



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea



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

**IPICYT**

**“Propiedades mecánicas y calóricas de cintas elaboradas  
por solidificación rápida de aleaciones ferromagnéticas  
con memoria de forma base Níquel”**

Memoria presentada por

**Christian Omar Aguilar Ortiz**

Para obtener el grado de

Doctor en Nanociencias y Materiales (IPICYT) y

Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales (UPV/EHU)

*Leioa, Junio del 2017*

**ACTA DE GRADO DE DOCTOR O DOCTORA**  
**ACTA DE DEFENSA DE TESIS DOCTORAL**

DOCTORANDO/A DON/DÑA. Christian Omar Aguilar Ortiz

TITULO DE LA TESIS: “Propiedades mecánicas y calóricas de cintas elaboradas por solidificación rápida de aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma base Níquel”

El Tribunal designado por la Comisión de Postgrado de la UPV/EHU para calificar la Tesis Doctoral arriba indicada y reunido en el día de la fecha, una vez efectuada la defensa por el/la doctorando/a y contestadas las objeciones y/o sugerencias que se le han formulado, ha otorgado por \_\_\_\_\_ la calificación de:  
*unanimidad ó mayoría*

*SOBRESALIENTE / NOTABLE / APROBADO / NO APTO*

Idioma/s de defensa (en caso de más de un idioma, especificar porcentaje defendido en cada idioma):

Castellano \_\_\_\_\_

Euskera \_\_\_\_\_

Otros Idiomas (especificar cuál/cuales y porcentaje) \_\_\_\_\_

En \_\_\_\_\_ a \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_

EL/LA PRESIDENTE/A,

EL/LA SECRETARIO/A,

Fdo.:

Fdo.:

Dr/a: \_\_\_\_\_

Dr/a: \_\_\_\_\_

VOCAL 1º,

VOCAL 2º,

VOCAL 3º,

Fdo.:

Fdo.:

Fdo.:

Dr/a: \_\_\_\_\_

Dr/a: \_\_\_\_\_

Dr/a: \_\_\_\_\_

EL/LA DOCTORANDO/A,

Fdo.: \_\_\_\_\_

### Agradecimiento al Soporte financiero y Laboratorios:

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) (proyecto No. CB-2010-01-157541).

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada (423703) para la realización de esta tesis.

Al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN, IPICYT) de México.

Al Ministro Español de Economía y Competitividad (proyecto No. MAT2014-56116-C4-3-4-R).

A Servicios Generales de Investigación (SGIker) de UPV-EHU de España.

### Agradecimientos por su colaboración:

*Juan Pablo Camarillo (División Materiales Avanzados, IPICYT, 78216 San Luis Potosí, México)*

*Pablo Alvarez Alonso (Dep. de Electricidad y Electrónica, Univ. del País Vasco (UPV/EHU), 48940 Leioa, España)*

*Daniel Salazar (BC Materials y Dep. de Electricidad y Electrónica, Univ. del País Vasco (UPV/EHU), 48940 Leioa, España)*

*Patricia Lazpita (Dep. de Electricidad y Electrónica, Univ. del País Vasco (UPV/EHU), 48940 Leioa, España)*

*Iñaki Orue y Aitor Larrañaga (SGIker services, UPV/EHU), 48940 Leioa, España)*

*Elena Villa y A. Nespoli (CNR IENI Unità di Lecco, 23900 Lecco, Italia).*

*Beatriz Adriana Rivera, Gladis Judith Labrada y Hector G. Silva (LINAN, IPICYT, 78216 San Luis Potosí, México)*

## Resumen

La refrigeración en estado sólido basada en efectos calóricos es una tecnología amigable con el medio ambiente, de bajo costo y alta eficiencia energética. Dicha tecnología aprovecha uno o varios efectos calóricos, los cuales se clasifican en función del estímulo y el desplazamiento generado como: electrocalórico (ECE), mecanocalórico: barocalórico (BC) y elastocalórico (eCE), por último el efecto magnetocalórico (EMC).

Un efecto calórico se define como el cambio de temperatura adiabático o el cambio de entropía isotérmico originado por un estímulo externo, el cual puede ser un campo eléctrico, presión hidrostática, un esfuerzo uniaxial o un campo magnético.

Los efectos calóricos se pueden clasificar como convencionales, caracterizados por un cambio de temperatura adiabático mayor a cero ( $\Delta T_{ad} > 0$ ) y un cambio de entropía isotérmico negativo ( $\Delta S < 0$ ) para variaciones de fuerza generalizada positiva; e inversos, cuando el cambio de temperatura adiabático es negativo ( $\Delta T_{ad} < 0$ ) y el cambio de entropía isotérmico es positivo ( $\Delta S > 0$ ).

En general el efecto magnetocalórico convencional se observa, por ejemplo, en las transiciones de segundo orden (ferromagnético a paramagnético); el EMC inverso se presenta en la transición de austenita ferromagnética a martensita paramagnética. En el eCE se ocurre en materiales con transiciones de primer orden, como la transformación martensítica.

Entre las aleaciones que presentan ambos efectos se encuentran las aleaciones tipo Heusler base níquel. De éstas, las más estudiadas han sido las aleaciones metamagnéticas Ni-Mn-X (X=Sb, Ga, Sn o In) y ferromagnéticas Ni-Fe-Z (Z=Al o Ga). Este tipo de aleaciones presentan transiciones de fase: puramente magnéticas y martensítica. Esta transformación martensítica (TM) ocurre por una deformación homogénea de red sin difusión. Macroscópicamente se detecta una entalpía de transformación y un cambio de volumen. La transformación martensítica se puede inducir de varias maneras: térmicamente, aplicando un campo magnético, o bien, aplicando un esfuerzo externo. Este tipo de materiales, debido a que sufren una transformación martensítica termoelástica, presentan el *efecto memoria de forma*, el cual se manifiesta como la recuperación de una forma determinada a través de un calentamiento después de haber sido previamente deformados de manera aparentemente plástica.

