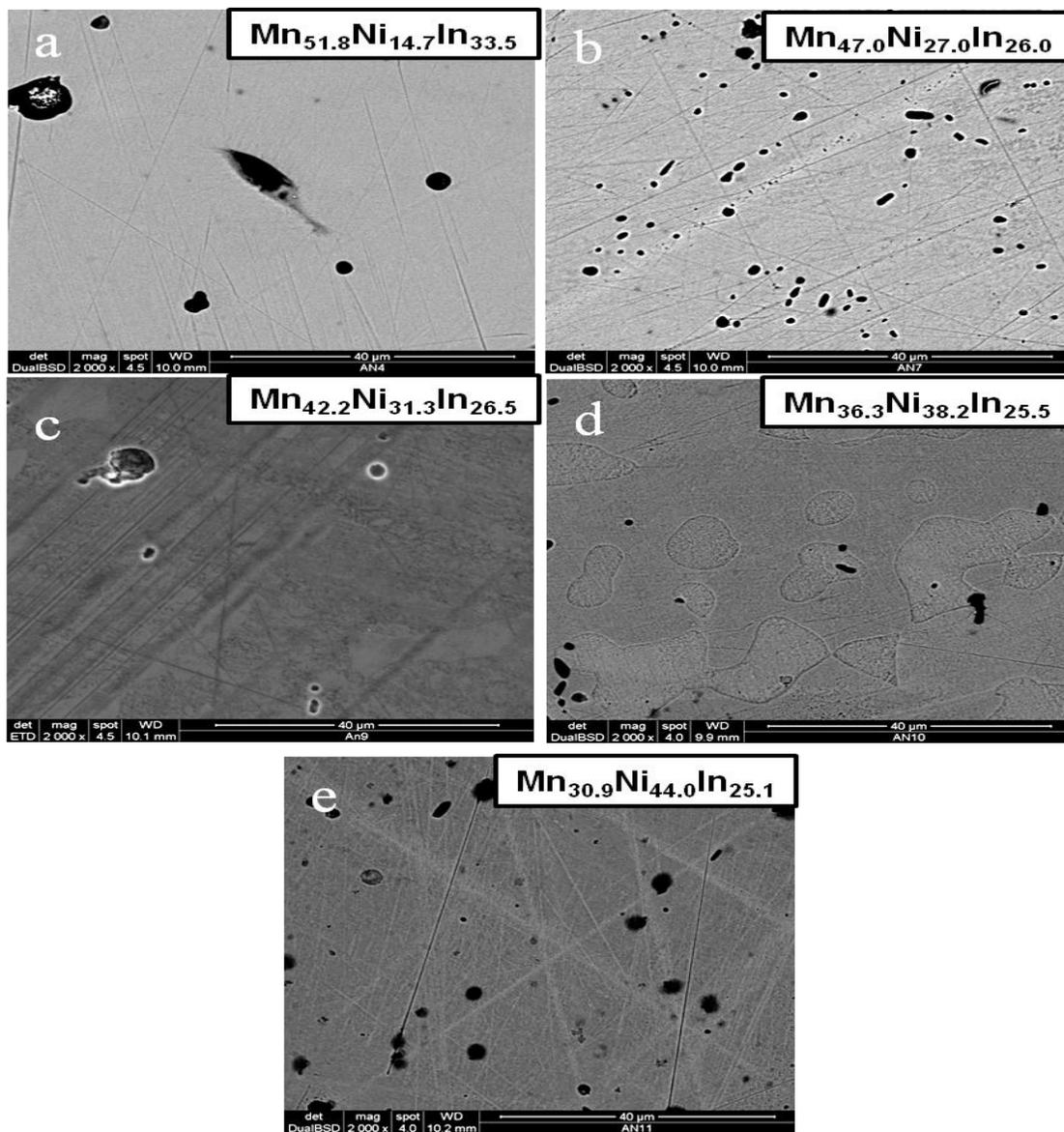


Figura 3.3: Imágenes de microscopía electrónica de barrido para las aleaciones seleccionadas de la serie A y B después del tratamiento térmico TT2.

Tabla 3.4. Composición de aleaciones Serie C y D.

Aleación	Ni At%	Mn At%	In At%	e/a
C1	$48.6 \pm 0.7$	$31.0 \pm 0.5$	$20.4 \pm 0.5$	7.64
C2	$51.1 \pm 0.5$	$31.7 \pm 0.5$	$17.2 \pm 0.2$	7.84
C3	$51.6 \pm 0.9$	$33.5 \pm 0.7$	$14.9 \pm 0.6$	7.95
D1	$50.3 \pm 0.7$	$26.7 \pm 0.6$	$23.0 \pm 0.8$	7.59
D2	$48.0 \pm 0.7$	$30.8 \pm 0.7$	$21.2 \pm 0.5$	7.59

En la Tabla 3.5 Se presentan la composición obtenidas por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) a 2000x para la aleación  $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$ .

<i>Tabla 3.5. Composición aleación de referencia NiMnGa.</i>				
Aleación	Ni At%	Mn At%	Ga At%	e/a
NiMnGa	$47.7 \pm 1.0$	$31.2 \pm 0.8$	$21.1 \pm 1.0$	7.59

De las tablas anteriores se destaca que el valor de la desviación estándar es cercano a la unidad, de modo que se tiene una dispersión baja en la composición de los elementos en la aleación. Es por esta razón que se utilizan estas aleaciones para su caracterización.

### 3.2 Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido.

#### 3.2.1 Análisis térmico sistema Ni-Mn-In.

Los resultados obtenidos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para las aleaciones de la **serie C** y **serie D** se muestran en la Tabla 3.6. El criterio para determinar el inicio y final de la transición corresponden al 5 y 95% de la transformación total.

<i>Tabla 3.6. Valores de temperaturas de transformación y Curie obtenidas por DSC para las aleaciones de Ni-Mn-In.</i>					
Composición (at %)	Temperaturas de Transformación (K)				
	$M_S$	$M_F$	$A_S$	$A_F$	$T_C$ (K)
$\text{Ni}_{48.6}\text{Mn}_{31.0}\text{In}_{20.4}$	237	224	237	252	305
$\text{Ni}_{51.1}\text{Mn}_{31.7}\text{In}_{17.2}$	406	375	390	420	NE
$\text{Ni}_{51.6}\text{Mn}_{33.5}\text{In}_{14.9}$	504	480	495	520	NE
$\text{Ni}_{50.3}\text{Mn}_{26.7}\text{In}_{23.0}$	NE	NE	NE	NE	298
$\text{Ni}_{48.0}\text{Mn}_{30.8}\text{In}_{21.2}$	NE	NE	NE	NE	312

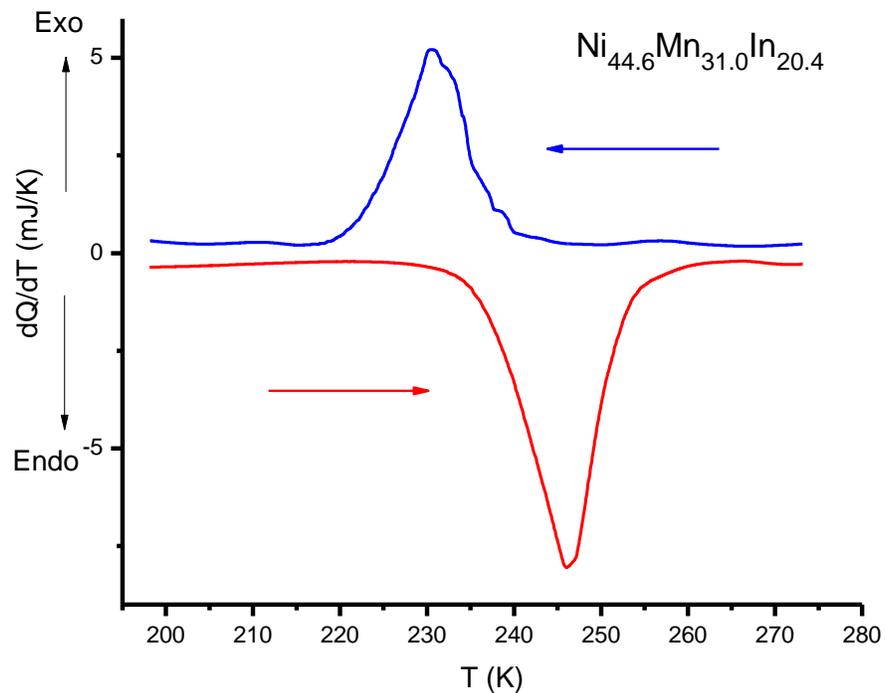
NE: No encontrado por DSC en el intervalo de medición.

A partir del tratamiento de los datos obtenidos en DSC se calcularon los valores de energía de transformación, entropía para las aleaciones e histéresis térmicas. Dichos valores se reportan en la Tabla 3.7.

*Tabla 3.7. Valores de entalpía, entropía e histéresis térmica de transformación para las aleaciones.*

Composición (at %)	Histéresis Térmica (K)	$\Delta H$ (kJ/kg)	$\Delta S$ (J/kgK)
Ni <sub>48.6</sub> Mn <sub>31.0</sub> In <sub>20.4</sub>	15	2.0	6.5
Ni <sub>51.1</sub> Mn <sub>31.7</sub> In <sub>17.2</sub>	13	16.5	39.7
Ni <sub>51.6</sub> Mn <sub>33.5</sub> In <sub>14.9</sub>	17	25.2	50.2
Ni <sub>50.3</sub> Mn <sub>26.7</sub> In <sub>23.0</sub>	NE	NE	NE
Ni <sub>48.0</sub> Mn <sub>30.8</sub> In <sub>21.2</sub>	NE	NE	NE

Las figuras 3.4 – 3.6 corresponden a los termogramas obtenidos para las aleaciones Ni<sub>48.6</sub>Mn<sub>31.0</sub>In<sub>20.4</sub>, Ni<sub>51.1</sub>Mn<sub>31.7</sub>In<sub>17.2</sub> y Ni<sub>51.6</sub>Mn<sub>33.5</sub>In<sub>14.9</sub>, pertenecientes a la **serie C** y que presentaron transformación martensítica.



*Figura 3.4: Termograma aleación Ni<sub>48.6</sub>Mn<sub>31.0</sub>In<sub>20.4</sub>.*

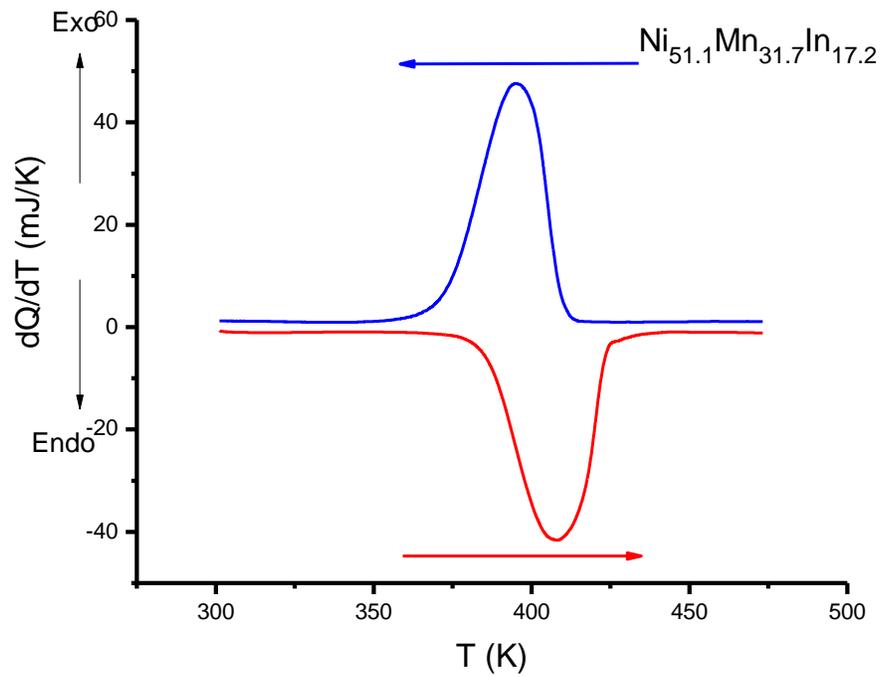


Figura 3.5: Termograma aleación  $\text{Ni}_{51.1}\text{Mn}_{31.7}\text{In}_{17.2}$ .

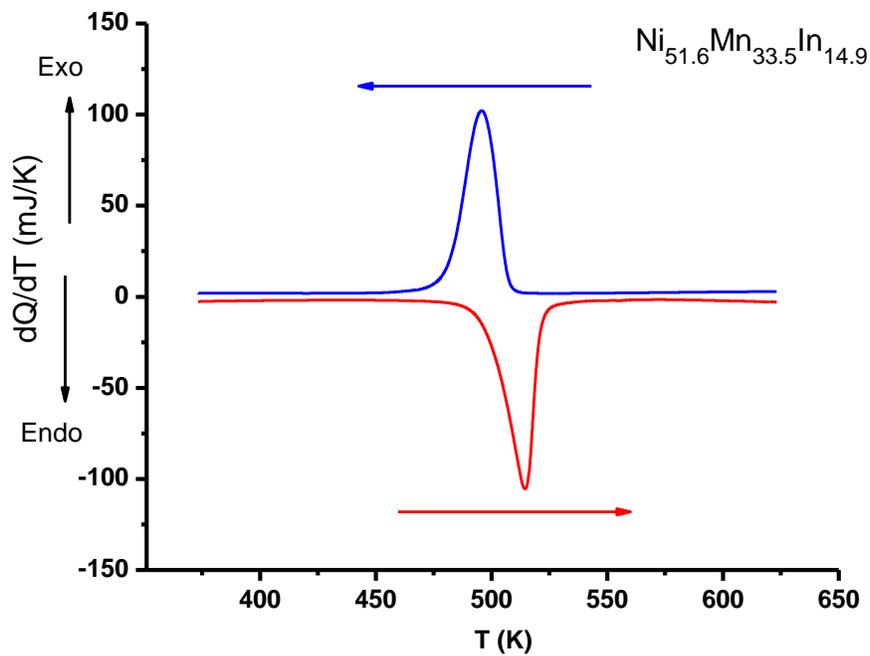


Figura 3.6: Termograma aleación  $\text{Ni}_{51.6}\text{Mn}_{33.5}\text{In}_{14.9}$ .

Las Figura 3.7 – 3.9 muestran la transformación en función de la temperatura para las aleaciones  $\text{Ni}_{48.6}\text{Mn}_{31.0}\text{In}_{20.4}$ ,  $\text{Ni}_{51.1}\text{Mn}_{31.7}\text{In}_{17.2}$  y  $\text{Ni}_{51.6}\text{Mn}_{33.5}\text{In}_{14.9}$ .

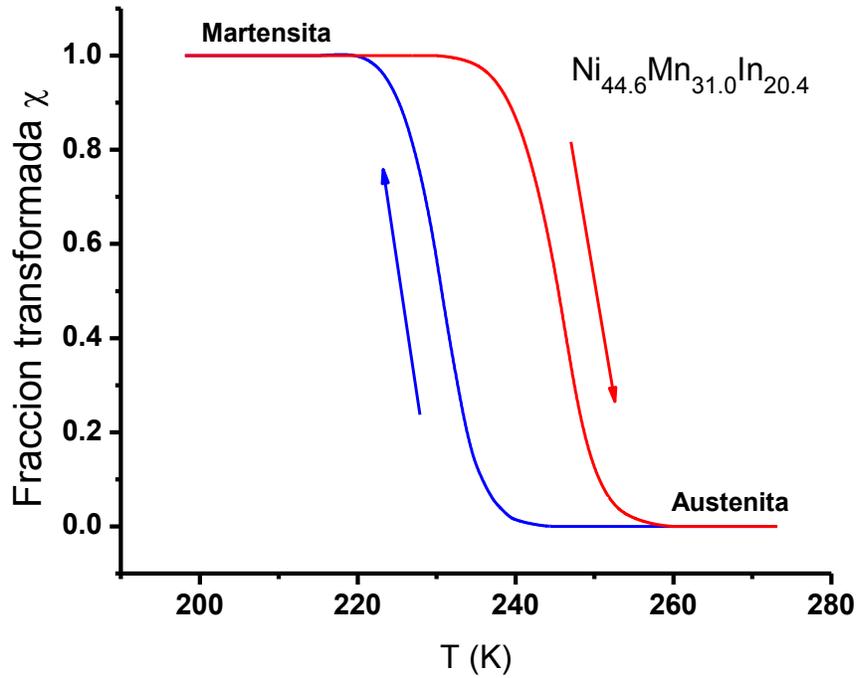


Figura 3.7: Transformación Vs Temperatura para la aleación  $\text{Ni}_{48.6}\text{Mn}_{31.0}\text{In}_{20.4}$ .

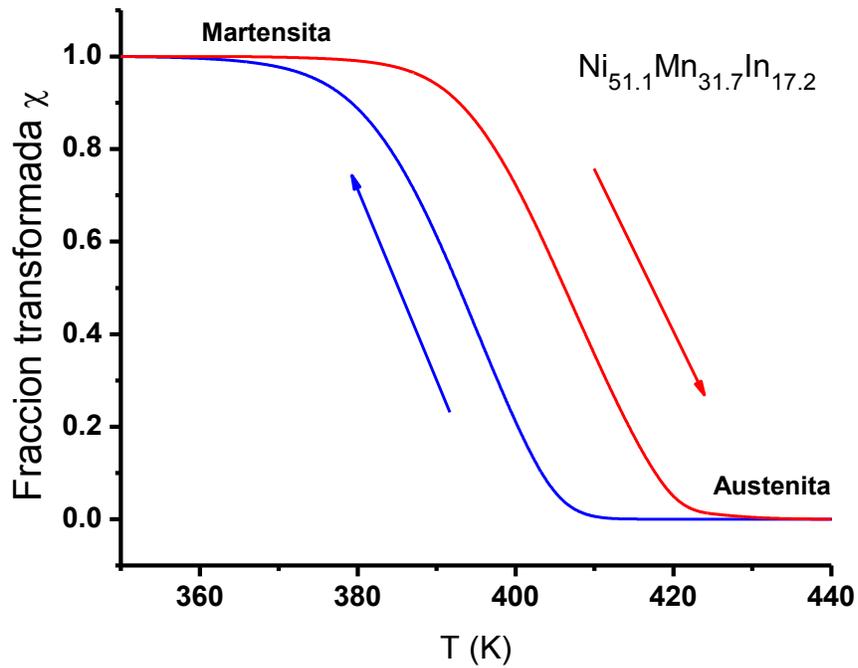


Figura 3.8: Transformación Vs Temperatura para la aleación  $\text{Ni}_{51.1}\text{Mn}_{31.7}\text{In}_{17.2}$ .