Cuando la transformación martensítica es inducida por esfuerzo se presenta el efecto *superelástico*, el cual corresponde a un comportamiento elástico no lineal, con deformaciones totalmente recuperables que llegan a ser cercanas al 10 % de la longitud inicial. Permitiendo usar este tipo de aleaciones como dispositivos inteligentes en sensores, micro actuadores o micro válvulas. Dicho comportamiento es conocido como efecto memoria de forma doble. Entre las características que debe de cumplir un material para su aplicación como material con propiedades calóricas son altos valores de cambio de temperatura adiabática, altos valores de cambio de entropía isotérmica y facilidad de intercambiar calor, por lo que es necesario tener en cuenta su área superficial. Entre los métodos de síntesis de interés industrial que permiten obtener materiales con alta relación de superficie/volumen, se encuentra el proceso de solidificación rápida. Esta técnica permite obtener aleaciones monofásicas al retener a temperatura ambiente la fase estable a alta temperatura evitando tratamientos térmicos prolongados, por lo cual se propone el uso de esta técnica para la síntesis de los materiales de estudio.

En este trabajo se ha estudiado los efectos calóricos en ciertas familias de aleaciones tipo Heusler base níquel en forma de cintas. Por un lado, en el sistema Ni-Mn-Sn, las temperaturas de transformación y las propiedades magnéticas relacionadas con la transformación martensítica se pueden modificar cambiando la composición química de los tres elementos, o bien, con la adición de un cuarto elemento. En este sentido, otro estudio realizado en este trabajo fue el agregar pequeñas cantidades de hierro (2,4, 6 y 8 % at.) a la aleación Ni-Mn-Sn con el fin de estudiar el efecto del campo magnético sobre las temperaturas de transformación y el efecto magnetocalórico.

Los resultados muestran que la adición de Fe genera una disminución de las temperaturas de transformación (-17K por 1% at Fe), mientras que la histéresis térmica no cambia. Los estudios de rayos X muestran que la fase martensita presenta una estructura ortorrómbica con modulación 6M y la fase austenita tiene una estructura tipo B2. El incremento de Fe genera un aumento en el cambio de magnetización durante la transformación martensítica. La transición estructural y la magnética de la fase austenita obtenidas en estas aleaciones están muy cercanas de manera que se traslapan un poco. Además las aleaciones presentan efecto magnetocalórico convencional e inverso relacionado con la transición magnética y estructural, respectivamente interfiriendo en un cierto intervalo de temperaturas. Asimismo,

el cambio de entropía magnética aumenta con el campo magnético y la adición de Fe hasta un  $11 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$  a 5T para 8% at, lo cual está relacionado con un aumento del volumen específico de la estructura cristalina y un posible aumento entre las distancias de Mn-Mn por la sustitución parcial de átomos de Mn por átomos de Fe. La entropía total aumenta porque la contribución de la entropía magnética también aumenta. Por lo que se ha concluido que la adición de Fe hasta 8% mejora el efecto magnetocalórico en la aleación de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ .

En el caso particular del sistema Ni-Mn-Sn, se analizó el efecto de la adición de Fe (X=2, 4, 6 y 8% at) y el campo magnético sobre la transformación martensítica y el efecto magnetocalórico en la aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$  elaborada mediante solidificación rápida. Los resultados muestran que la adición de Fe genera una disminución de las temperaturas de transformación ( $-17\text{K}$  por 1% at Fe), mientras que la histéresis térmica no cambia. Los estudios de rayos X muestran que la fase martensita presenta una estructura ortorrómbica con modulación 6M y la fase austenita tiene una estructura tipo B2. El incremento de Fe y el incremento del campo magnético generan un aumento en el cambio de magnetización durante la TM. Además, la transición estructural y la magnética de la fase austenita se mantienen cercanas una de otra; por lo que presentan efectos magnetocalórico convencional e inverso relacionado con la transición magnética y estructural, respectivamente. Donde el cambio de entropía magnética aumenta con el campo magnético y la adición de Fe hasta un  $11 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$  a 5T para 8% at, lo cual está relacionado con un aumento del volumen específico de la estructura cristalina y un posible aumento entre las distancias de Mn-Mn por la sustitución parcial de átomos de Mn por átomos de Fe. La entropía total aumenta porque la contribución de la entropía magnética también aumenta. Por lo que se ha concluido que la adición de Fe hasta 8% resulta beneficioso ya que mejora el efecto magnetocalórico en la aleación de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ .

Por otra parte, La aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  que presentan alto valor de entalpía de transformación, un salto de magnetización importante y una histéresis pequeña durante la TM. Por lo que se estudió el efecto de la rapidez de enfriamiento sobre las temperaturas de transformación martensítica, el orden químico del material y las propiedades magnéticas producidas por la solidificación rápida en la aleación ferromagnética  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  a diferentes velocidades tangenciales de rueda (10, 20, 30, 40 y  $50 \text{ ms}^{-1}$ ). Los resultados muestran que el aumento de la velocidad de la rueda genera un refinamiento de grano, y una

consecuente disminución de las temperaturas de transformación. Mientras que el espesor disminuye exponencialmente y el porcentaje de estructura  $L2_1$  presente en la aleación disminuye con el aumento de la rapidez de enfriamiento. Los parámetros de red se mantienen constantes para las estructuras B2 y  $L2_1$ . La histéresis térmica aumenta con la velocidad de la rueda, lo cual está aparentemente relacionado con el porcentaje de fase  $L2_1$  presente. El salto de magnetización y el desplazamiento de las temperaturas de transformación con el campo magnético son mayores cuando se tiene una mayor proporción de la estructura ordenada  $L2_1$ , correspondiente al caso en que se utilizó una velocidad baja de la rueda. Debido a la cercanía de la transición magnética y la transformación estructural, el material presenta EMC convencional e inverso, respectivamente. El máximo valor de cambio de entropía magnética obtenido durante la TM en las cintas es  $\Delta S_M = 18.6 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  a 5 T. Además, se realizaron las medidas de cambio de temperatura adiabática ( $\Delta T_{ad}$ ) en cintas inducido por campo magnético, siendo los primeros resultados reportados de medidas directas del EMC en este tipo de aleaciones. El máximo valor de  $\Delta T_{ad}$  es -1.1 K a 1.94 T durante la TM para las aleaciones elaboradas a  $10 \text{ ms}^{-1}$  y  $20 \text{ ms}^{-1}$ . El  $\Delta T_{ad}$  durante la transición magnética es 2.5 K a 1.94 T para la aleación con mayor contenido de estructura  $L2_1$ . Dicho valor disminuye hasta 1.4 K para las cintas sintetizadas a  $40 \text{ ms}^{-1}$ . Por último, se estudió la interacción magnética FM-AFM mediante ciclos de histéresis magnética en el análisis del Exchange Bias (EB). En este caso, se encontró que las interacciones antiferromagnéticas son mayores cuando la aleación tiene orden químico B2, y son menores cuando el orden químico de la aleación es de tipo  $L2_1$ .

Asimismo, se estudió el comportamiento termo-mecánico de las cintas  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{16}\text{Ga}_{29}$  y  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$  obtenidas por solidificación rápida a una velocidad tangencial de rueda de  $20 \text{ ms}^{-1}$  y  $35 \text{ ms}^{-1}$ , respectivamente. La caracterización general comprende el análisis de la microestructura, estructura cristalina y propiedades mecánicas. Además se determinó el efecto elastocalórico (eCE) en los sistemas a partir de las curvas de deformación con temperatura a esfuerzo constante. Los resultados muestran que la estructura cristalina a temperatura ambiente de la aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$  presenta una estructura ortorrómbica martensítica con modulación tipo 6M, mientras que la aleación  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{16}\text{Ga}_{29}$  presenta una estructura monoclinica con modulación tipo 7M. La microestructura no presenta segundas fases. Las temperaturas de transformación se encuentran por encima de la temperatura

ambiente. Las curvas de esfuerzo-deformación de las cintas de  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{16}\text{Ga}_{29}$  presentan efecto superelástico alcanzado hasta un 1% de deformación reversible a 373K. Por otro lado, los ensayos realizados en la aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$  presentan un comportamiento anómalo, que no se había reportado en la literatura, donde el material durante en ensayos a tensión muestra una compresión durante el cambio de fase. Se elaboraron ensayos de deformación a diferentes temperaturas a esfuerzo constante y el comportamiento presentado es atípico, ya que durante la transformación martensítica en enfriamiento el material se compacta a bajos esfuerzos (5MPa) y se expande a altos esfuerzos (20MPa). Esto se debe a la presencia de esfuerzos internos de 10 MPa y 15 MPa para  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{16}\text{Ga}_{29}$  y  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ , respectivamente. El eCE estimado indirectamente mediante cálculo del cambio de entropía isotérmica usando las relaciones de Maxwell muestra que las aleaciones presentan aparentemente un efecto elastocalórico inverso a bajo esfuerzo (5 MPa) y convencional a esfuerzos mayores a 20 MPa en el mismo material. El eCE inverso solamente se ha reportado en el sistema de Ti-Ni. Sin embargo, este tipo de comportamiento no se había reportado para estas aleaciones, el cual se debe a la presencia de esfuerzos internos generados durante el método de síntesis. En el cálculo del cambio de entropía isotérmica solo se ha considerado el esfuerzo externo, si el material es sometido a ensayos a compresión el signo del esfuerzo debe considerarse durante el cálculo. Por lo que se sugiere realizar medidas directas de eCE para corroborar si las aleaciones presentan efectos convencional e inverso.

Por otro lado, en el sistema Ni-Mn-Sn la adición de Co genera que la transición estructural y magnética se separen, generando que la temperatura de Curie de la fase austenita aumente, mientras que la transformación martensítica disminuye. En el presente trabajo se propone la adición de Cu hasta en 4 % atómico en la aleación de  $\text{Ni}_{44-x}\text{Cu}_x\text{Co}_6\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  ( $x=1, 2, 3$  y 4 % at.) permitiendo hacer un ajuste más fino de las temperaturas de transformación, manteniendo las propiedades magnéticas obtenidas por la adición de Co en la aleación ternaria. Los resultados muestran que la adición de pequeñas cantidades de Cu en  $\text{Ni}_{44}\text{Co}_6\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  generan una drástica disminución de la transformación de austenita a martensita ( $T_M=-40.1$  K/%Cu). Además que aumenta la histéresis térmica de 16 K a 37 K para  $X=0$  y 4% atómico de Cu. Los parámetros de red de la austenita muestran un aumento con la adición de quinto elemento. En estudio del efecto magnetocalórico muestra que la adición de 2% de Cu presenta un valor mayor de  $\Delta S_M=6.3$  J  $\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$  a 1.5 T a 293K que el resto de las aleaciones.

El estudio de la deformación a diferentes temperaturas a esfuerzo constante en tensión muestra que el material se comprime al pasar de austenita a martensita y que las temperaturas de transformación disminuyen, lo cual es inesperado en ensayos de tensión. El cálculo del efecto elastocalórico muestra un aparente efecto inverso al presentar cambios de entropía positivos, el cual está relacionado con esfuerzos internos en el material generados por el método de síntesis.

## Summary

The solid state refrigeration technology is interested in caloric effects due to their high efficient cooling and environmental friendly character, those are, the elasto- (eC) baro- (BC), electro- (EC) and magnetocaloric effect (MC) are driven by uniaxial stress, hydrostatic pressure, electric and magnetic field, respectively. They can be measured directly by adiabatic temperature change ( $\Delta T_{ad}$ ) or estimated indirectly by isothermal entropy change ( $\Delta S$ ) when the external stimulus is applied.

Caloric effects can be classified depending on the sign of the thermal response in conventional or inverse. Conventional caloric effect is reported when the material presents positive adiabatic temperature change ( $\Delta T_{ad} > 0$ ) while on isothermal condition it shows a negative entropy change ( $\Delta S < 0$ ) induced by application of the magnetic and mechanical (stress) fields. On the other hand, an inverse caloric effect is reported negative  $\Delta T_{ad}$  when the field is applied adiabatically while  $\Delta S$  increases when the field is applied isothermally. For example, during the inverse magnetocaloric effect under application of a magnetic field below isothermal conditions there is a production and an increase in the system entropy. Furthermore, if the magnetic field is applied under adiabatic conditions the material cools down.