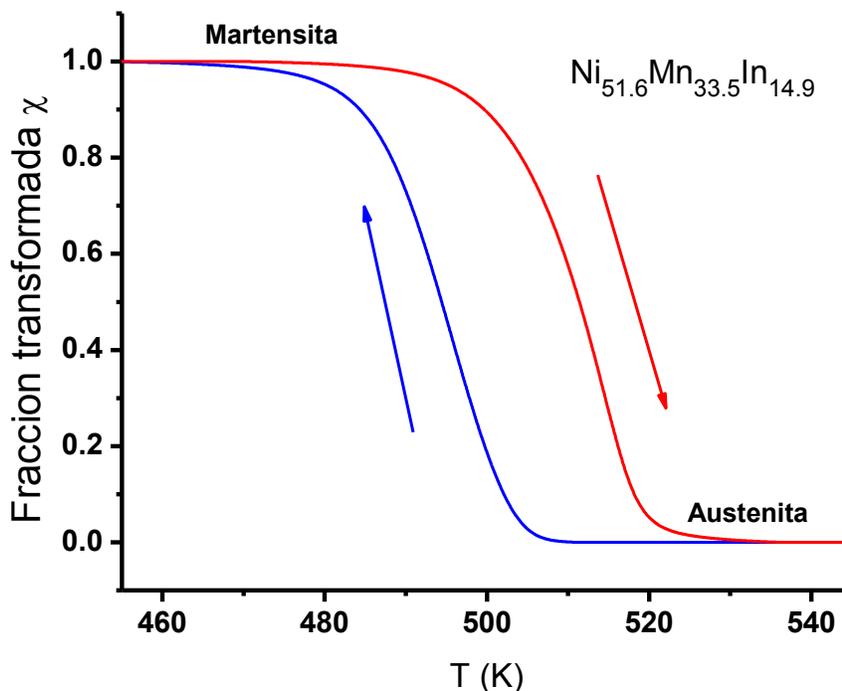


Figura 3.9: Transformación Vs Temperatura para la aleación  $Ni_{51.6}Mn_{33.5}In_{14.9}$ .

### 3.2.2 Análisis térmico de $Ni_{47.7}Mn_{31.2}Ga_{21.1}$ .

La aleación  $Ni_{47.7}Mn_{31.2}Ga_{21.1}$  presenta además de la transformación austenita-martensita, una transformación intermartensítica durante el enfriamiento, esto significa un cambio en la modulación de la estructura martensítica. Las temperaturas de transformación de la aleación  $Ni_{47.7}Mn_{31.2}Ga_{21.1}$  se reportan en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8. Temperaturas de transformación para la aleación  $Ni_{47.7}Mn_{31.2}Ga_{21.1}$ .

Composición	Temperaturas de transformación (K)								
	M <sub>1S</sub>	M <sub>1F</sub>	A <sub>1S</sub>	A <sub>1F</sub>	M <sub>2S</sub>	M <sub>2F</sub>	A <sub>2S</sub>	A <sub>2F</sub>	T <sub>C</sub> (K)
$Ni_{47.7}Mn_{31.2}Ga_{21.1}$	302	294	303	307	287	276	305	309	368

Nomenclatura:

- M<sub>1S</sub> y M<sub>1F</sub>: Temperaturas de inicio y fin de la transformación martensítica.
- M<sub>2S</sub> y M<sub>2F</sub>: Temperaturas de inicio y fin de la transformación intermartensítica.
- A<sub>S</sub> y A<sub>F</sub>: Temperaturas de inicio y fin de la transformación austenítica.
- A<sub>2S</sub> y A<sub>2F</sub>: Temperaturas de inicio y fin de la transformación austenítica incluyendo la transformación intermartensítica.
- T<sub>C</sub>: Temperatura de Curie.

Con el tratamiento de datos de DSC se obtuvieron las energías asociadas a las transformaciones martensítica e intermartensítica para esta aleación. Los valores se reportan en la Tabla 3.9.

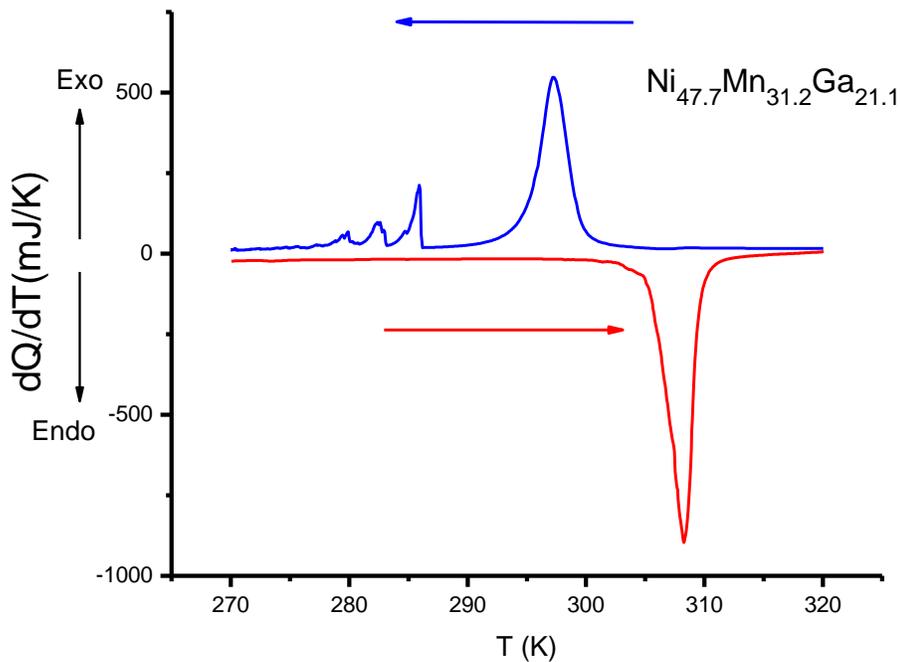
*Tabla 3.9. Valores de entalpía y entropía para la aleación de referencia Ni<sub>47.7</sub>Mn<sub>31.2</sub>Ga<sub>21.1</sub>.*

Composición	$\Delta H$ (kJ/kg)			$\Delta S$ (J/kgK)		
	1ra Mar	2da Mar	Aust	1ra Mar	2da Mar	Aust
Ni <sub>47.7</sub> Mn <sub>31.2</sub> Ga <sub>21.1</sub>	5.1	1.5	6.5	17.3	5.4	21.1

Nomenclatura:

- 1ra Mar: Asociado a la transformación martensítica.
- 2da Mar: Asociado a la transformación intermartensítica.
- Aust: Asociado a la transformación de austenítica incluida la transformación intermartensítica.

En la Figura 3.10 se presenta el termograma para la aleación Ni<sub>47.7</sub>Mn<sub>31.2</sub>Ga<sub>21.1</sub> de referencia, donde se puede observar tanto la transformación martensítica como la intermartensítica durante el enfriamiento. Durante el calentamiento este cambio no puede observarse por la posibilidad de que al término de la transición comience la siguiente inmediatamente.

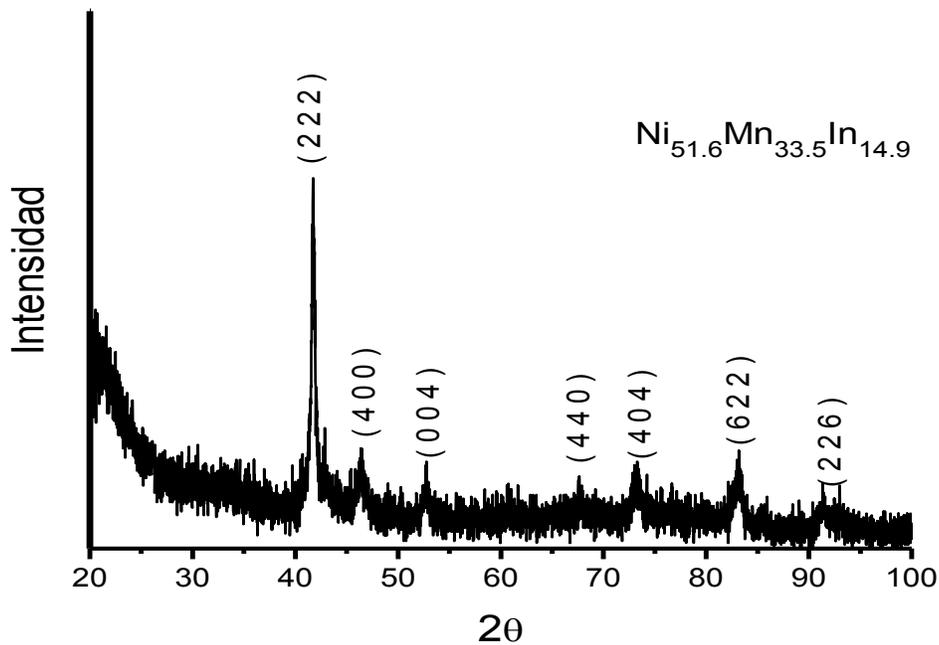


*Figura 3.10: Termograma de la aleación Ni<sub>47.7</sub>Mn<sub>31.2</sub>Ga<sub>21.1</sub>.*

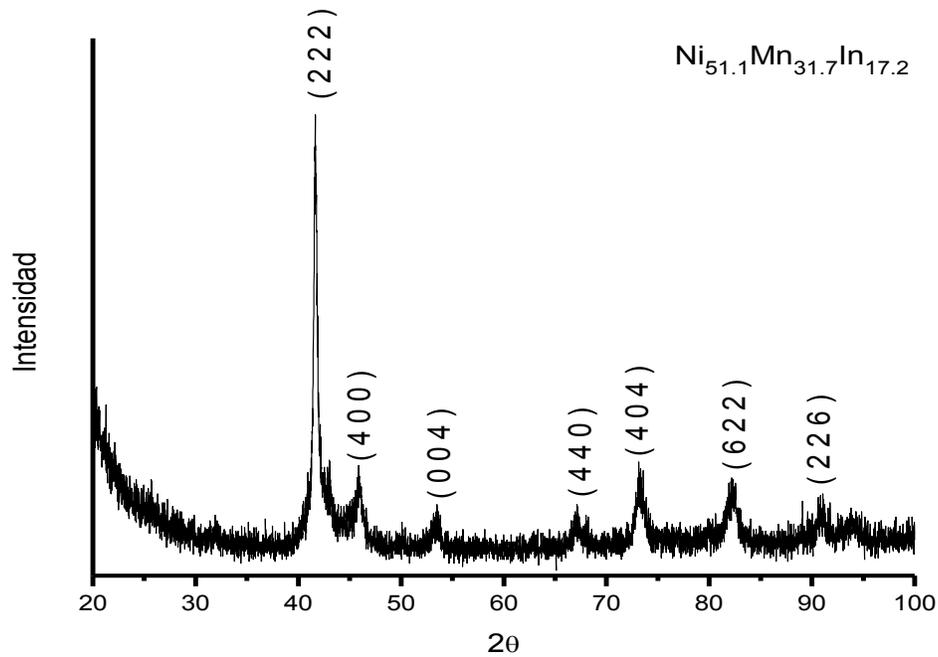
### 3.3 Caracterización estructural

#### 3.3.1 Difracción de Rayos X de Ni-Mn-In

Para la caracterización estructural se hizo uso de la difracción de rayos X. La identificación de picos en las aleaciones  $\text{Ni}_{51.6}\text{Mn}_{33.5}\text{In}_{14.9}$  y  $\text{Ni}_{51.1}\text{Mn}_{31.7}\text{In}_{17.2}$  fue realizada por simulación de la estructura en software Carine, el cual no hace refinamiento de Rietveld, de manera que sólo se presentan los difractogramas originales indexados en las figuras 3.11 y 3.12 respectivamente. Estos picos coinciden con los encontrados para la estructura no modulada  $L1_0$ , esta misma estructura se encuentra reportada para este sistema en composiciones similares [37].

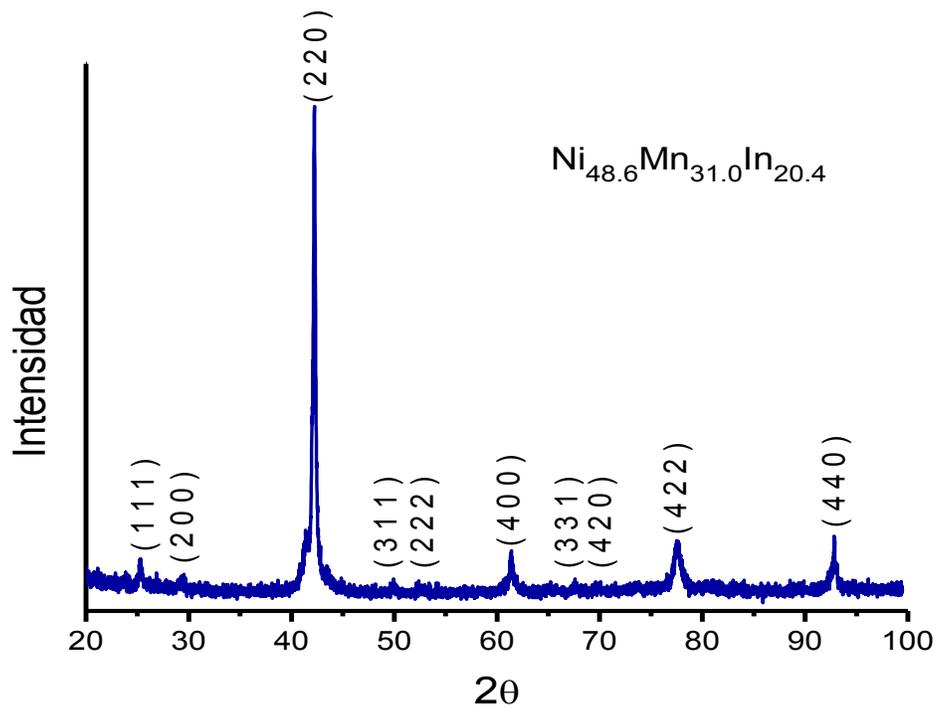


*Figura 3.11: Difractograma de la aleación  $\text{Ni}_{51.6}\text{Mn}_{33.5}\text{In}_{14.9}$ .*



*Figura 3.12: Difractograma de la aleación  $Ni_{51.1}Mn_{31.7}In_{17.2}$ .*

Los difractogramas y refinamientos Rietveld de las estructuras cúbicas obtenidos para aleaciones  $Ni_{48.6}Mn_{31.0}In_{20.4}$ ,  $Ni_{50.3}Mn_{26.7}In_{23.0}$  y  $Ni_{48.0}Mn_{30.8}In_{21.2}$ , se presentan de la Figura 3.13 a la Figura 3.18.



*Figura 3.13: Difractograma de la aleación  $Ni_{48.6}Mn_{31.0}In_{20.4}$ .*

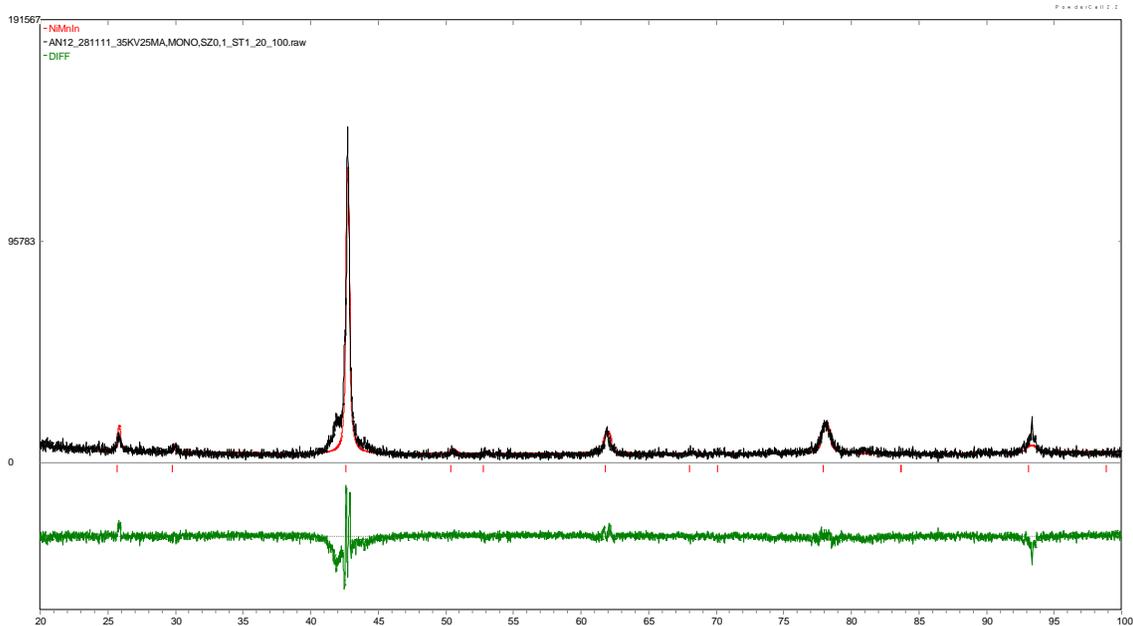


Figura 3.14: Diferencia en el refinamiento de Rietveld de la aleación  $Ni_{48.6}Mn_{31.0}In_{20.4}$ .