The caloric effects can be classified depending on the sign of the thermal response in conventional or inverse. Conventional caloric effect is reported when the material presents positive adiabatic temperature change ( $\Delta T_{ad} > 0$ ), while on isothermal condition it shows a negative entropy change ( $\Delta S < 0$ ) induced by application of the magnetic and mechanical (stress) fields. On the other hand, an inverse caloric effect is reported negative  $\Delta T_{ad}$  when the field is applied adiabatically while  $\Delta S$  increases when the field is applied isothermally. For example, during the inverse magnetocaloric effect under application of a magnetic field below isothermal conditions there is a production and an increase in the system entropy. Furthermore, if the magnetic field is applied under adiabatic conditions the material cools down.

One of the most important properties for caloric materials is the ability to exchange heat with the surroundings. Since it limits the frequency with which the external stimulus is applied,

the heat exchange could be improved with an increment of specific area by means of porous materials or ribbons shape. The first one cannot be used with elastocaloric effect because it increases brittleness in the material. However, the ribbons show highly textured polycrystalline microstructure with a single phase. For this reason, all materials were produced with this technique in order to evaluate their caloric effect properties as the magnetocaloric or elastocaloric effect.

Among the materials that present these effects are the Nickel based shape memory alloys as Ni-Fe-Ga and Ni-Mn-X (X= Sn or In) alloys. Due to those alloys present a first order solid-state phase transition named martensitic transformation (MT). The MT can be induced by magnetic field or stress induced by means coupling magnetic and structural properties. Also, transition temperatures are sensitive to chemical composition and to chemical order.

In this work, we are presenting four different studies with the aim of a fine-tuning of the transformation characteristics and improving functional properties like the magnetocaloric properties on Ni-Mn-Sn based alloys adding a fourth element. The first work concerns the influence of Fe doping and magnetic field on martensitic transition in  $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_x$  melt-spun ribbons. The second study deals with the influence of Cu doping on martensitic transformation behaviour and caloric effects in magnetic shape memory  $\text{Ni}_{44-x}\text{Cu}_x\text{Co}_6\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  ribbons. Moreover, third work corresponds to the cooling rate effect on martensitic transformation behaviour and direct measurements of magnetocaloric effect of  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  as-spun ribbons. Finally, the elastocaloric effect is evaluated by thermomechanical means and mechanical analysis in  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{16}\text{Ga}_{29}$  and  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$  melt spun ribbons.

The results of polycrystalline  $\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$  ( $x= 0, 2, 4, 6$  and  $8$  at. %) melt-spun ribbons, starting from the base alloy with  $x=0$ , which has shown weak magnetic behaviour in both austenitic and martensitic phases. By exploring martensitic transformation and magnetic behaviours as a function of Fe doping and magnetic field, we have found that Fe and/or magnetic field reduce the MT temperature and Curie temperature of the austenite phase, becoming closer to each other as the Fe-content increases, accompanied by an increase of the magnetic moment of austenite and magnetization jump at MT. The increment of partial substitution of Ni by Fe produces an increment of the unit cell volume of austenite and martensite phases as well as transformation volume  $\Delta V/V$ , above 1%. This increment could

be related with a partial substitution of Mn for Fe on L2<sub>1</sub> structure. The ribbons present moderate values of  $\Delta S_M$  equal to 11 J kg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> at 5 T for x= 8, and have shown a moderate thermal hysteresis (11 to 14 K) nearly independent of Fe doping or magnetic field, and adjustable structural and magnetic transition temperatures close to room temperature. Fe doping increases the magnetic contribution to the total entropy change at MT.

On the other hand, the influence of the Cu doping on structural, magnetic and thermoelastic properties of the Heusler Ni<sub>44-x</sub>Cu<sub>x</sub>Co<sub>6</sub>Mn<sub>39</sub>Sn<sub>11</sub> (x=0, 1, 2 3 and 4 at. %) ribbons have been investigated. It is found that the addition of Cu stabilizes the austenite phase. Martensite transformation temperatures generally decrease when Cu concentration increases and the thermal hysteresis increases 16 K to 45 K for x=0% to x=4%, meanwhile the Curie temperature of austenite phase decreases slightly. The alloys present inverse magnetocaloric and elastocaloric effects in the vicinity of MT under moderate magnetic fields and stresses. Small Cu addition enhances both effects as compared to quaternary Ni–Co–Mn–Sn alloy. The magnetic entropy change under low magnetic field of 1.5 T increases from 2.9 J kg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> to 6.3 J kg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> for Cu0 and Cu2, respectively.

The results of cooling rate effect on martensitic, structural, microstructural and magnetic properties on Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub> at % synthesized by melt spinning has been investigated. The increment of cooling rate shows grain refinement, which, in turn, has an influence on the chemical order of austenite phase and functional features: ribbons produced at low wheel-speed (10, 20 and 30 m/s) present a majority of L2<sub>1</sub> structure associated with higher magnetic entropy change ( $\Delta S_M$  up to 18.6 Jkg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> for  $\mu_0\Delta H = 5$  T) compared with the B2-single phase ribbons ( $\Delta S_M=11.3$  Jkg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> for  $\mu_0\Delta H = 5$  T) obtained at higher cooling rates (40 and 50 m/s). Besides, we have also observed that the grain size reduction induces a shift of the martensitic transformation to lower temperatures. Direct measurements of the adiabatic temperature change has been performed along both the first- and second-order phase transitions. The results show insights into the correlations between structural and magnetic properties and the lineal wheel speed, which opens the path to adjust the magnetic and magnetocaloric properties through the cooling rates.

Finally, magnetic shape memory Ni<sub>55</sub>Fe<sub>16</sub>Ga<sub>29</sub> and Ni<sub>50</sub>Mn<sub>40</sub>Sn<sub>10</sub> melt spun ribbons have been characterized by thermomechanical and mechanical analysis on tensile stress up to 40MPa. The temperature dependence of strain presents an abnormal behaviour, because the

sample exhibits shrinkage during forward transformation at low stress and expansion at high stress. This behaviour is related to the internal compressive stress generated in the fabrication process. For Ni-Fe-Ga and Ni-Mn-Sn internal stress are 10MPa and 15MPa, respectively. Martensitic transformation temperatures show an abnormal tendency to decline under low stress followed by a conventional increase above a threshold stress. The internal stress produces inverse elastocaloric effect and when applied stress overcomes the internal one a conventional contribution in the total elastocaloric response is observed.