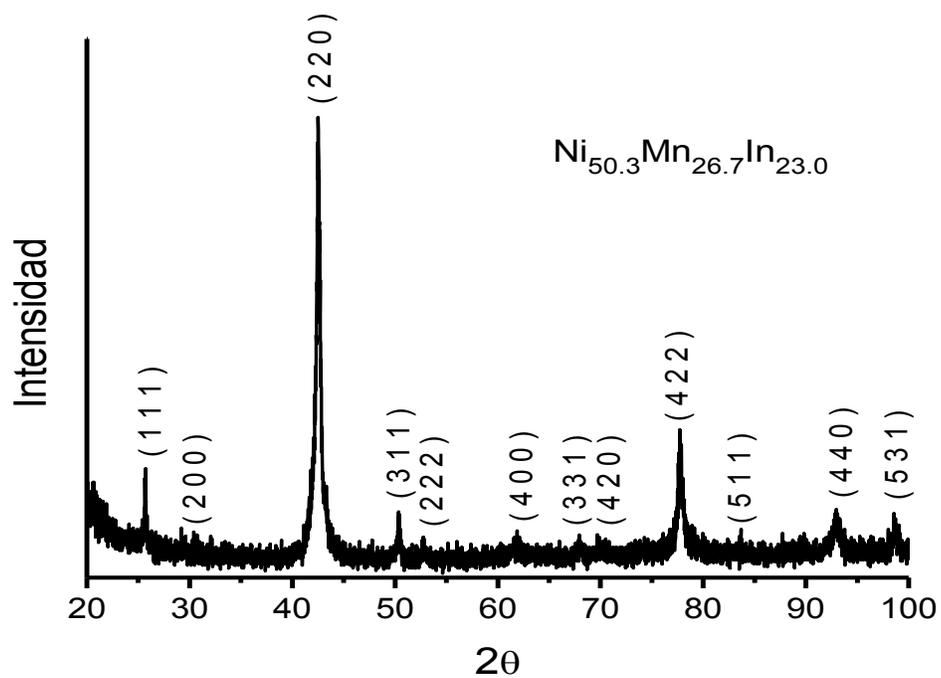


Figura 3.15: Difractograma de la aleación  $Ni_{50.3}Mn_{26.7}In_{23.0}$ .

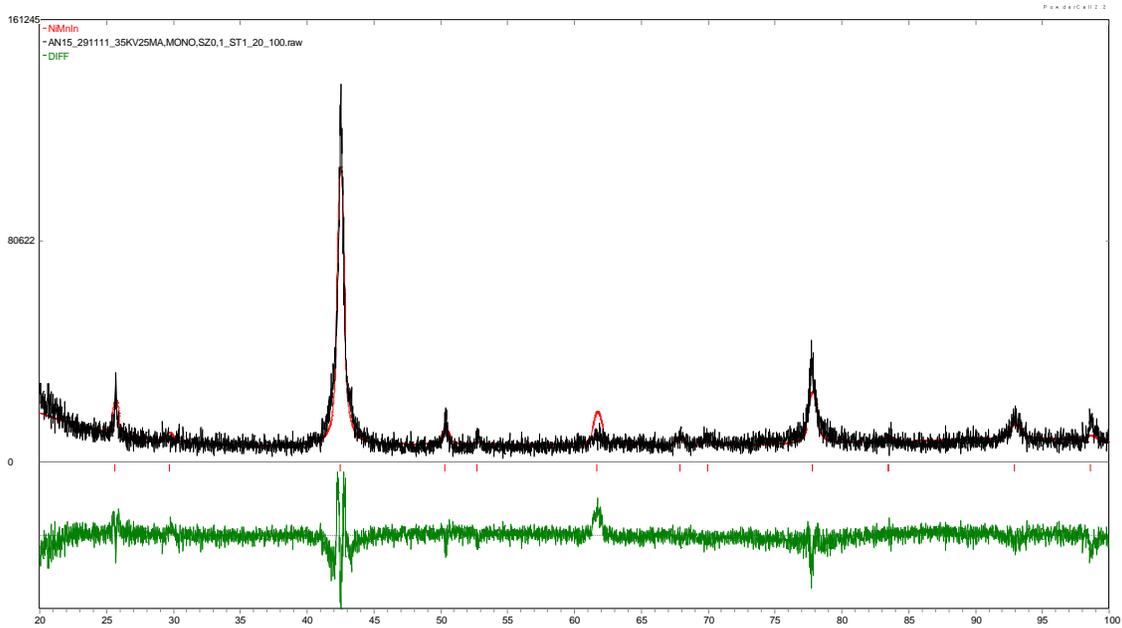


Figura 3.16: Diferencia en el refinamiento de Rietveld de la aleación  $Ni_{50.3}Mn_{26.7}In_{23.0}$ .

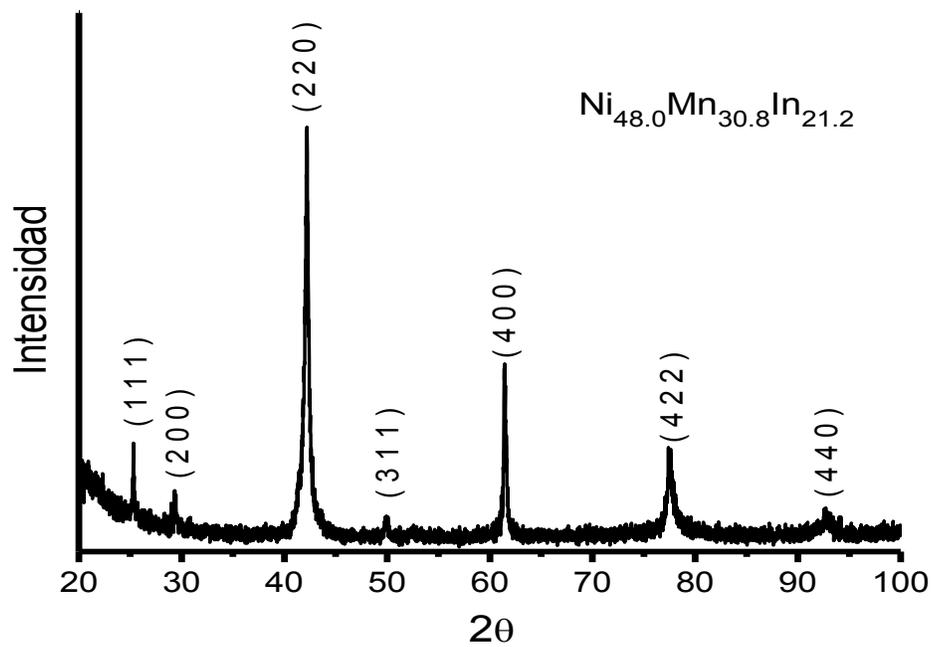


Figura 3.17: Difractograma de la aleación  $Ni_{48.0}Mn_{30.8}In_{21.2}$ .

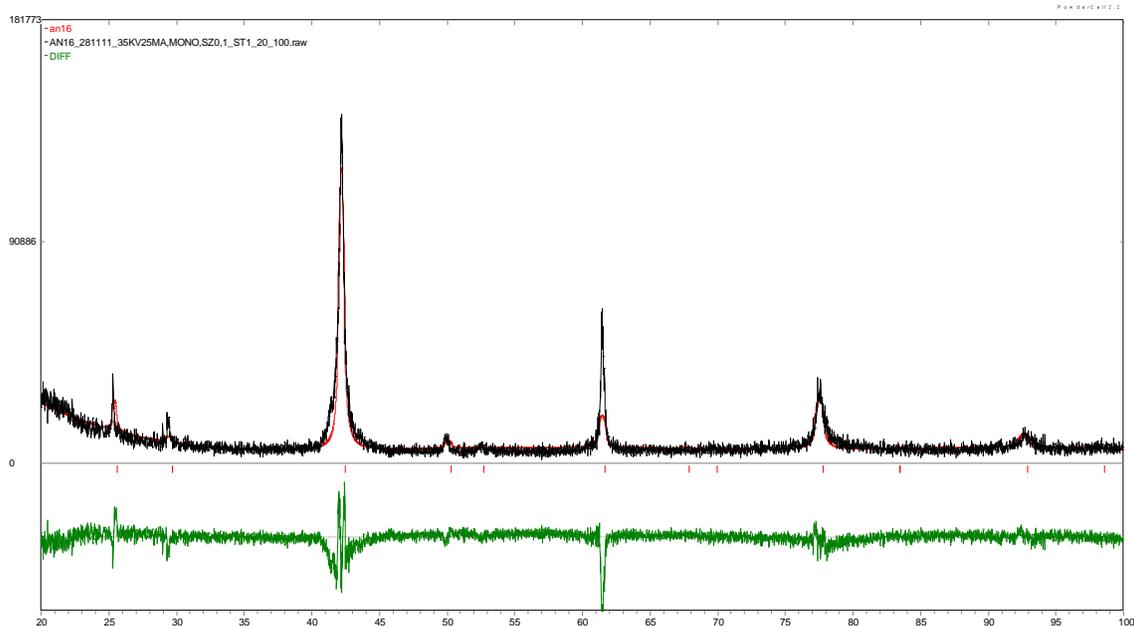


Figura 3.18: Diferencia en el refinamiento de Rietveld de la aleación  $Ni_{48.0}Mn_{30.8}In_{21.2}$ .

Todos los refinamientos de Rietveld se hicieron variando el factor de ocupación para que la composición con la que se hizo la simulación fuera la misma que la obtenida por EDS. La Tabla 3.10 y Tabla 3.11 resumen los valores obtenidos para las estructuras cúbica  $L2_1$  y martensítica  $L1_0$ . La Figura 3.19 muestra los modelos propuestos.

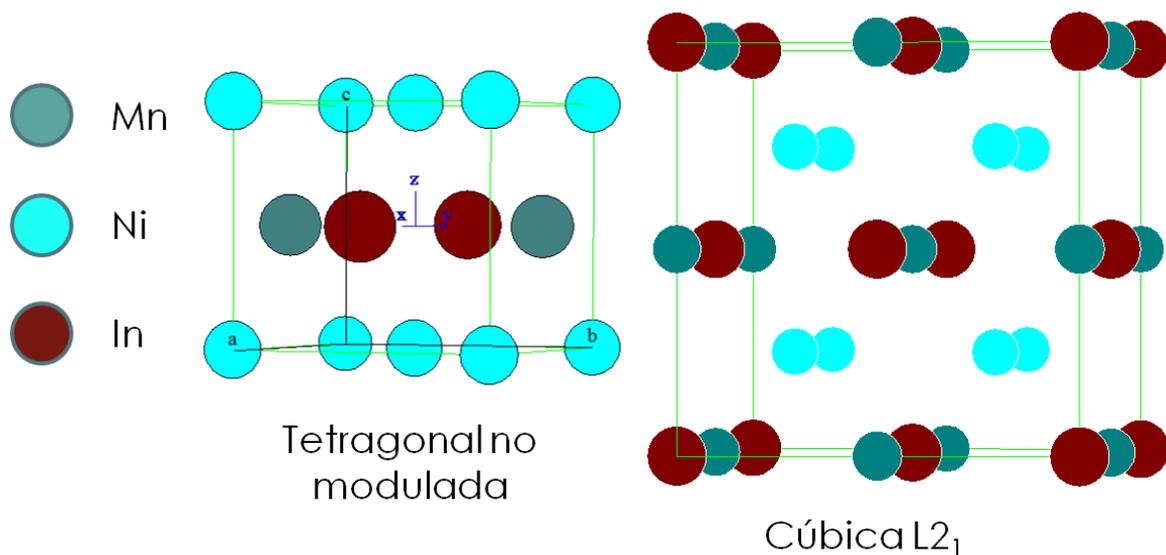


Figura 3.19: Estructuras cristalinas propuestas para las aleaciones de estudio.

*Tabla 3.10. Valores de los parámetros de red obtenidos para las estructuras cúbicas.*

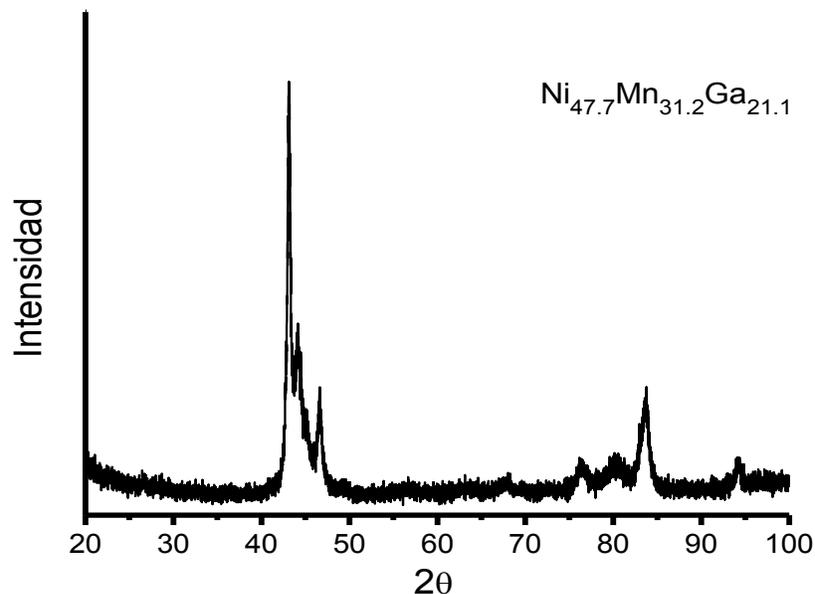
Aleación	a (Å)
Ni <sub>48.6</sub> Mn <sub>31.0</sub> In <sub>20.4</sub>	6.00
Ni <sub>50.3</sub> Mn <sub>26.7</sub> In <sub>23.0</sub>	6.02
Ni <sub>48.0</sub> Mn <sub>30.8</sub> In <sub>21.2</sub>	6.01

*Tabla 3.11. Valores de los parámetros de red obtenidos para las estructuras martensíticas.*

L10	a (Å)	c (Å)	c/a
Ni <sub>51.6</sub> Mn <sub>33.5</sub> In <sub>14.9</sub>	7.81	6.92	0.89
Ni <sub>51.1</sub> Mn <sub>31.7</sub> In <sub>17.2</sub>	7.86	6.92	0.88

### 3.3.2 Difracción de Rayos X de NiMnGa

Se determinó que la estructura de la aleación Ni<sub>47.7</sub>Mn<sub>31.2</sub>Ga<sub>21.1</sub> es modulada 7M de acuerdo a los datos que existen en la literatura [67], el difractograma se muestra en la Figura 3.20. La figura 3.21 presenta un difractograma obtenido por Jiang *et al* [67] para una composición similar.



*Figura 3.20: Difractograma de la aleación Ni<sub>47.7</sub>Mn<sub>31.2</sub>Ga<sub>21.1</sub>*

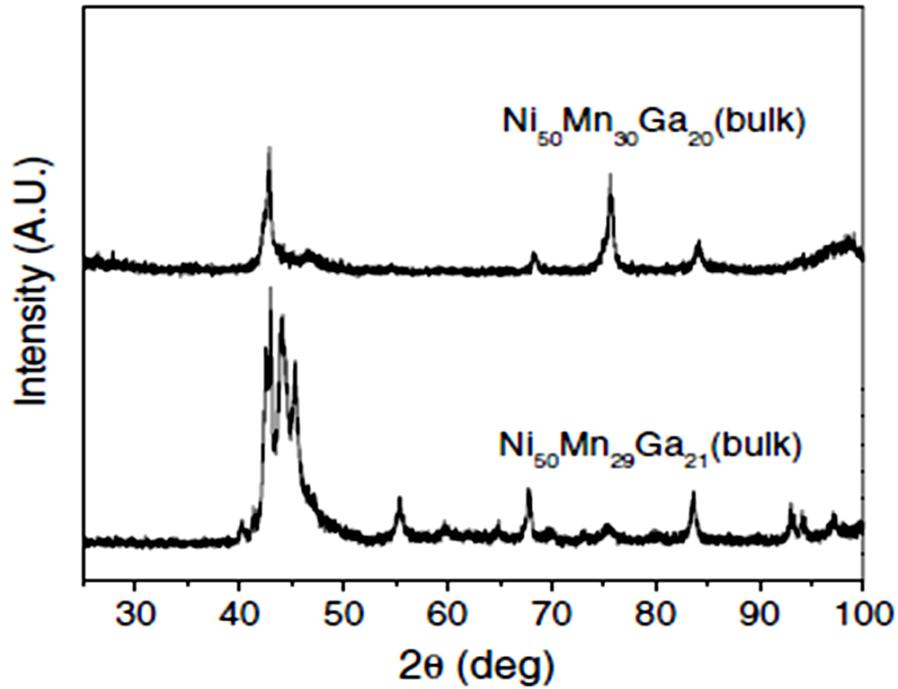


Figura 3.21: Difractograma de la aleación  $N_{50}Mn_{30}Ga_{20}$  por Jiang.

### 3.4 Estudio del efecto elastocalórico.

Para el estudio del efecto elastocalórico se dispuso de un intercambiador de calor acoplado a un baño de enfriamiento capaz de operar en un intervalo de temperatura de 253 K a 393 K.

El efecto elastocalórico depende de la deformación unitaria por el cambio de temperatura al aplicar un esfuerzo. Se calcula según la expresión:

$$\Delta S(T, F) = \frac{1}{\rho} \int_F \left( \frac{\partial l}{\partial T} \right)_F dF$$

Otra cantidad importante es la capacidad refrigerativa relativa, la cual se define como la energía que se puede intercambiar entre el sistema y alrededores por unidad de masa en el intervalo de transformación.

$$RCP = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S(T, F) dT$$

### 3.4.1 Estudio del efecto elastocalórico $\text{Ni}_{48.6}\text{Mn}_{31.0}\text{In}_{20.4}$

Debido a que la aleación  $\text{Ni}_{48.6}\text{Mn}_{31.0}\text{In}_{20.4}$  presenta temperaturas de transición martensítica por debajo de la temperatura del intercambiador ( $M_f = 224$  K), se utilizó nitrógeno líquido para tener una temperatura por debajo de la temperatura de transición  $M_f$ , para asegurar tener la fase martensítica. Para esta composición no se ha reportado la existencia de fase martensítica. La aleación se enfrió hasta 195 K para estabilizar la fase martensítica. Dado que el enfriamiento no se pudo hacer de forma controlada el estudio de efecto elastocalórico se realizó únicamente en calentamiento.

La relación entre temperatura de inicio y fin de la transformación austenítica con el esfuerzo para la aleación  $\text{Ni}_{48.6}\text{Mn}_{31.0}\text{In}_{20.4}$ , se muestran en la Figura 3.22. La Figura 3.23 muestra la fracción transformada en función de la temperatura para diferentes esfuerzos.

En la Figura 3.22 se observa que al aplicar un esfuerzo en compresión mayor a 30 MPa se presenta un corrimiento en la temperatura de inicio de la transformación austenítica. La Figura 3.23 muestra que aplicar esfuerzo estabiliza la fase martensítica en el intervalo comprendido por la transición martensítica.

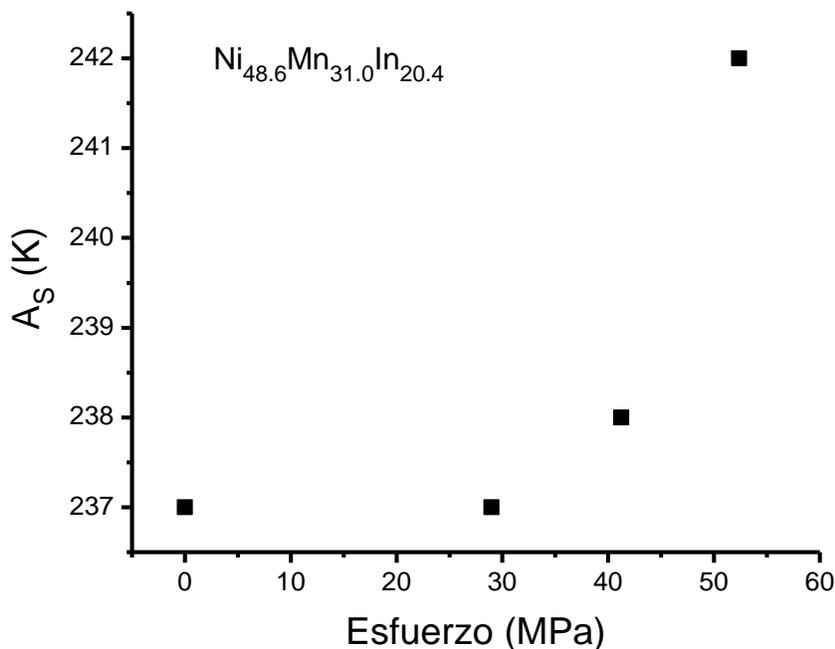
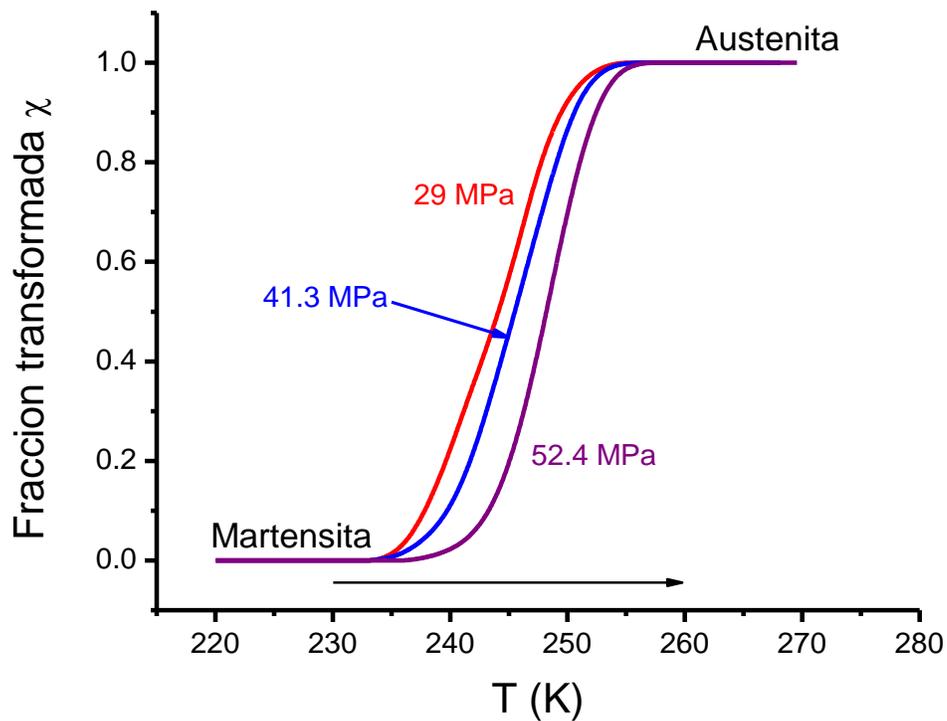
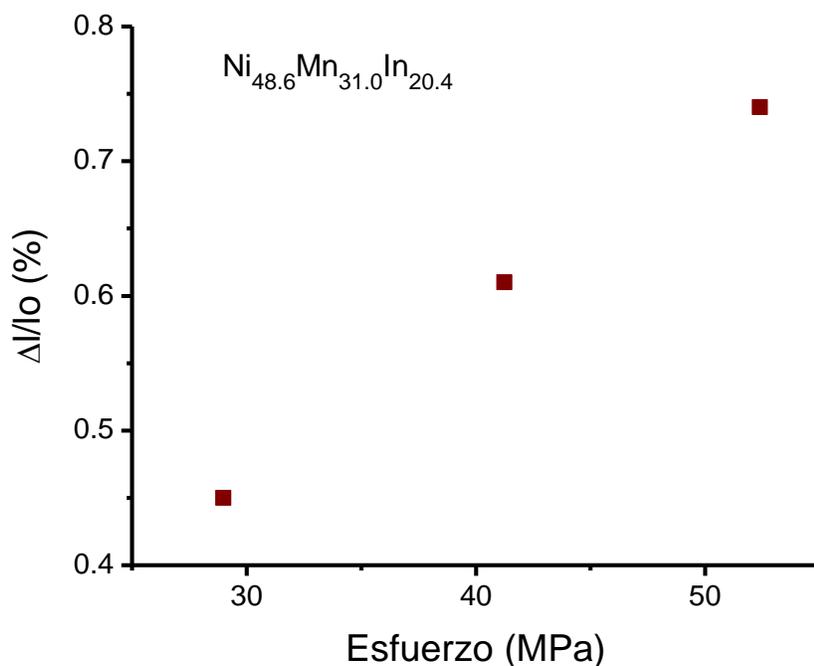


Figura 3.22: Temperatura de inicio de austenita en función del esfuerzo aplicado



*Figura 3.23: Transformación martensita a austenita función de la temperatura para diferente esfuerzo aplicado.*

La Figura 3.24 presenta la deformación que sufre la aleación  $\text{Ni}_{48.6}\text{Mn}_{31.0}\text{In}_{20.4}$  durante la transformación austenítica con la aplicación esfuerzo en compresión. Se puede observar que la deformación máxima encontrada por la aleación corresponde a un valor de 0.74% para un esfuerzo en compresión de 52.4 MPa. La figura muestra una tendencia lineal en la relación deformación esfuerzo. Esta relación indica la posibilidad de aplicar cargas mayores con lo que se puede esperar que la deformación tienda a incrementar, debido a que el esfuerzo no es suficiente para autoacomodar las variantes de martensita a modo de tener la deformación máxima debido al cambio estructural.



*Figura 3.24: Deformación durante la transformación austenítica en función del esfuerzo aplicado.*

Los valores correspondientes a las temperaturas de transformación y deformación con esfuerzo aplicado se reportan en la Tabla 3.12.

<b>Esfuerzo (MPa)</b>	<b>A<sub>S</sub> (K)</b>	<b>A<sub>F</sub> (K)</b>	<b>Δl/l<sub>0</sub> (%)</b>
29.0	237	251	0.45
41.3	238	252	0.61
52.4	242	254	0.74

La Figura 3.25 muestra los resultados de efecto elastocalórico para la aleación Ni<sub>48.6</sub>Mn<sub>31.0</sub>In<sub>20.4</sub> en función de la temperatura para los diferentes valores de esfuerzo constante aplicado.

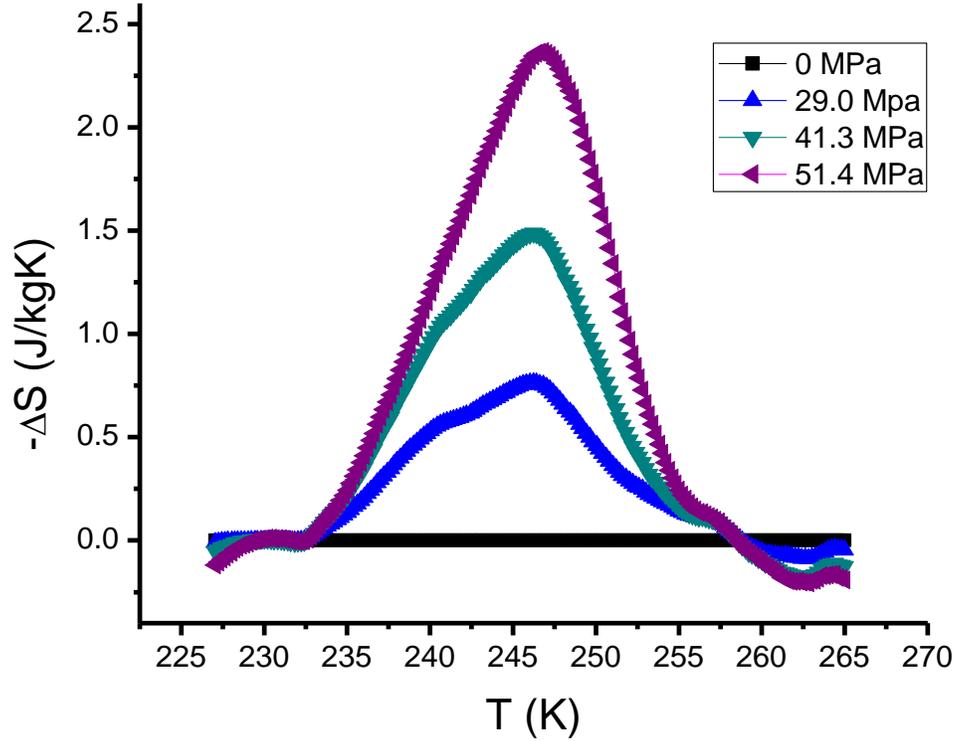


Figura 3.25: Efecto elastocalórico de la aleación  $Ni_{48.6}Mn_{31.0}In_{20.4}$ .

Los valores de entropía máxima se presentan en la Figura 3.26 y Tabla 3.13.

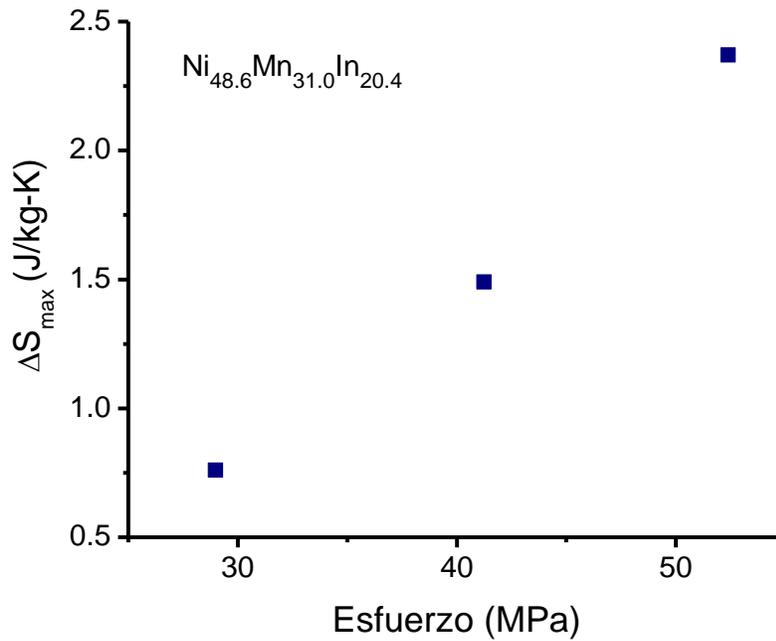
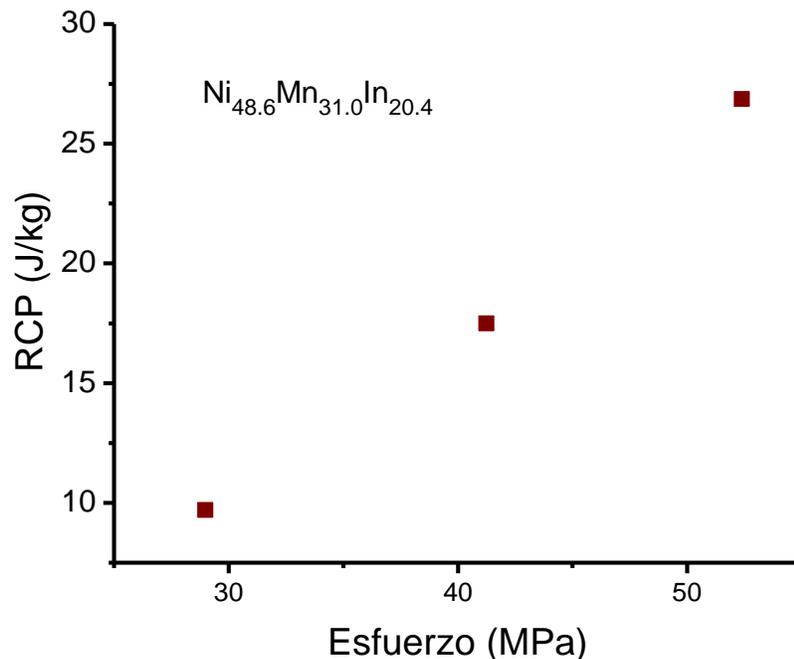


Figura 3.26: Valores de entropía máximos para el efecto elastocalórico de la aleación  $Ni_{48.6}Mn_{31.0}In_{20.4}$ .

<i>Tabla 3.13. Valores de entropía máxima del efecto elastocalórico para la aleación Ni<sub>48.6</sub>Mn<sub>31.0</sub>In<sub>20.4</sub>.</i>		
<b>Esfuerzo (MPa)</b>	<b><math>\Delta S_{\max}</math> (J/kg-K)</b>	<b>RCP (J/kg)</b>
29.0	0.8	9.7
41.3	1.5	17.5
52.4	2.4	26.9

La Figura 3.27 y Tabla 3.13 muestran la capacidad refrigerativa de la aleación Ni<sub>48.6</sub>Mn<sub>31.0</sub>In<sub>20.4</sub> tomando como criterio de cálculo el valor de la integral de entropía con respecto a la temperatura y esfuerzo. Se observa la proporcionalidad directa entre la capacidad refrigerativa y el esfuerzo aplicado.



*Figura 3.27: Capacidad refrigerativa para la aleación Ni<sub>48.6</sub>Mn<sub>31.0</sub>In<sub>20.4</sub>.*

### 3.4.2 Estudio del efecto elastocalórico para Ni<sub>47.7</sub>Mn<sub>31.2</sub>Ga<sub>21.1</sub>.

Dado que la aleación Ni<sub>47.7</sub>Mn<sub>31.2</sub>Ga<sub>21.1</sub> presenta la transformación martensítica e intermartensítica, el estudio elastocalórico de esta aleación fue más elaborado que el realizado en Ni<sub>48.6</sub>Mn<sub>31.0</sub>In<sub>20.4</sub>.

Los primeros resultados del estudio de efecto elastocalórico para la aleación Ni<sub>47.7</sub>Mn<sub>31.2</sub>Ga<sub>21.1</sub> son para el proceso de la transformación martensítica y austenítica. Se

realizó enfriamiento sin llegar a la temperatura de inicio de la fase intermartensítica detectada por calorimetría sin esfuerzo. La relación temperatura de inicio de transformación contra esfuerzo aplicado para la martensita y austenita se muestra en las Figura 3.28 y Figura 3.29 respectivamente.

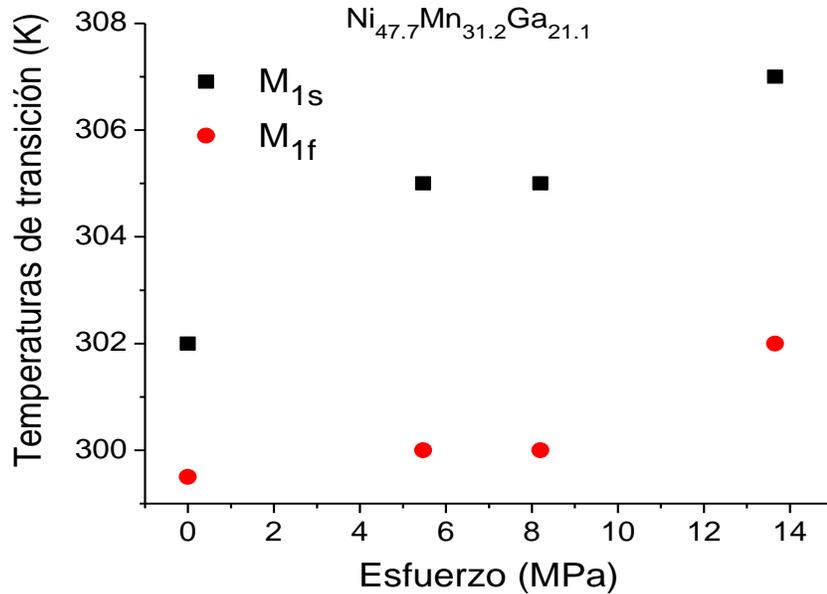


Figura 3.28: Temperatura de inicio de primera martensita en función del esfuerzo aplicado

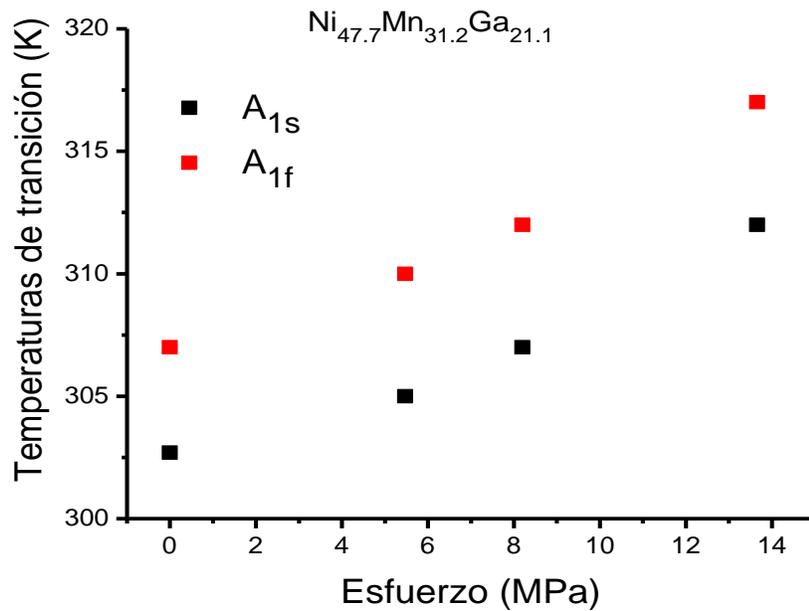


Figura 3.29: Temperatura de inicio de austenita primer ciclo en función del esfuerzo aplicado.