In conclusion, the materials studied are promising for application in solid state refrigeration at room temperature. The increase of the caloric properties can be enhanced by the addition of an extra chemical element or by modifying the chemical order using particular heat treatments.

## Contenido

Capítulo I: Introducción a la refrigeración en estado sólido y las aleaciones con memoria de forma base Níquel.....	5
1. Refrigeración en estado sólido .....	5
1.2 Efecto magnetocalórico (EMC).....	8
1.3 Generación del campos magnético y campo desmagnetizante.....	14
1.4 Aspectos generales de los materiales que presentan EMC.....	16
1.5 Efecto elastocalórico.....	18
1.6 Aleaciones tipo Heusler .....	21
1.7 Transformación martensítica .....	23
1.8 Efecto memoria de forma.....	25
1.9 Doble efecto memoria de forma .....	26
1.10 Efecto Memoria de Forma Magnético.....	26
1.11 Efecto superelástico.....	27
1.12 Aleaciones base Níquel .....	28
1.13 Aleaciones tipo Ni-Mn-Z. ....	28
1.14 Aleaciones Ni-Fe-Ga. ....	33
Objetivo General.....	35
Objetivos Particulares.....	35
Capítulo 2: Estudio de la influencia de la adición de Fe y el efecto del campo magnético sobre la transformación martensítica y el efecto magnetocalórico en cintas con memoria de forma $Ni_{50}Mn_{40}Sn_{10}$ elaboradas por solidificación rápida. ....	37
2.1 Introducción y antecedentes.....	37
Objetivo: .....	37
Hipótesis: .....	38
2.2 Experimentación .....	38
2.3 Proceso de solidificación rápida .....	38
2.4 Resultados.....	40
2.4.1 Caracterización de la transformación .....	40
2.4.2 Análisis de la microestructura y análisis químico elemental.....	41
2.4.3 Análisis de la estructura cristalina y parámetros de red. ....	43
2.4.4 Propiedades magnéticas.....	48
2.5 Discusión .....	51
2.6 Conclusiones.....	57
2.7 Perspectivas .....	57
2.8 Publicación.....	57

Capítulo 3: Influencia de la rapidez de enfriamiento sobre la transformación martensítica y efecto magnetocalórico en las cintas de Ni <sub>50</sub> Mn <sub>35</sub> In <sub>15</sub> .....	59
3.1 Introducción y antecedentes .....	59
Objetivo: .....	59
Hipótesis: .....	59
3.2 Parte experimental .....	59
3.3 Resultados.....	60
3.3.1 Caracterización de la transformación martensítica.....	60
3.3.2 Microestructura.....	62
3.3.3 Ensayos de deformación-temperatura a esfuerzo constante .....	64
3.3.4 Análisis químico elemental (EDS) y estructura cristalina (DRX).....	66
3.3.5 Propiedades magnéticas.....	68
3.3.6 Exchange Bias .....	76
3.4 Discusión .....	78
3.5 Conclusiones.....	83
3.6 Perspectivas .....	84
3.7 Publicaciones .....	84
Capítulo 4. Efecto Elastocalórico y propiedades mecánicas de las cintas elaboradas por solidificación rápida de aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma base Ni-Fe-Ga y Ni-Mn-Sn .....	85
4.1 Introducción y antecedentes .....	85
Objetivo: .....	85
Hipótesis: .....	85
4.2 Parte experimental .....	86
4.3 Resultados.....	86
4.3.1 Caracterización de la transformación martensítica.....	86
4.3.2 Estructura Cristalina y Parámetros de Red .....	87
4.3.3 Microestructura.....	88
4.3.4 Isotermas a bajo campo magnético.....	89
4.3.5 Propiedades mecánicas .....	90
4.3.6 Módulo elástico .....	90
4.3.7 Curvas de esfuerzo-deformación .....	91
4.3.8 Curvas de deformación a esfuerzo constante a diferentes temperaturas .....	96
4.4 Discusión .....	103
4.5 Conclusiones.....	106
4.7 Perspectivas: .....	107
4.8 Publicación .....	107

Capítulo 5: Comportamiento de la transformación martensítica y efectos calóricos inversos en la aleación con memoria de forma magnética $\text{Ni}_{44-x}\text{Cu}_x\text{Co}_6\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ elaborada por solidificación rápida.....	109
5.1    Introducción y antecedentes.....	109
Objetivo: .....	110
Hipótesis: .....	110
5.2    Experimental: .....	110
5.3    Resultados.....	111
5.3.1  Microestructura y estructura cristalina .....	111
5.3.2  Temperaturas de TM .....	113
5.3.3  Caracterización magnética.....	114
5.3.4  Curvas de deformación con temperatura .....	119
5.4    Conclusión: .....	123
5.5    Publicación: .....	124
Bibliografía.....	125



# *Capítulo I: Introducción a la refrigeración en estado sólido y las aleaciones con memoria de forma base Níquel.*

## *1. Refrigeración en estado sólido*

La demanda de energía en refrigeración y aire acondicionado se ha incrementado en años recientes. Tan sólo en China, los hogares que cuentan con un refrigerador creció del 7% al 97% del 1995 al 2007. A nivel mundial, el 20% del consumo total de energía se destina a este rubro. La refrigeración convencional a temperaturas próximas a ambiente se basa en la expansión y compresión de un gas, la cual ha sido dominante en los últimos 100 años. Entre los gases que se emplean para la refrigeración convencional se encuentran los clorofluorocarbonos (CFC) y los hidrofurocarbonos (HFC). En 1990 se concentraron los esfuerzos en base al Protocolo de Kioto para dejar de consumir los CFC y se espera que en 2020 los HFC se dejen de consumir. Estos últimos al liberarse en la atmosfera han tenido un gran impacto en la capa de ozono, y aceleran el efecto invernadero cuyo daño global supera 1000 veces el producido por el CO<sub>2</sub>, de acuerdo con departamento de energía de los Estados Unidos en 2009. Este tipo de tecnología a pesar de haber reducido los costos de manufactura y mejorado la eficiencia de sus productos, presenta una eficiencia teórica cercana al 60% de un ciclo Carnot, pero en la práctica, las más eficientes están entre 40% y 55 % [1].