La Figura 3.30 y Figura 3.31 muestran la fracción transformada para la transición martensítica y austenítica respectivamente en función de la temperatura bajo diferentes esfuerzos aplicados.

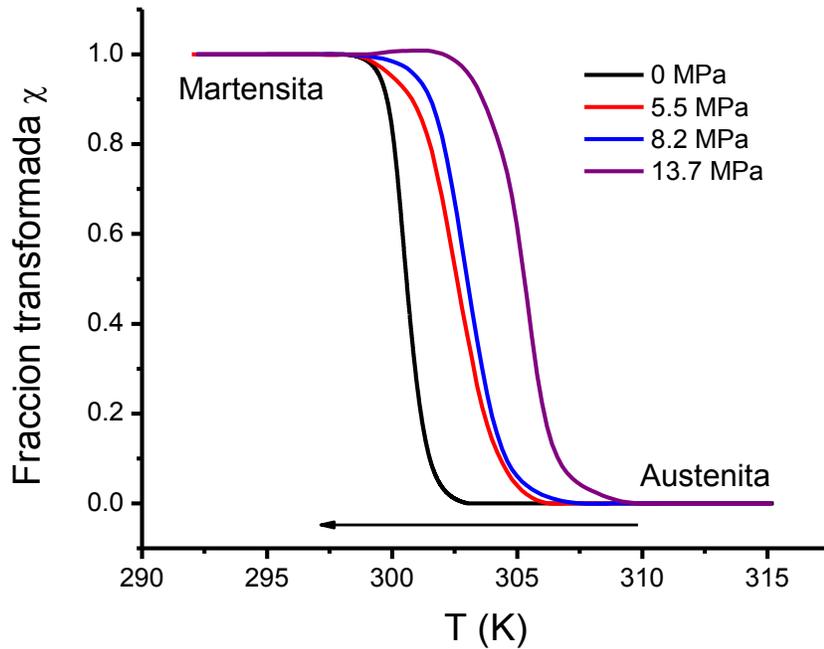


Figura 3.30: Transformación austenita primera martensita  $Ni_{47.7}Mn_{31.2}Ga_{21.1}$ .

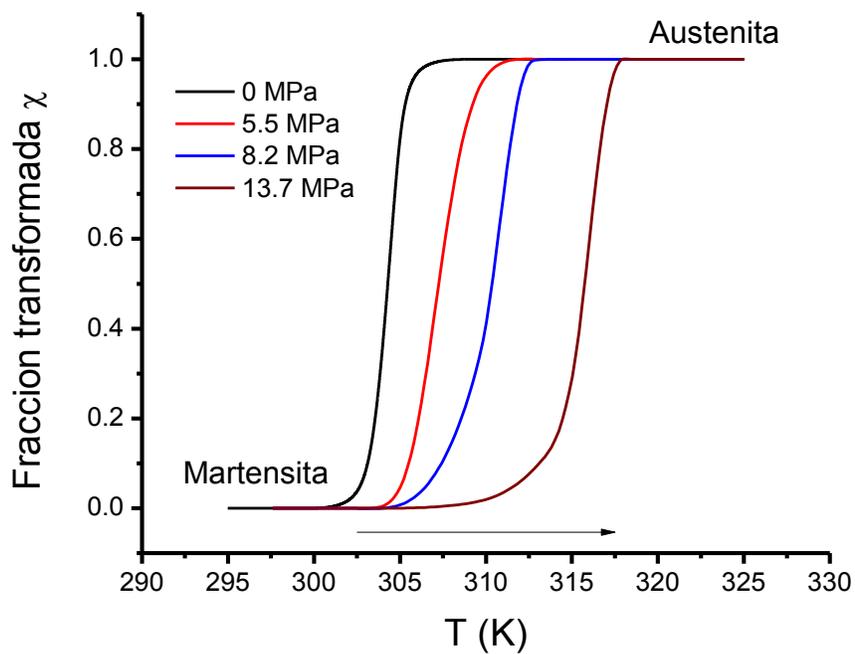
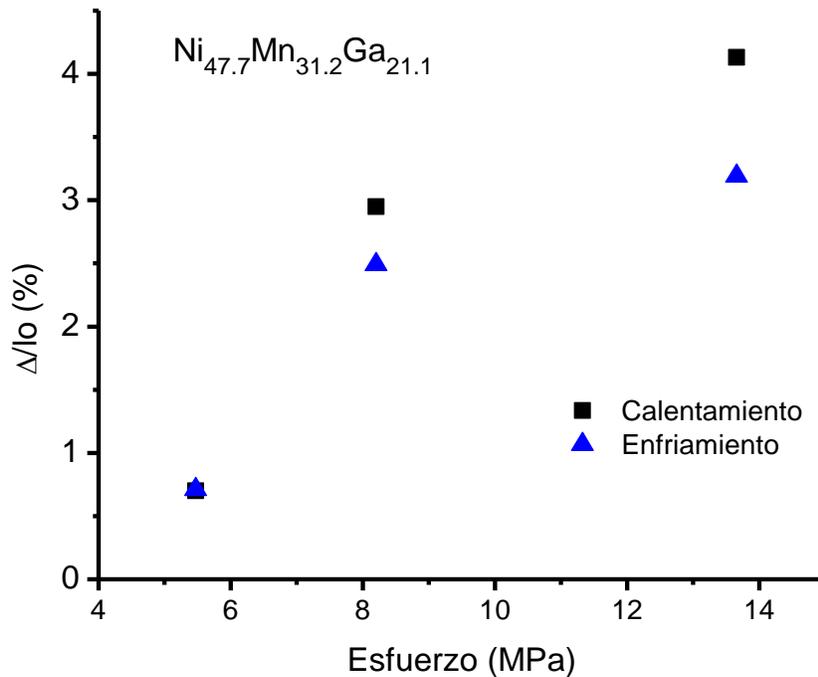


Figura 3.31: Transformación primera martensita a austenita  $Ni_{47.7}Mn_{31.2}Ga_{21.1}$ .

La aleación presenta un incremento en la estabilidad de la fase cuando se incrementa el esfuerzo aplicado.

La deformación exhibida por aleación  $Ni_{47.7}Mn_{31.2}Ga_{21.1}$  se presenta en la Figura 3.32. Se observa que la deformación máxima encontrada por la aleación corresponde a 3.19% para un esfuerzo en compresión de 13.7 MPa durante el ciclo de enfriamiento y 4.14% para el mismo esfuerzo aplicado durante el ciclo de calentamiento.



*Figura 3.32: Deformación de la aleación  $Ni_{47.7}Mn_{31.2}Ga_{21.1}$  en función del esfuerzo aplicado en calentamiento asociado a la primera martensita.*

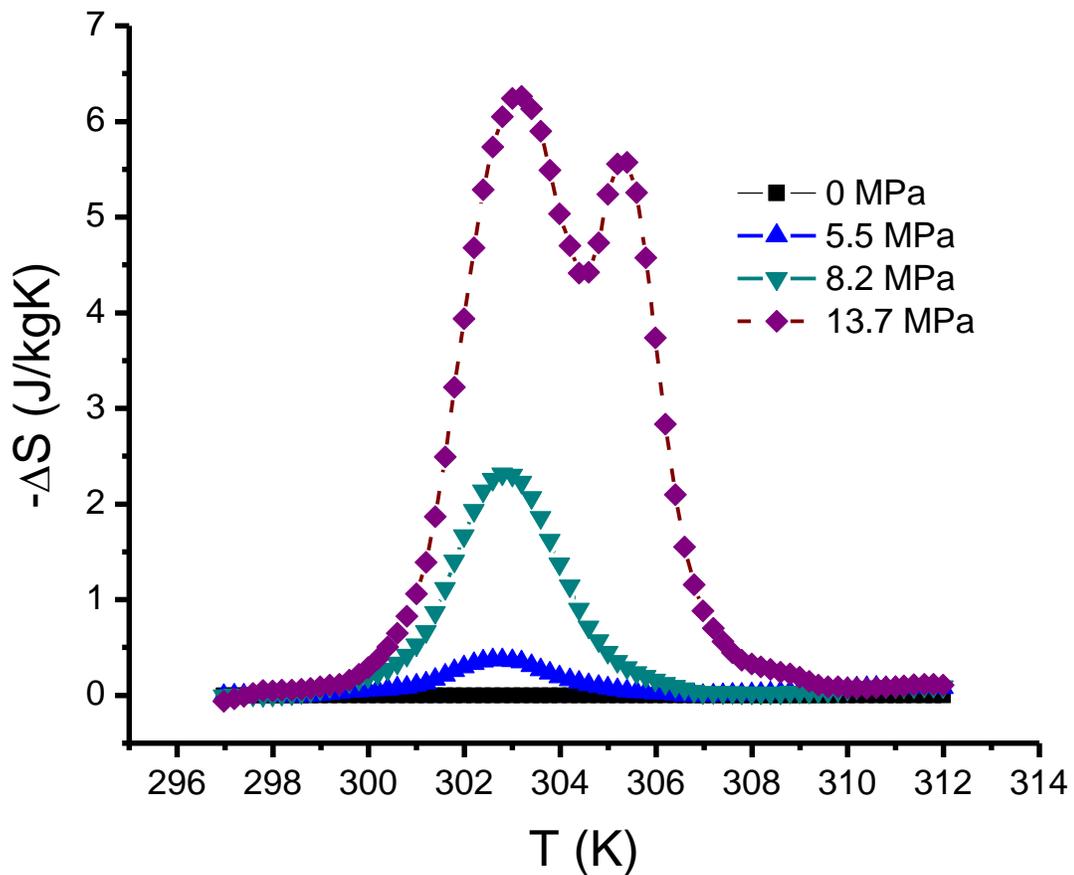
Los valores correspondientes a temperaturas de transformación y deformación con esfuerzo aplicado para el ciclo de enfriamiento y calentamiento de la primera martensita se reportan en la Tabla 3.14 y Tabla 3.15.

<b>Esfuerzo (Mpa)</b>	<b>M<sub>1S</sub> (K)</b>	<b>M<sub>1F</sub> (K)</b>	<b>Δl/l₀ (%)</b>
0	302	300	0
5.5	305	300	0.71
8.2	305	300	2.49
13.7	307	302	3.19

*Tabla 3.15. Temperaturas de transformación austenítica y deformación con esfuerzo aplicado para Ni<sub>47.7</sub>Mn<sub>31.2</sub>Ga<sub>21.1</sub>.*

Esfuerzo (Mpa)	A <sub>1S</sub> (K)	A <sub>1F</sub> (K)	$\Delta l/l_0$ (%)
0	305	309	0
5.5	305	310	0.70
8.2	307	312	2.95
13.7	312	317	4.13

El resultado del efecto elastocalórico se muestra en la Figura 3.33 para la transformación martensítica y Figura 3.34 para transformación austenítica.



*Figura 3.33: Efecto elastocalórico de la aleación Ni<sub>47.7</sub>Mn<sub>31.2</sub>Ga<sub>21.1</sub> para la transición martensítica.*

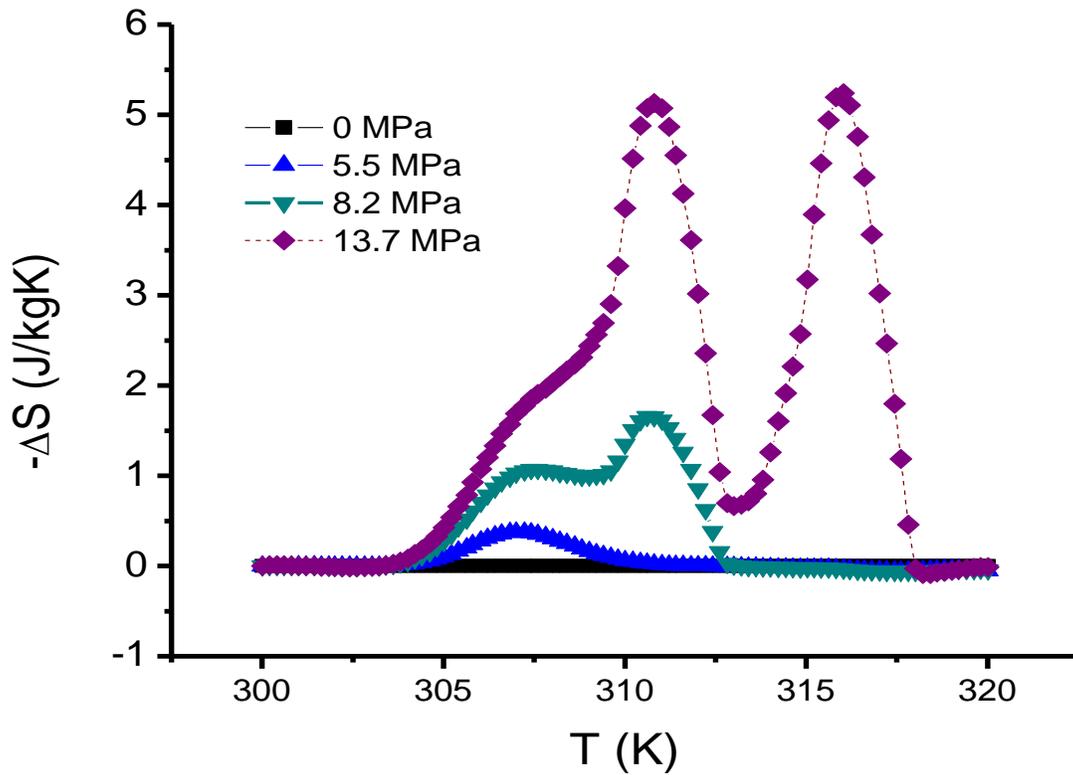


Figura 3.34.: Efecto elastocalórico de la aleación  $Ni_{47.7}Mn_{31.2}Ga_{21.1}$  para la transición austenítica.

Los valores de entropía máxima se presentan en la Figura 3.35 y Tabla 3.16.

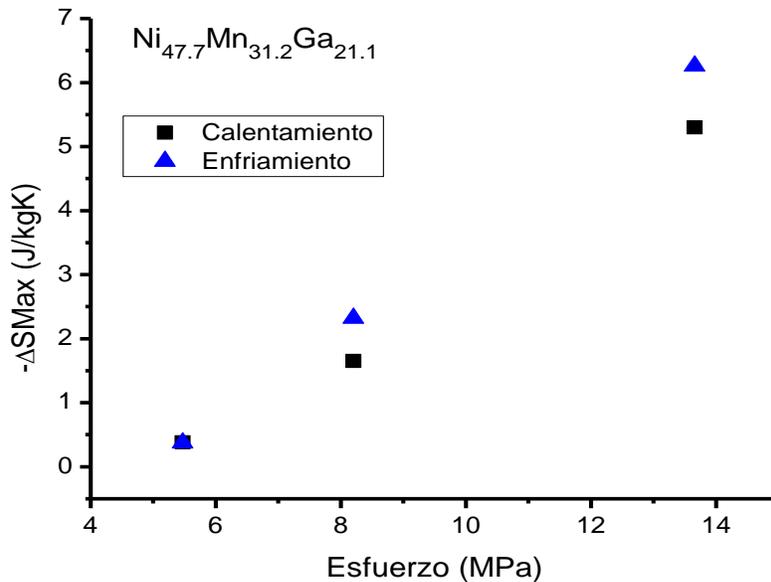
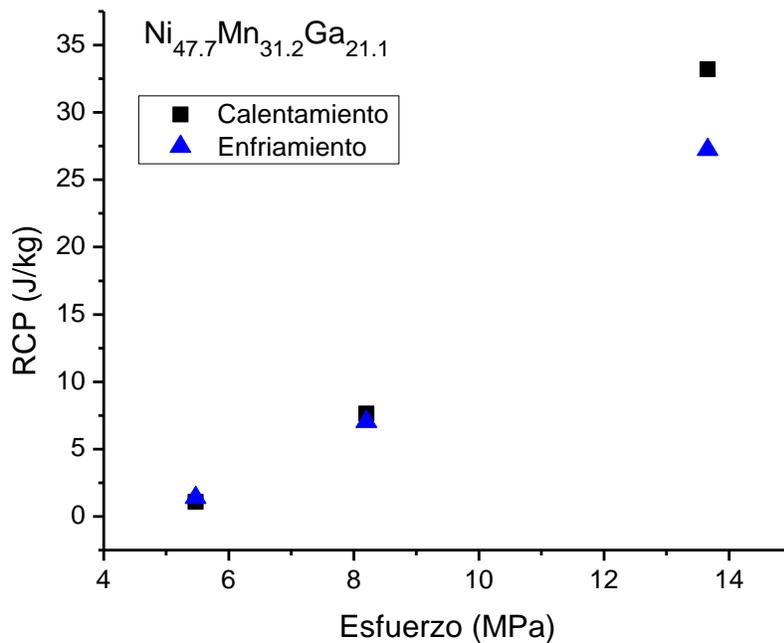


Figura 3.35: Valores de entropía máxima del efecto elastocalórico para la transición martensítica y austenítica de la aleación  $Ni_{47.7}Mn_{31.2}Ga_{21.1}$ .

<i>Tabla 3.16. Valores de entropía máxima del efecto elastocalórico para la transición martensítica y austenítica de la aleación Ni<sub>47.7</sub>Mn<sub>31.2</sub>Ga<sub>21.1</sub>.</i>		
<b>Esfuerzo (MPa)</b>	$\Delta S_{max}$ (J/kgK) Enfriamiento	$\Delta S_{Max}$ (J/kgK) Calentamiento
5.5	0.4	0.4
8.2	2.3	1.7
13.7	6.3	5.3

La Figura 3.36 y Tabla 3.17 muestran la capacidad refrigerativa de la aleación tomando como criterio de cálculo el valor de la integral de entropía con respecto a la temperatura y esfuerzo.



*Figura 3.36: Capacidad refrigerativa para la austenita y martensita de la aleación Ni<sub>47.7</sub>Mn<sub>31.2</sub>Ga<sub>21.1</sub>.*

<i>Tabla 3.17. Capacidad refrigerativa para austenita y martensita de Ni<sub>47.7</sub>Mn<sub>31.2</sub>Ga<sub>21.1</sub></i>		
<b>Esfuerzo MPa</b>	<b>RCP (J/kg) Enfriamiento</b>	<b>RCP (J/kg) Calentamiento</b>
0	0	0
5.5	1.4	1.1
8.2	7.0	7.6
13.7	27.2	33.2

El estudio del efecto elastocalórico para la transición completa (martensítica e intermartensítica) se realizó sólo en calentamiento ya que no se logró un enfriamiento controlado. Se llevó la aleación a 260 K para asegurar la estabilidad de la fase intermartensítica, la cual contiene una modulación martensítica diferente. Posteriormente se inició la experimentación calentando hasta 327 K. Debido a que durante el calentamiento solo se pudo observar un pico el cual contiene las transiciones, se tomara como  $A_s$  el inicio de la transición total hacia la austenita. La Figura 3.37 muestra el cambio en la temperatura  $A_s$  con el esfuerzo aplicado.

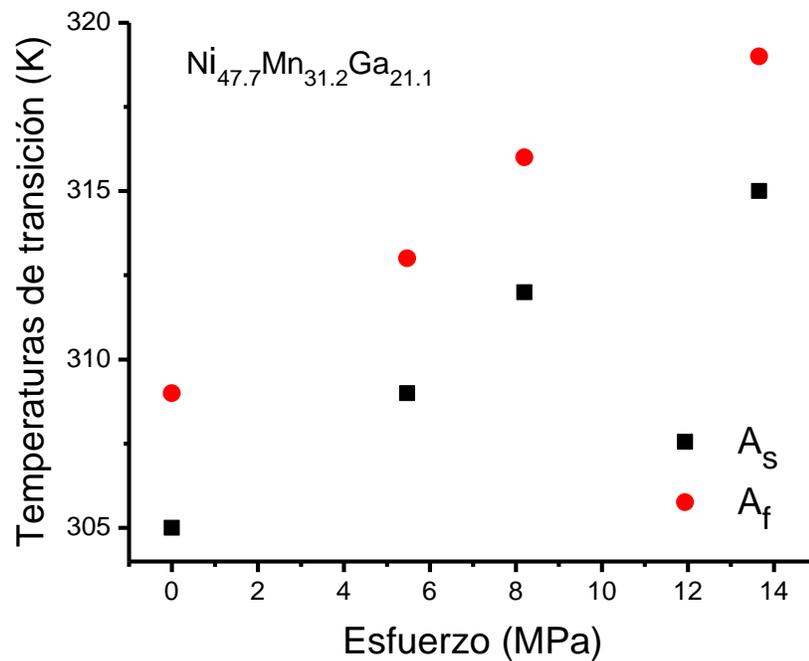


Figura 3.37: Inicio de transformación austenítica  $Ni_{47.7}Mn_{31.2}Ga_{21.1}$ .

Los valores correspondientes a temperaturas de transformación y deformación con esfuerzo aplicado se reportan en la Tabla 3.18.

Esfuerzo (MPa)	$A_s$ (K)	$A_f$ (K)	$\Delta l/l_0$ (%)
0	305	309	0
5.5	309	313	1.65
8.2	312	316	4.33
13.7	315	319	4.69

La Figura 3.38 muestra la fracción transformada hacia la transición austenítica total en función de la temperatura bajo diferentes esfuerzos aplicados. En la Figura 3.39 se presenta la deformación que presentó la aleación para cada valor de esfuerzo aplicado.

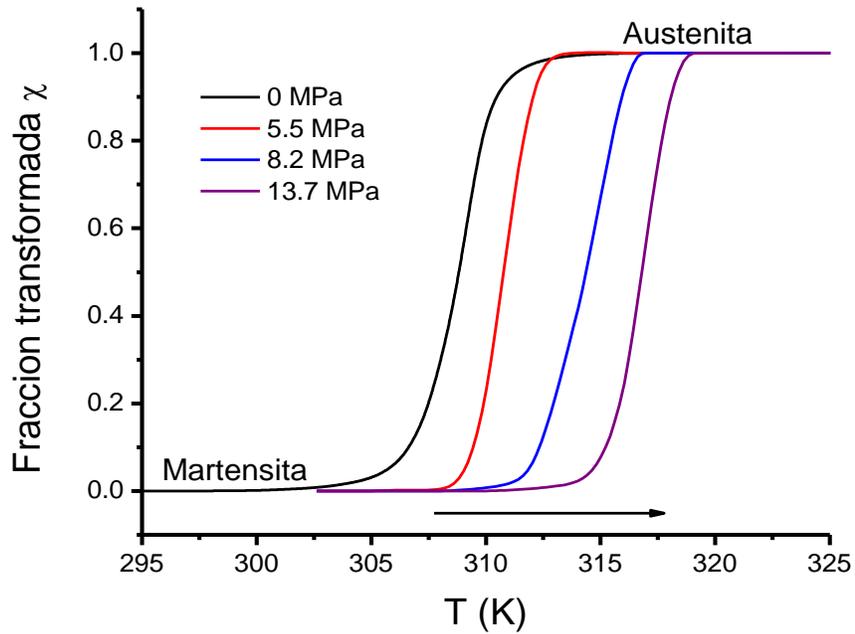


Figura 3.38: Transición Intermartensítica-austenítica  $Ni_{47.7}Mn_{31.2}Ga_{21.1}$

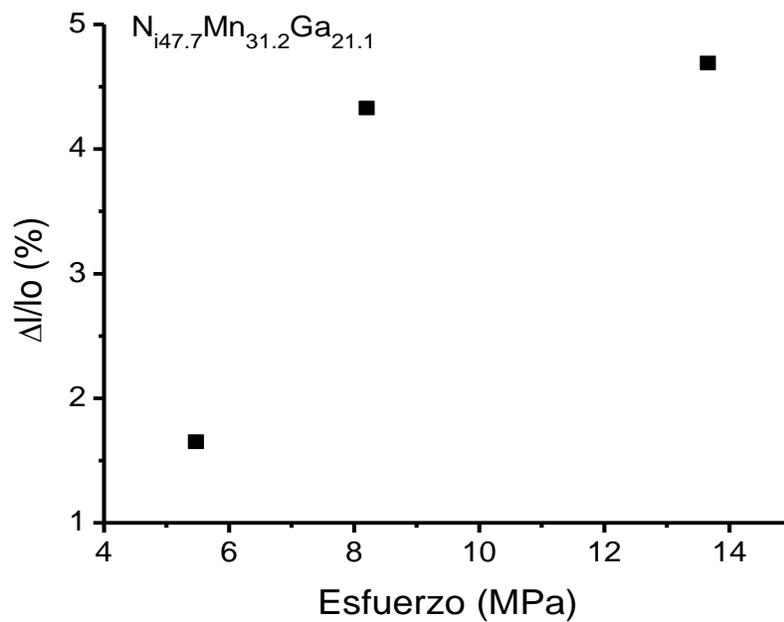


Figura 3.39: Deformación de la aleación  $Ni_{47.7}Mn_{31.2}Ga_{21.1}$  en función del esfuerzo aplicado

El resultado del efecto elastocalórico se muestra en la Figura 3.40 para transformación austenítica.

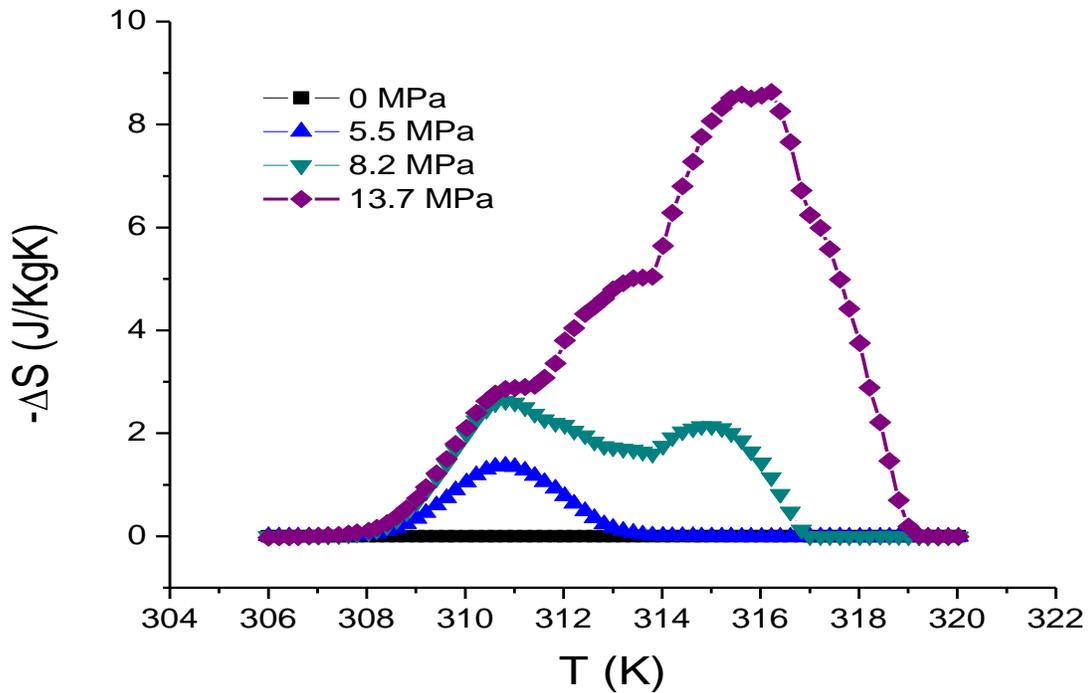


Figura 3.40: Efecto elastocalórico de la aleación  $Ni_{47.7}Mn_{31.2}Ga_{21.1}$  para la transformación intermartensítica-austenítica.

Los valores de entropía máxima y capacidad refrigerativa para la transformación intermartensítica-austenítica se presentan en la Figura 3.41 y Tabla 3.19

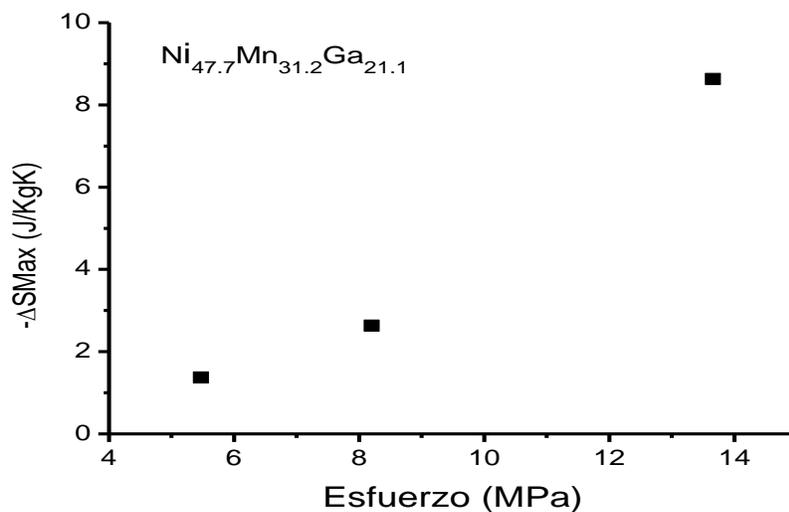
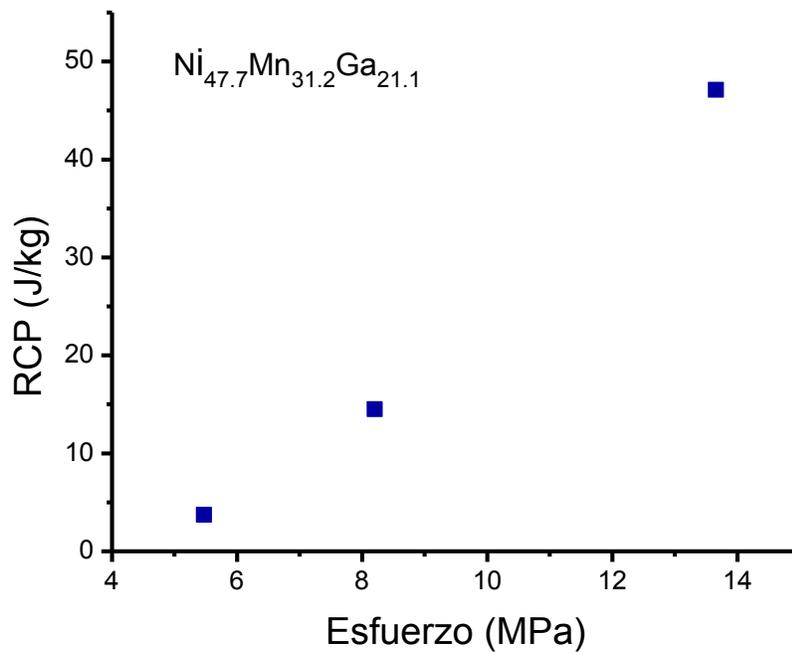


Figura 3.41: Entropía máxima del efecto elastocalórico en transformación austenítica de la aleación  $Ni_{47.7}Mn_{31.2}Ga_{21.1}$ .

<i>Tabla 3.19. Valores de entropía máxima del efecto elastocalórico para la austenítica de Ni<sub>47.7</sub>Mn<sub>31.2</sub>Ga<sub>21.1</sub></i>		
<b>Esfuerzo (MPa)</b>	<b><math>\Delta S_{\max}</math> (J/kgK)</b>	<b>RCP (J/kg)</b>
0	0	0
5.5	1.4	3.7
8.2	2.6	14.5
13.7	8.6	47.1

La Figura 3.42 y la Tabla 3.19 muestra la capacidad refrigerativa de la aleación tomando como criterio de cálculo el valor de la integral de entropía con respecto a la temperatura y esfuerzo.



*Figura 3.42: Capacidad refrigerativa para la transición austenítica de la aleación Ni<sub>47.7</sub>Mn<sub>31.2</sub>Ga<sub>21.1</sub>.*

# Capítulo IV

## Discusión

### 4.1 Discusión general Sistema Ni-Mn-In

#### 4.1.1 Influencia del contenido de In y concentración electrónica $e/a$

Los valores reportados de temperaturas de transformación y para energías asociadas a la transición martensítica presentadas en las Tabla 3.6 y Tabla 3.7 respectivamente, a fin de tener una mejor visualización de los efectos en las propiedades se ha graficado en función del contenido de In y concentración electrónica ( $e/a$ ).

A partir de la caracterización térmica se observa que las aleaciones  $\text{Ni}_{48.6}\text{Mn}_{31.0}\text{In}_{20.4}$ ,  $\text{Ni}_{51.1}\text{Mn}_{31.7}\text{In}_{17.2}$  y  $\text{Ni}_{51.6}\text{Mn}_{33.5}\text{In}_{14.9}$ , tienden a disminuir la temperatura de inicio de transformación martensítica  $M_S$  de manera lineal conforme se incrementa el contenido de indio como muestra la Figura 4.1 a). Ya que el indio sólo contribuye con 3 electrones de valencia el valor de la concentración electrónica cae al incrementar su contenido. Por lo mismo se puede observar en la Figura 4.1 b) una dependencia directamente proporcional entre  $M_S$  y  $e/a$ .

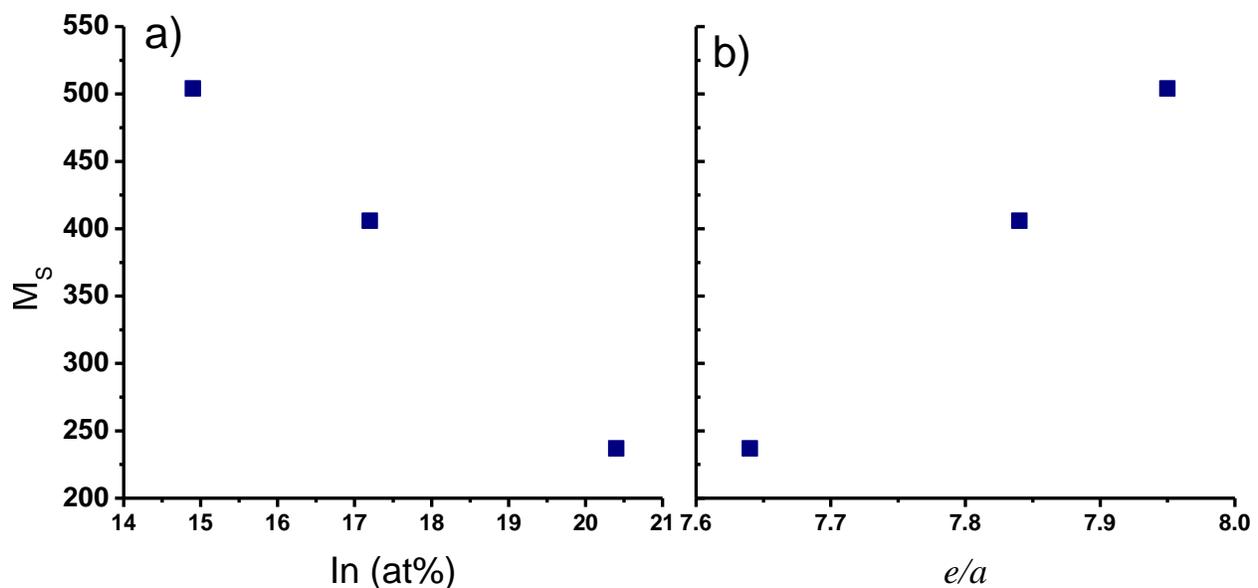


Figura 4.1: Temperatura  $M_S$  en función de a) contenido de indio b) de la concentración electrónica.

Este comportamiento ya ha sido reportado por Sutou[30], Krenke[31] y otros [sss]. Sin embargo los valores  $M_S$  en función de  $e/a$  de este estudio no están dentro de la tendencia reportada en literatura, misma que se presenta en la Figura 4.2. Esto puede ser debido a que algunos de los autores reportan en base a las composiciones nominales. Otra variante es la diferencia en tratamientos térmicos. La presencia de transformación martensítica en la aleación  $Ni_{48.6}Mn_{31.0}In_{20.4}$  ( $e/a= 7.64$ ), es evidencia de que el tratamiento térmico aplicado a esta serie brinda un mayor ordenamiento cristalino. Se cree que la aleación  $Ni_{50.3}Mn_{26.7}In_{23.0}$  al igual que  $Ni_{48.0}Mn_{30.8}In_{21.2}$  no mostraron transformación martensítica debido al ordenamiento incompleto y no a la composición misma como se ha reportado en la literatura. A fin de comparar con las temperaturas de inicio de otros autores, se ha encontrado un incremento en las temperaturas de transición.