Una tecnología emergente amigable con el medio ambiente es la refrigeración en estado sólido basada en efectos calóricos, la cual ha atraído la atención en las últimas dos décadas [2-5], ya que presenta una mayor eficiencia teórica de 83.7%, como es el caso de la aleación policristalina de Ti-Ni [6,7]. Básicamente, un efecto calórico es la respuesta térmica del material ferroico cuando es sometido a un estímulo externo (o fuerza generalizada), que puede ser eléctrico, mecánico o magnético.

Las propiedades que se emplean para caracterizar un efecto calórico son el cambio de temperatura adiabática ( $\Delta T_{ad}$ ), el cambio de entropía isotérmico ( $\Delta S_{iso}$ ) y el calor isotérmico (Q) [5]. Dichos efectos se clasifican acorde a la naturaleza del estímulo y al signo del efecto calórico. De acuerdo a la fuerza generalizada se clasifican como electrocalórico (ECE), magnetocalórico (EMC) y mecano-calórico: elastocalórico (eCE) y barocalórico (BCE), las abreviaciones vienen del inglés. El tipo de respuesta es inherente a cada tipo de material ferroico durante una transición: para el efecto ECE es la variación de la polarización dipolar ( $P$ ) (ferroelectricidad) generada por un campo eléctrico ( $E$ ); en el efecto EMC corresponde al cambio en la magnetización ( $M$ ) (ferromagnetismo) producido por un campo magnético ( $H$ ) o una rotación del mismo conduciendo a un cambio en la magnetización debido a la reorientación de espín vía acople magneto-estructural. En el efecto BCE se genera por un esfuerzo isotrópica mediante presión hidrostática

( $p'$ ) que conlleva un cambio en el volumen del material. El efecto eCE se presenta cuando hay una deformación espontánea ( $\epsilon$ ) (ferroelasticidad) al aplicar un esfuerzo uniaxial ( $\sigma$ ) [1]. Los efectos EMC y el eCE son de interés en este trabajo.

Por otra parte, los efectos calóricos se pueden clasificar como convencional o inverso de acuerdo al signo de su respuesta térmica al aplicar el estímulo externo. Un *efecto calórico convencional*, es aquel que presenta un  $\Delta T_{ad} > 0$  y  $\Delta S_{iso} < 0$  al aplicar el estímulo externo en una temperatura crítica (ejemplo: caso magnético es la temperatura de Curie), la transición se lleva a cabo del estado (o fase) de alta temperatura cuya respuesta generalizada es cercana a cero (magnetización débil) al estado de baja temperatura cuya respuesta generalizada es alta (ferromagnetismo). Mientras que un *efecto calórico inverso*, es aquél que presenta un  $\Delta T_{ad} < 0$  y  $\Delta S_{iso} > 0$  al aplicar el estímulo a una temperatura crítica. Éste se lleva a cabo en transiciones entre el estado (o fase) de baja temperatura cuya respuesta generalizada es cercana a cero y el estado de alta temperatura cuya respuesta generalizada es alta, cuando están en ausencia de la fuerza generalizada [2,5,8,9]. En el caso específico del efecto elastocalórico es necesario considerar las anteriores definiciones, en especial en el signo del esfuerzo aplicado ( $\Delta\sigma$ ) y la deformación generada ( $\Delta\epsilon$ ) ocasionada por ensayos a compresión o tensión, esto se discute en el apartado dedicado al eCE.

Los efectos calóricos se pueden medir mediante métodos directos, indirectos y semi-directos para obtener los valores de  $\Delta T_{ad}$ ,  $\Delta S_{iso}$  y  $Q$ . El método directo sería aquel donde se puede medir el cambio de temperatura en condiciones adiabáticas [10]. Sin embargo estas condiciones son difíciles de obtener, por lo que en la literatura se suele reportar  $\Delta S_{iso}$  mediante métodos indirectos. En los métodos indirectos, el cambio de  $\Delta T_{ad}$  teórico se puede estimar mediante la expresión

$$\Delta T_{ad}^{teórico} = \frac{T \cdot \Delta S_{iso}}{C_p}$$

donde  $\Delta S$  es el cambio de entropía isotérmica,  $C_p$  es la capacidad calorífica y  $T$  la temperatura donde ocurre la transformación [11]. Mientras que los valores de  $\Delta S_{iso}$  se pueden obtener a partir del análisis experimental de la influencia de la temperatura y la fuerza generalizada sobre los parámetros de respuesta generalizada como la magnetización ( $M$ ) o deformación uniaxial ( $\epsilon$ ) y su relación con las propiedades de memoria de forma como se muestra en la Figura 1.

El desplazamiento generalizado debe ser obtenido mediante equilibrio termodinámico como una función con un único valor con respecto a la temperatura o de la fuerza generalizada, mientras que uno de los términos mencionados se mantiene constante.

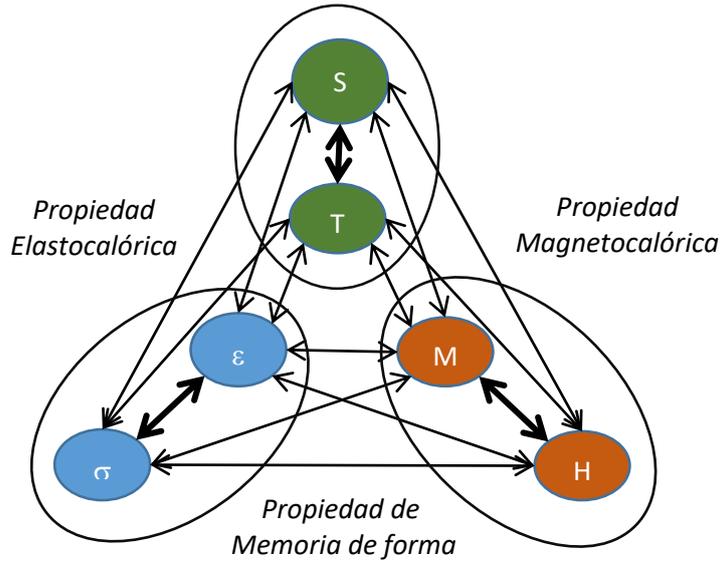


Figura 1.1 Relaciones termodinámicas entre las propiedad elastocalórica, magnetocalórica y de memoria de forma [12].

El cambio de entropía se estima indirectamente empleando la relación de Maxwell, por ejemplo para el efecto magnetocalórico se tiene  $(\partial M / \partial T)_H = (\partial S / \partial H)_T$ , donde el desplazamiento generalizado (magnetización) es medido en función de la temperatura y de la fuerza generalizada (campo magnético). El cambio de magnetización se puede obtener mediante un barrido de temperatura a campo constante (M-T) o el cambio de magnetización en función del campo magnético a temperatura constante durante la transición (M-H).

De tal forma que se obtienen las siguientes expresiones para el cambio de entropía:

$$\text{Magnetocalórico: } \Delta S_M = \mu_0 \int_{H_i}^{H_f} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH$$

$$\text{Elastocalórico: } \Delta S = \int_{\sigma_i}^{\sigma_f} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\sigma d\sigma$$

donde los subíndices  $i$  y  $f$  indican un estado inicial y uno final, respectivamente;  $\mu_0$  es la permeabilidad del vacío, M es la magnetización, T la temperatura, H campo magnético,  $\varepsilon$  es la deformación y  $\sigma$  el esfuerzo aplicado. Las dos anteriores ecuaciones son las empleadas para calcular el EMC y eCE en el presente trabajo.

En el caso del cambio de entropía magnética, durante las transiciones de primer orden el método más aceptado es el Clausius-Clapeyron, ya que estas transformaciones presentan una discontinuidad en la capacidad calorífica durante el cambio de fase, la cual tiende al infinito, por lo que el cálculo del podría presentar valores falsos de cambio de entropía magnética obtenida mediante las relaciones de Maxwell [13–15]. Este método no considera los efectos calóricos que surgen en cada una de las fases que se pueden inducir mediante el estímulo externo, por ejemplo

la transformación inducida por campo magnético. Sin embargo, los valores de  $\Delta S$  suelen ser menores durante las transiciones de primer orden.

Este método consiste en obtener la variación de entropía a partir de la dependencia de la temperatura de equilibrio ( $T_0$ ) en función de una fuerza generalizada. Dicha dependencia de  $T_0$  debe permitir vencer la histéresis térmica y poder inducir la transformación mediante la aplicación del estímulo externo.

El cambio de entropía considerando Clausius-Clapeyron es:

$$\text{Magnetocalórico: } \Delta S = -\mu_0 \Delta M \left( \frac{dT_0}{dH} \right)^{-1}$$

$$\text{Elastocalórico: } \Delta S = -\Delta \varepsilon \left( \frac{dT_0}{d\sigma} \right)^{-1}$$

donde  $\Delta M$  y  $\Delta \varepsilon$  corresponden al cambio de magnetización y de deformación entre la fase austenita y martensita, respectivamente.

Un método semi-directo para obtener el cambio de entropía es mediante el flujo de calor en función de la temperatura a fuerza generalizada constante, el cual es lo suficientemente sensible para transiciones de primer orden [5,16,17]. El cambio de entropía isotérmica se puede estimar en función de la fuerza generalizada ( $H, \sigma$ ) mediante el flujo de calor:

$$S(T, H) - S(T_0, H) = \int_{T_0}^T \frac{1}{T} \left( \frac{dQ(H, \sigma)}{dT} \right) dT.$$

donde  $(dQ(H, \sigma)/dT)$  es el flujo de calor en función de la fuerza generalizada (campo magnético o esfuerzo) y  $T$  es la temperatura, el cual es análogo al obtenido por calorimetría tradicional.

En el caso de efecto magnetocalórico, el cambio de entropía total tiene principalmente dos principales contribuciones, la primera es una componente magnética y la segunda está relacionada con la red. Por lo cual el EMC se discutirá más a detalle en siguiente sección.

## 1.2 Efecto magnetocalórico (EMC)

En 1881, Emil Warburg encontró que una muestra de hierro puro en condiciones adiabáticas al aplicar un campo magnético se calentaba y al quitar el campo se enfría durante la transición magnética ferromagnética-paramagnética. A este fenómeno se le conoce como Efecto Magnetocalórico [3,9].

El EMC de un material magnético en términos energéticos se caracteriza como el cambio de entropía magnética en un proceso isotérmico o bien como el cambio de temperatura en condiciones adiabáticas al aplicar un campo magnético ( $\Delta H$ ). Dichos procesos se observan en la Figura 1.2 donde se tiene el cambio de entropía total en función de ( $T, \Delta H$ ).

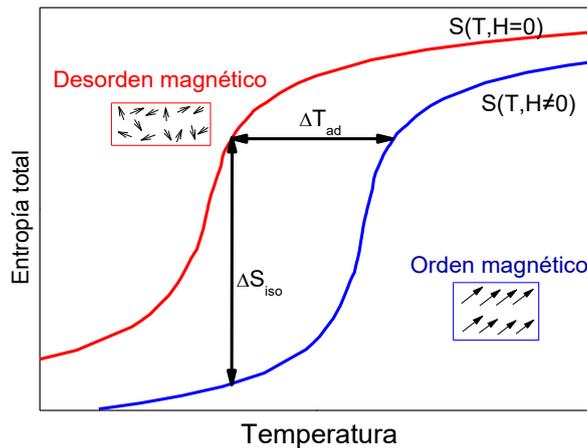


Figura 1.2 Cambio de entropía en función de la temperatura y del campo magnético.

El cambio de entropía total de un material considerando la presión ( $p$ ), la temperatura absoluta ( $T$ ) y el campo magnético ( $H$ ) como variables termodinámicas independientes, se pueden escribir de la siguiente manera [4,18]:

$$S(p, T, H) = S_m(p, T, H) + S_{lat}(p, T) + S_e(p, T)$$

donde  $S_m$  es la entropía magnética,  $S_{lat}$  es la entropía de red y  $S_e$  es la entropía electrónica.  $S_m$  depende fuertemente del campo magnético  $H$ , mientras que  $S_{lat}$  y  $S_e$  son consideradas como independientes del campo magnético por simplicidad [19,20]. Existe una contribución del núcleo atómico que se considera despreciable y que sólo es importante a bajas temperaturas.