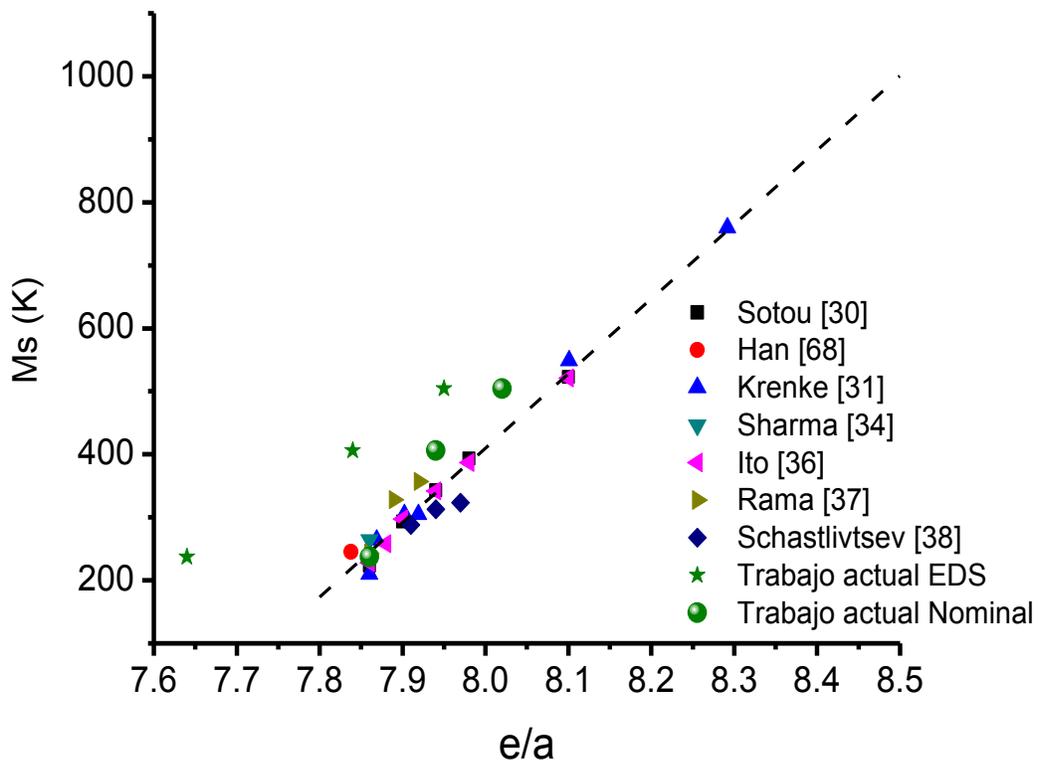


Figura 4.2: Relación de  $M_S$  con la concentración electrónica.

La Figura 4.3 muestra la entalpía de transformación para los diferentes contenidos de In, así como su comportamiento con la concentración electrónica donde al igual que en las temperaturas de transformación, incrementa de manera lineal con el valor de  $e/a$ . Este comportamiento es típico de las aleaciones tipo Heusler.

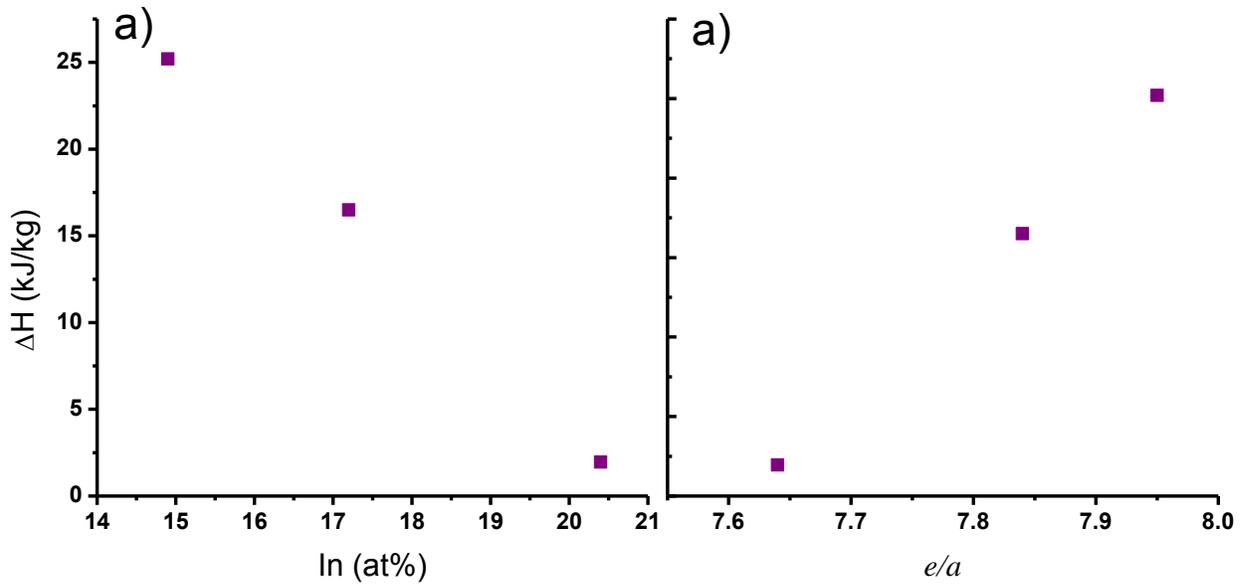


Figura 4.3: Entalpía de transformación martensítica a) Función del contenido de indio b) concentración electrónica.

La Figura 4.4 muestra la entropía de transformación para los diferentes contenidos de In, así como su comportamiento con la concentración electrónica. Puede observarse una como esta propiedad es sensible al cambio del valor e/a. El incremento que se tiene en la entropía al sustituir Indio por uno de los elementos que aporta mayor e/a, puede traer beneficios debido a la posibilidad de incrementar la RCP.

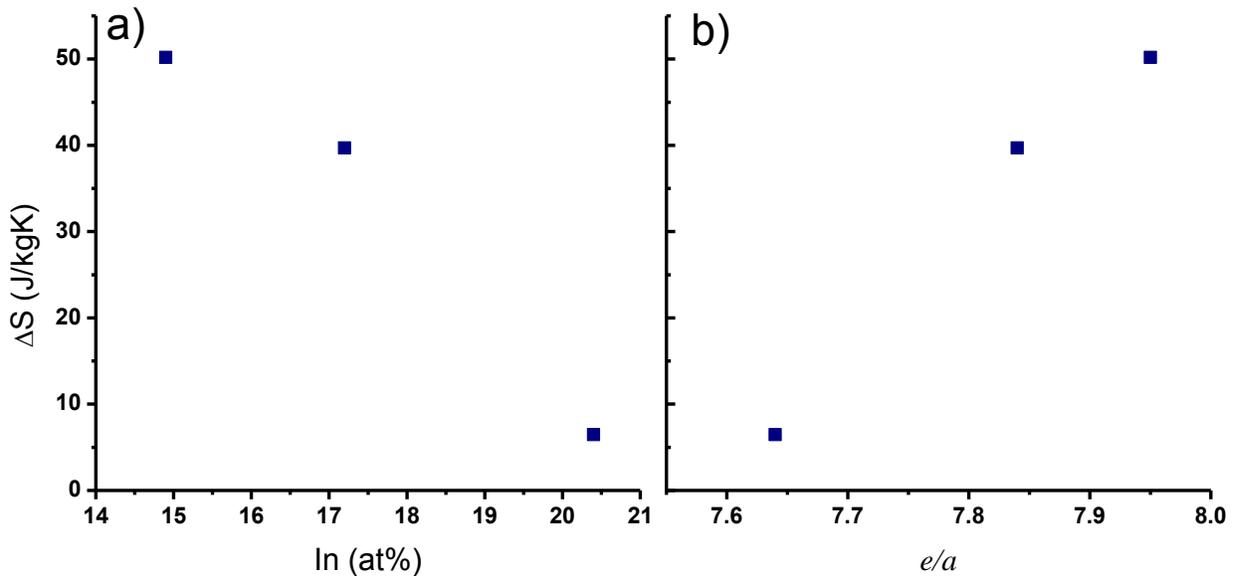


Figura 4.4: Entropía de transformación a) Función del contenido de indio b) concentración electrónica.

#### 4.1.2 Influencia del contenido de In en Difracción de Rayos X y parámetro de red.

Comparando los difractogramas correspondientes a las aleaciones  $\text{Ni}_{48.6}\text{Mn}_{31.0}\text{In}_{20.4}$  y  $\text{Ni}_{48.0}\text{Mn}_{30.8}\text{In}_{21.2}$ , se puede apreciar que ambas están en fase cúbica tipo FCC, sin embargo sólo la aleación  $\text{Ni}_{48.6}\text{Mn}_{31.0}\text{In}_{20.4}$  presentó transformación martensítica. Como es de esperarse dado que la variación de composición entre  $\text{Ni}_{48.6}\text{Mn}_{31.0}\text{In}_{20.4}$  y  $\text{Ni}_{48.0}\text{Mn}_{30.8}\text{In}_{21.2}$  es mínima, las posiciones de los picos de los difractogramas mostrados en las Figuras 3.13 y 3.17 son prácticamente las mismas. Esto se comprueba a partir del refinamiento de Rietveld donde el parámetro de red resulta igual a 0.60 y 0.601 nm respectivamente.

El refinamiento de Rietveld de la aleación  $\text{Ni}_{50.3}\text{Mn}_{26.7}\text{In}_{23.0}$  brinda un valor del parámetro de red de 0.602 nm lo cual concuerda con la idea intuitiva de que al aumentar el contenido de In en la aleación el parámetro de red aumenta ya que los átomos del In tienen mayor radio atómico.

Los difractogramas de las aleaciones  $\text{Ni}_{51.6}\text{Mn}_{33.5}\text{In}_{14.9}$  y  $\text{Ni}_{51.1}\text{Mn}_{31.7}\text{In}_{17.2}$  muestran que se encuentra en fase Martensítica, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por calorimetría diferencial de barrido. Se encontró que la estructura cristalina de la martensita para estas aleaciones corresponde a una tetragonal no modulada ( $L1_0$ ), esto también está reportado en la literatura por Rama *et al* [37], con parámetros de red muy similares a los propuestos en este trabajo.

#### 4.2 Efecto elastocalórico en $\text{Ni}_{48.6}\text{Mn}_{31.0}\text{In}_{20.4}$ y $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$ .

Debido a que fue más fácil tener un control en el ritmo de calentamiento, se realizará la discusión referente al efecto elastocalórico producido por la transición austenítica. El aumento de las temperaturas de transformación de las aleaciones  $\text{Ni}_{48.6}\text{Mn}_{31.0}\text{In}_{20.4}$  y  $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$  cuando se les aplica un esfuerzo, es característico de las aleaciones que presentan efectos calóricos convencionales. Esto significa que al retirar la carga en un proceso adiabático se induce un enfriamiento en el material, el cual puede ser utilizado para absorber calor de los alrededores.

La transformación martensítica es displaciva, lo cual implica un reordenamiento cristalino sin difusión. Por tanto el crecimiento de las variantes que se da en la transición martensítica se ve favorecido por la presencia de alguna fuerza externa aplicada, en este caso sería la aplicación de un esfuerzo de compresión. Las variantes más favorecidas tenderán a desplazarse en el sentido del esfuerzo. Para la transición martensítica inversa, se necesitará más energía para vencer la estabilidad térmica de la fase martensítica bajo la presencia de un esfuerzo aplicado para poder formar la estructura

cúbica. Entonces aplicar esfuerzo a la red involucra un incremento en la entalpía asociada a la transformación martensítica.

Para la aleación  $\text{Ni}_{48.6}\text{Mn}_{31.0}\text{In}_{20.4}$  no hay un estudio en la literatura de propiedades mecánicas de deformación contra esfuerzo. En este estudio se encontró una dependencia lineal de la deformación (debido al cambio estructural) con el esfuerzo aplicado.

El valor máximo obtenido para el efecto elastocalórico en la aleación  $\text{Ni}_{48.6}\text{Mn}_{31.0}\text{In}_{20.4}$  fue de  $2.4 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  aplicando un esfuerzo de 52.4 MPa. Mañosa *et al.* reportaron para el efecto barocalórico gigante [42] un valor de  $24.4 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  con presión hidrostática de 260 MPa en una aleación  $\text{Ni}_{49.26}\text{Mn}_{36.08}\text{In}_{14.66}$ . Por su parte Krenke *et al.* reportan para la aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{15}$  un valor de  $12 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  para el efecto magnetocalórico a 4 T [39]. La tendencia lineal en el gráfico esfuerzo-deformación (Figura 3.24) sugiere que la aleación  $\text{Ni}_{48.6}\text{Mn}_{31.0}\text{In}_{20.4}$  tiene la posibilidad de incrementar su valor de efecto elastocalórico aplicando un esfuerzo aún mayor. Además, para la aleación  $\text{Ni}_{51.6}\text{Mn}_{33.5}\text{In}_{14.9}$ , se encontró un valor de entropía inducida por la transición de fase igual a  $50.2 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ , lo cual es mayor a los ya mencionados por lo que podría ser buena candidata a ser estudiada mas a detalle.

La máxima deformación inducida por campo magnético en la aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$  es de 0.12% [39] donde se le cataloga como superelástica. El valor alcanzado por la aleación  $\text{Ni}_{48.6}\text{Mn}_{31.0}\text{In}_{20.4}$  bajo un esfuerzo de compresión de 52.4 MPa es de 0.74%, el cual es 6 veces mayor. Aun no existe una relación directa entre deformación inducida por campo magnético y por esfuerzo.

En el caso de  $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$ , se realizó el estudio elastocalórico por un lado el relacionado con la transición martensítica y por el otro el perteneciente a la transición martensítica e intermartensítica.

Para el caso donde sólo se considera la transición martensítica, la dependencia de la deformación con el esfuerzo es lineal. La deformación máxima encontrada debido a la transformación austenítica es 3.19% (13.7 MPa), considerablemente mayor a la obtenida con la aleación  $\text{Ni}_{48.6}\text{Mn}_{31.0}\text{In}_{20.4}$ , de 0.74% con 52.5 MPa.

La discrepancia entre el 3.19% de deformación en transformación martensítica directa y el 4.13% en la transformación inversa, reportado en la Tablas 3.14 y 3.15, se puede adjudicar a que durante el enfriamiento se pudo iniciar la transformación parcial de la intermartensita debido a la aplicación de esfuerzo, el cual tiende a incrementar las temperaturas de transición.

La capacidad refrigerativa asociada a la transformación martensítica es de 33.2 J/kg para la carga máxima aplicada (13.7MPa).

El valor obtenido para el cambio de entropía máximo de la transformación fue de 5.3 J/kg-K.

En la Figura 3.33 el efecto elastocalórico en  $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$ , se observa un doble pico para el esfuerzo de 13.7 MPa. Este fenómeno se atribuye como se mencionó a la transformación parcial de la intermartensita debido a la aplicación de esfuerzo, el cual tiende a incrementar las temperaturas de transición. Debe considerarse que el cambio de modulación es una transición encadenada como se ve en el termograma (Figura 3.10). Otra posibilidad es la relación de variantes de martensita favorecidas o defectos internos del material.

La magnitud de la capacidad refrigerativa (RCP), depende directamente del valor debajo de la curva del efecto elastocalórico. Se encontró un RCP mayor en  $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$  en comparación con  $\text{Ni}_{48.6}\text{Mn}_{31.0}\text{In}_{20.4}$ , incluso cuando los esfuerzos aplicados fueron menores.

Para el caso donde se considera la transición martensítica junto con la transición intermartensítica de la aleación  $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$ , la Tabla 3.9 brinda los valores de las entalpías y entropías asociadas a cada transformación, de esta tabla se puede observar que se obtienen magnitudes similares entre la suma de los potenciales termodinámicos ( $\Delta H$  y  $\Delta S$ ) obtenidos en enfriamiento para la transición martensítica e intermartensítica, y el que se obtienen durante el calentamiento. La diferencia es de 7% para  $\Delta S$  y 2.5% para  $\Delta H$ . Este resultado demuestra que la transición de la martensita de más baja temperatura a la austenita envuelve la transición martensita-martensita y austenítica.

La deformación asociada únicamente a la transformación a la primera martensita, reportada en la Tabla 3.14, es 3.19%, lo cual equivale al 68% de la deformación total alcanzada durante el ciclo de calentamiento, de manera que el restante 32% corresponde al cambio en la modulación de la martensita-martensita.

Tras enfriar a una temperatura hasta 260 K, lo cual permite inducir la transición martensítica e intermartensítica, se realizó el estudio del efecto elastocalórico para la aleación  $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$  durante el calentamiento hasta tener finalizada la transición austenítica. Se encontró un incremento en las temperaturas de la transición austenítica ( $A_s$  y  $A_f$ ), mayor que el encontrado al inducir sólo la primera martensita con el mismo esfuerzo aplicado (Figura 3.37). La Figura 3.38 muestra como el desplazamiento de las curvas de transformación es más claro y uniforme que en las mediciones previas ya que permite que se establezca la martensita.

La capacidad refrigerativa al contemplar las transiciones martensítica e intermartensítica, presenta un valor de 47.1 J/kg para la carga máxima aplicada (13.7 MPa). Este valor es

mayor al encontrado al correspondiente a la transición martensítica. (33.2 J/kg). Lo que muestra un incremento aproximado de 42% al incluir la transición intermartensítica.

El efecto elastocalórico al calentar e involucrar la transición austenítica e intermartensítica presentado en la Figura 3.40 muestra un comportamiento dividido por etapas, las cuales se sugiere son los cambios de modulación entre martensitas, así como el cambio de martensita–austenita.

La curva del efecto elastocalórico correspondiente a 13.7 MPa muestra un comportamiento escalonado, que sugiere un reacomodo de las variantes favorecidas con el esfuerzo aplicado al cambiar la modulación. Este comportamiento nos muestra la sensibilidad de los cambios estructurales al aplicar un esfuerzo externo.

# Capítulo V

## Conclusiones y Perspectivas

### 5.1 Sistema Ni-Mn-In

1. La temperatura  $M_S$  disminuye con el contenido de Indio y crece con el valor de e/a
2. El tratamiento térmico de 4.5 h a 800 °C permitió que la aleación  $Ni_{48.6}Mn_{31.0}In_{20.4}$  presentara transformación martensítica.
3. Tanto la entalpía como la entropía de transformación disminuyen con el contenido de Indio y sube con e/a.
4. El parámetro de red de la fase austenítica  $L2_1$  crece ligeramente con la concentración de Indio.
5. El tipo de estructura presentado en las aleaciones con contenidos de Indio de 14.9 y 17 %at. fueron del tipo  $L1_0$ . Esta estructura fue encontrada para  $Ni_{48}Mn_{39}In_{13}$ .
6. El valor máximo del ECE para 20.4%at de Indio fue 2.4 J/kg-K, para 52.4 MPa.
7. Para el contenido de 14.9% at de Indio se encontró un valor de entropía de 50.2 J/kg-K.
8. Para la aleación de 20.4 %at de Indio se encontró una deformación inducida de 0.74% con un esfuerzo de compresión de 52.4 MPa.

### 5.2 Aleación Ni-Mn-Ga

1. La fase martensítica de la aleación  $Ni_{47.7}Mn_{31.2}Ga_{21.1}$  presenta transiciones del tipo intermartensítico como las reportadas en aleaciones de este sistema.
2. La deformación inducida por transformación martensítica inversa fue de 3.19 % a 13.7 MPa.
3. La RCP asociada a la transformación martensítica es de 33.2 J/kg para 13.7 MPa.
4. El  $\Delta S$  asociado al efecto elastocalórico fue de 5.3 J/kg-K .
5. El RCP para la aleación Ni-Mn-Ga fue considerablemente mayor al obtenido en Ni-Mn-In.
6. Cuando se calentó desde la segunda martensita se obtuvo un incremento en la  $\Delta S$  y la RCP respecto al calentamiento de la primera.
7. La temperatura de transformación  $A_F$  involucrando la transición intermartensítica, aumenta más rápidamente con el esfuerzo en comparación con la obtenida en la transformación martensítica inversa por sí sola.

8. El comportamiento escalonado del efecto elastocalórico parece estar relacionado con el reordenamiento de la estructura, e.g. cambio de modulación y austenítica.
9. Finalmente se confirma la sensibilidad de los cambios estructurales con el esfuerzo aplicado.

Entre las perspectivas que se tiene para la aleación de  $\text{Ni}_{48.6}\text{Mn}_{31.0}\text{In}_{20.4}$  es el estudio del efecto elastocalórico con la aplicación de un esfuerzo mayor a 52.4 MPa.

Se planea realizar estudio de difracción de Rayos X con temperatura para confirmar el cambio en la modulación de la martensita de la aleación  $\text{Ni}_{47.7}\text{Mn}_{31.2}\text{Ga}_{21.1}$ .

## Capítulo VI

### Referencias

- [1] “NORME FRANÇAISE. Alliage à mémoire de forme (AMF) - Vocabulaire et mesures. NF A 51-080.” p. 23, 1991.
- [2] T. Krenke et al., “Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys.,” *Nature materials*, vol. 4, no. 6, pp. 450-4, Jun. 2005.
- [3] M. F. Osmond, “Methode generale pour l’analyse micrographique des aciers au carbone I Arts Chimiques,” vol. 94, 1895.
- [4] J. W. Christian, G. B. Olson, and M. Cohen, “Classification of displacive transformations: What is a martensitic transformation?,” *J. Phys. IV*, vol. 5, 1995.
- [5] K. Otsuka and C. M. Wayman, *Shape memory materials*. Cambridge. Cambridge university press, 1998.
- [6] C. M. Wayman, *Introduction to the crystallography of martensitic transformations*. New York: McMillan Co., 1964.
- [7] T. Saburi and C. M. Wayman, “Crystallographic similarities in shape memory martensites,” *Acta Metallurgica*, vol. 27, pp. 979-995, 1979.
- [8] K. Mukherjee, *Thermodynamics and kinetics of martensitic transformation*. International summer course on martensitic transformations Belgium: , 1982, pp. 4-1 to 4-44.
- [9] J. Ortin, *Thermodynamics and kinetics of martensitic transformations in Proceedings of the international conference on the martensitic transformation*. Monterey, California, USA: , 1992, pp. 305-316.
- [10] K. Ullakko, P. T. Jakovenko, and V. G. Gavrilljuk, *Proceedings of symposium on smart structures and materials*. San Diego: The International Society for Optical Engineering: , 1996.
- [11] K. Ullakko, J. K. Huang, V. V. Kokorin, and R. C. O’Handley, “Magnetically controlled shape memory effect in Ni<sub>2</sub>MnGa intermetallics,” *Scripta mater*, vol. 36, 1997.
- [12] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O’Handley, and V. V. Kokorin, “Large magnetic-field-induced strains in Ni<sub>2</sub>MnGa single crystals,” *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 13, p. 1966, 1996.
- [13] R. C. O’Handley, “Model for strain and magnetization in magnetic shape-memory alloys,” *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no. 6, p. 3263, 1998.

- [14] A. E. Clark, *Ferromagnetic Materials*. Amsterdam. North Holland: , 1981.
- [15] A. E. Clark, J. P. Teter, and O. D. McMasters, "Magnetostriction 'jumps' in twinned Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.7</sub>Fe<sub>1.9</sub>," *J. Appl. Phys.*, vol. 63, 1986.
- [16] X. Zhao, G. Wu, J. Wang, K. Ji, and W. Zhan, "Stress dependence of magnetostrictions and strains in <111>-oriented single crystals of Terfenol-D," *J. Appl. Phys.*, vol. 79, 1998.
- [17] A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska, and K. Ullakko, "Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase," *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 10, pp. 1746-1748, 2002.
- [18] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr, "Magnetic refrigeration materials (invited)," *Journal of Applied Physics*, vol. 85, no. 8, p. 5365, 1999.
- [19] K. A. Pecharsky and V. K. Gschneidner, "Magneocaloric materials," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 30, p. 387, 2000.
- [20] F. Scarpa, G. Tagliafico, and L. a Tagliafico, "Classification Proposal for room temperature magnetic refrigerators," *International Journal of Refrigeration*, Oct. 2011.
- [21] W. F. Giauque, ".,," *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 49, 1927.
- [22] V. K. Pecharsky and K. a Gschneidner, "Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity," *Journal of Applied Physics*, vol. 86, no. 1, p. 565, 1999.
- [23] M. W. Zemansky and R. H. Dittman, *Calor y termodinámica*. Madrid: McGraw-Hill, 1984.
- [24] N. a de Oliveira, "Barocaloric effect and the pressure induced solid state refrigerator," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 5, p. 053515, 2011.
- [25] C. B. Zimm et al., ".,," *Adv. Cryog. Eng.*, vol. 43, 1998.
- [26] E. Bonnot, R. Romero, L. Mañosa, E. Vives, and A. Planes, "Elastocaloric Effect Associated with the Martensitic Transition in Shape-Memory Alloys," *Physical Review Letters*, vol. 100, no. 12, pp. 1-4, Mar. 2008.
- [27] D. E. Soto-Parra et al., "Stress- and magnetic field-induced entropy changes in Fe-doped Ni–Mn–Ga shape-memory alloys," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 7, p. 071912, 2010.
- [28] P. Castillo-Villa et al., "Caloric effects induced by magnetic and mechanical fields in a Ni<sub>{50}</sub>Mn<sub>{25-x}</sub>Ga<sub>{25}</sub>Co<sub>{x}</sub> magnetic shape memory alloy," *Physical Review B*, vol. 83, no. 17, pp. 1-6, May. 2011.
- [29] M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, and N. Ali, "Magnetic and structural phase transitions in Heusler type alloys Ni<sub>2</sub>MnGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 16, no. 29, pp. 5259-5266, Jul. 2004.

- [30] Y. Sutou et al., “Magnetic and martensitic transformations of NiMnX(X=In,Sn,Sb) ferromagnetic shape memory alloys,” *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 19, p. 4358, 2004.
- [31] T. Krenke, M. Acet, E. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, and A. Planes, “Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-In alloys,” *Physical Review B*, vol. 73, no. 17, pp. 1-10, May. 2006.
- [32] V. K. Sharma, M. K. Chattopadhyay, K. H. B. Shaeb, A. Chouhan, and S. B. Roy, “Large magnetoresistance in Ni<sub>50</sub>Mn<sub>34</sub>In<sub>16</sub> alloy,” *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 22, p. 222509, 2006.
- [33] D. N. Lobo, K. R. Priolkar, P. A. Bhoje, D. Krishnamurthy, and S. Emura, “Correlation between Local Structure Distortions and Martensitic Transformation in Ni-Mn-In alloys,” *Structure*, pp. 1-8, 2010.
- [34] V. K. Sharma, M. K. Chattopadhyay, K. H. B. Shaeb, A. Chouhan, and S. B. Roy, “Large magnetoresistance in Ni 50 Mn 34 In 16 alloy,” pp. 1-3, 2006.
- [35] S. Y. Yu et al., “Large magnetoresistance in single-crystalline Ni<sub>50</sub>Mn<sub>50-x</sub>In<sub>x</sub> alloys (x=14–16) upon martensitic transformation,” *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 16, p. 162503, 2006.
- [36] W. Ito, Y. Imano, R. Kainuma, Y. Sutou, K. Oikawa, and K. Ishida, “Martensitic and Magnetic Transformation Behaviors in Heusler-Type NiMnIn and NiCoMnIn Metamagnetic Shape Memory Alloys,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 38, no. 4, pp. 759-766, Apr. 2007.
- [37] N. V. Rama Rao, V. Chandrasekaran, and K. G. Suresh, “Effect of Ni/Mn ratio on phase transformation and magnetic properties in Ni–Mn–In alloys,” *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 4, p. 043913, 2010.
- [38] V. M. Schastlivtsev, Y. V. Kaletina, E. a Fokina, and V. a Kazantsev, “Martensitic and magnetic transformations in Ni-Mn-In alloys,” *The Physics of Metals and Metallography*, vol. 112, no. 1, pp. 61-71, Jul. 2011.
- [39] T. Krenke et al., “Magnetic superelasticity and inverse magnetocaloric effect in Ni-Mn-In,” *Physical Review B*, vol. 75, no. 10, pp. 1-6, Mar. 2007.
- [40] V. K. Sharma, M. K. Chattopadhyay, R. Kumar, T. Ganguli, P. Tiwari, and S. B. Roy, “Magnetocaloric effect in Heusler alloys Ni 50 Mn 34 In 16 and Ni 50 Mn 34 Sn 16,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, no. 49, p. 496207, Dec. 2007.
- [41] a Planes, L. Manosa, X. Moya, T. Krenke, M. Acet, and E. Wassermann, “Magnetocaloric effect in Heusler shape-memory alloys,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 310, no. 2, pp. 2767-2769, Mar. 2007.

- [42] L. Mañosa et al., “Giant solid-state barocaloric effect in the Ni-Mn-In magnetic shape-memory alloy,” *Nature materials*, vol. 9, no. 6, pp. 478-81, Jun. 2010.
- [43] L. Mañosa et al., “Effects of hydrostatic pressure on the magnetism and martensitic transition of Ni–Mn–In magnetic superelastic alloys,” *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 1, p. 012515, 2008.
- [44] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town, and M. S. Peak, “Magnetic order and phase transformation in Ni<sub>2</sub>MnGa,” *Philosophical Magazine B*, vol. 49, no. 3, pp. 295-310, 1984.
- [45] V. a Chernenko, E. Cesari, V. V. Kokorin, and I. N. Vitenko, “The development of new ferromagnetic shape memory alloys in Ni-Mn-Ga system,” *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 33, no. 8, pp. 1239-1244, Oct. 1995.
- [46] V. A. Chernenko, “COMPOSITIONAL INSTABILITY OF  $\eta_1$ -PHASE IN Ni-Mn-Ga ALLOYS,” *Acta Metallurgica*, vol. 40, no. 5, pp. 523-527, 1999.
- [47] A. Vasil et al., “~ Journal el,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 197, pp. 837-839, 1999.
- [48] F. Albertini et al., “Composition and temperature dependence of the magnetocrystalline anisotropy in Ni<sub>[sub 2+x]</sub>Mn<sub>[sub 1+y]</sub>Ga<sub>[sub 1+z]</sub> (x+y+z=0) Heusler alloys,” *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 21, p. 4032, 2002.
- [49] X. Jin, M. Marioni, D. Bono, S. M. Allen, R. C. O’Handley, and T. Y. Hsu, “Empirical mapping of Ni–Mn–Ga properties with composition and valence electron concentration,” *Journal of Applied Physics*, vol. 91, no. 10, p. 8222, 2002.
- [50] O. Heczko, “Compositional dependence of structure, magnetization and magnetic anisotropy in Ni?Mn?Ga magnetic shape memory alloys,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 272-276, pp. 2045-2046, May. 2004.
- [51] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O’Handley, and V. V. Kokorin, “Large magnetic-field-induced strains in Ni<sub>2</sub>MnGa single crystals,” *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 13, p. 1966, 1996.
- [52] V. a Chernenko et al., “Stress–strain behaviour of Ni–Mn–Ga alloys: experiment and modelling,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 378, no. 1-2, pp. 349-352, Jul. 2004.
- [53] J. Pons, R. Santamarta, V. Chernenko, and E. Cesari, “Structure of the layered martensitic phases of Ni–Mn–Ga alloys,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 438-440, pp. 931-934, Nov. 2006.
- [54] M. Richard, J. Feuchtwanger, D. Schlagel, T. Lograsso, S. M. Allen, and R. C. O’Handley, “Crystal structure and transformation behavior of Ni–Mn–Ga martensites,” *Scripta Materialia*, vol. 54, no. 10, pp. 1797-1801, May. 2006.

- [55] N. Lanska, "Composition and temperature dependence of the crystal structure of Ni–Mn–Ga alloys," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 12, p. 8074, 2004.
- [56] P. J. Brown et al., "The crystal structure and phase transitions of the magnetic shape memory compound Ni<sub>2</sub>MnGa," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, no. 43, pp. 10159-10171, Nov. 2002.
- [57] V. Chernenko, E. Cesari, V. Khovailo, J. Pons, C. Segui, and T. Takagi, "Intermartensitic phase transformations in Ni–Mn–Ga studied under magnetic field," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 290-291, pp. 871-873, Apr. 2005.
- [58] V. Kokorin, a Perekos, a Tshcherba, O. Babiy, and T. Efimova, "Intermartensitic phase transitions in Ni–Mn–Ga alloy, magnetic field effect," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 302, no. 1, pp. 34-39, Jul. 2006.
- [59] V. K. Srivastava, R. Chatterjee, a K. Nigam, and R. C. O'Handley, "Electric and magnetic signatures of martensitic and intermartensitic transformations in Ni–Mn–Ga crystal," *Solid State Communications*, vol. 136, no. 5, pp. 297-299, Nov. 2005.
- [60] F.-xia Hu, B.-gen Shen, J.-rong Sun, and G.-heng Wu, "Large magnetic entropy change in a Heusler alloy Ni<sub>52.6</sub>Mn<sub>23.1</sub>Ga<sub>24.3</sub> single crystal," *Physical Review B*, vol. 64, no. 13, pp. 3-6, Sep. 2001.
- [61] a M. Gomes et al., "Magnetocaloric properties of the Ni<sub>2</sub>Mn<sub>1-x</sub>(Cu,Co)<sub>x</sub>Ga Heusler alloys," *Journal of Applied Physics*, vol. 99, no. 8, p. 08Q106, 2006.
- [62] T. Graf, C. Felser, and S. S. P. Parkin, "Simple rules for the understanding of Heusler compounds," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 39, no. 1, pp. 1-50, May. 2011.
- [63] C. R. Brundle, C. A. Evans Jr, and S. Wilson, *Encyclopedia of materials characterization*. Boston, MA: Butterworth-Heinemann, 1992.
- [64] E. N. Kaufmann, *Characterization of materials*. Ney Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- [65] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-Ray diffraction*, 3rd ed. Massachusetts: Addison-Wesley, 2001.
- [66] W. D. Callister Jr., *Materials Science and Engineering an Introduction*, 8th ed. John Wiley & Sons, 2009.
- [67] C. Jiang, Y. Muhammad, L. Deng, W. Wu, and H. Xu, "Composition dependence on the martensitic structures of the Mn-rich NiMnGa alloys," *Acta Materialia*, vol. 52, no. 9, pp. 2779-2785, May. 2004.
- [68] Z. D. Han, D. H. Wang, C. L. Zhang, S. L. Tang, B. X. Gu, and Y. W. Du, "89, 182507 2006," *Science*, pp. 4-6, 2006.

## **Características del Manuscrito de los trabajos de Tesis**

### **Formato**

- Hojas de papel bond tamaño carta para impresora láser.
- Impresas por ambos lados, con excepción de las hojas preliminares.
- Texto con letras Arial o Helvética de 12 puntos.
- Márgenes estándar (izquierdo y derecho de 3 cm.; superior e inferior de 2.5 cm.)
- Cada sección empieza en una página nueva.
- Páginas preliminares (carátula, hoja de aprobación de la tesis, hoja de créditos institucionales, dedicatorias, agradecimientos, contenido, lista de tablas, lista de figuras, anexos, abreviaturas, glosario, resumen, y abstract) deberán ir numeradas con números romanos minúsculos (i,ii,iii,...) contando a partir de la carátula. Sin embargo no se deberá imprimir el número de página en la carátula. El número de página en las páginas preliminares deberá estar impreso en la parte inferior central de la misma.
- Páginas numeradas consecutivamente en la parte central inferior con numerales arábigos a partir de la introducción, y hasta el final de la tesis incluyendo referencias y anexos.

### **Contenido**

#### **Partes preliminares**

1. Portada \*
2. Hoja de aprobación de la tesis \*
3. Hoja de créditos institucionales \*
4. Acta de examen \*
5. Dedicatorias
6. Agradecimientos
7. Contenido \*
8. Lista de tablas
9. Lista de figuras
10. Anexos
11. Abreviaturas
12. Glosario
13. Resumen \*
14. Abstract \*

\* Partes indispensables de las hojas preliminares

#### **Cuerpo de la tesis**

1. Trabajo de Tesis
2. Referencias
3. Anexos (Agregar el (los) artículo (s) de investigación que se generen a partir del trabajo de tesis