En general, el cambio de entropía total se considera constante por las condiciones de equilibrio de  $\Delta S^A = \Delta S^M$  durante la transformación martensítica, por lo que al aplicar isotérmicamente un campo magnético se produce una disminución de la entropía magnética relacionada con la orientación de espín en la dirección del campo magnético inducido, provocando un aumento de la entropía de la red, manifestándose en un incremento en la temperatura del material.

Al desmagnetizar el material, el espín trata de regresar a su estado de desorden por efecto de la agitación térmica; para que suceda esto se requiere energía, la cual es proveída por la red causando una disminución en la temperatura del material [21].

Como se mencionó anteriormente, el EMC se considera convencional cuando el cambio de magnetización con respecto a la temperatura es menor que cero  $\partial M / \partial T < 0$  (siempre es negativo) cuando  $\Delta H > 0$ . Por otra parte, se considera EMC inverso cuando la relación  $\partial M / \partial T > 0$  (siempre es positivo) al aplicar un campo magnético ( $\Delta H > 0$ ) [5,9].

El cambio de entropía magnética estimado con el uso de las relaciones de Maxwell se puede obtener a partir de curvas de magnetización en función de la temperatura a campo magnético constante  $M(T)$  o las curvas isotérmicas de magnetización en función del campo magnético a temperatura constante  $M(H)$ . Las curvas  $M(T)$  se obtienen al medir la magnetización del material al hacer barridos de temperatura a campo magnético constante. Este tipo de curvas se emplea

cuando el desplazamiento de la transición no es muy abrupto como el observado en transiciones de segundo orden, por ejemplo la transición magnética ferro-para, donde la transición ocurre en un intervalo de temperatura amplio (decenas de grados) y el desplazamiento de la transición es del orden de 1K por Tesla. Este tipo de transiciones se caracterizan por presentar discontinuidad en la segunda derivada de los principales potenciales termodinámicos.

Por otra parte, en el caso de las transiciones de primer orden, e. g. la transformación martensítica, presentan una discontinuidad en la primera derivada de los potenciales termodinámicos, como la derivada parcial de la energía libre de Gibbs con respecto a una variable termodinámica (la temperatura o presión); este tipo de transiciones se caracteriza por presentar un cambio en la densidad (volumen) y un calor latente de transformación.

En este tipo de transformaciones, es posible inducir el cambio de fase mediante un campo magnético (dependiendo del material y la intensidad del campo magnético), que se le conoce como transición metamagnética, la cual se logra mediante campo magnético y temperatura entre el inicio y final de la transición magnética para cada material. Las curvas de  $M(H)_T$  (es decir magnetización en función del campo a temperatura constante) al inducir un cambio de fase por campo magnético, la trayectoria de magnetización al aplicar y retirar el campo magnético no es la misma, si no que dependerá de la fracción de fase retenida a esa temperatura al retirar el campo magnético, por lo que el historial térmico es importante.

En el protocolo de medición  $M(H)$  en las transiciones de primer orden, debido a las irreversibilidades que se producen por la coexistencia de fases, es necesario partir de un estado térmicamente desmagnetizado de la fase estable a baja temperatura ( $T_i$ ), como es el caso de la martensita paramagnética; posteriormente se calienta el material hasta la temperatura de medición ( $T_{med}$ ) dentro del intervalo de temperatura donde ocurre la transformación, enseguida se aplica un campo magnético y se mide el cambio de magnetización a temperatura constante, en este punto es posible inducir un cambio de fase en función del campo magnético y la temperatura. Posteriormente, se retira el campo y se enfría el material hasta la temperatura  $T_{inicial}$ , enseguida se calienta el material a la siguiente temperatura de medición ( $T_{med}$ ) y se repite el protocolo de medición [22,23].

Si el protocolo no se inicia de un estado térmicamente desmagnetizado y se realizan las mediciones de temperatura en temperatura, la campana del cambio de entropía estará desplazado con respecto al 50% de la fracción transformada de la fase inducida por campo magnético y habrá un salto en el cambio de entropía de forma ficticia [24].

En la Figura 1.3 se muestra una curva típica  $M(H)$  de un material con transición de primer orden, a 199 K se presenta el comportamiento que pertenece a la fase con magnetización débil ( $30 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ ) y la magnetización a 226K es alta a bajos campos magnéticos ( $62 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ ), la cual

corresponde a la fase de alta temperatura que tiene una mayor magnetización en esas condiciones. Mientras que a la temperatura de 221 K (rombos) se observa un cambio en la magnetización originado por el cambio de fase inducido a 4 Teslas (T) a esa temperatura, donde hay un aumento en la magnetización de  $30 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  a  $62 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ , que está relacionada con el cambio de fase inducido por campo magnético.

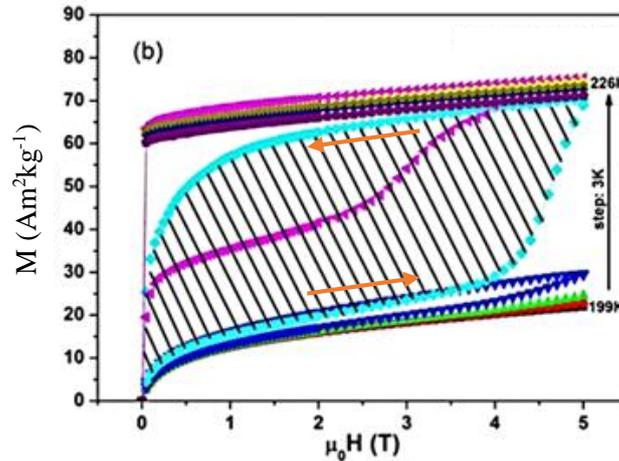


Figura 1.3 Curvas de magnetización en función del campo magnético a temperatura constante durante transformación inducida por campo magnético (primer orden)[22].

Para que el material transite de una fase a otra al aplicar un campo magnético es necesario que el desplazamiento de la transición con el campo magnético sea mayor que la histéresis térmica del material. El área inscrita por la magnetización al aplicar y retirar el campo magnético se le conoce como pérdida por histéresis y se calcula integrando el área descrita por la magnetización al aplicar y retirar el campo magnético, esto se hace para cada ciclo entre las temperaturas limitadas por el ancho máximo a la altura media del  $\Delta S$  y que debe ser considerado para obtener el valor real del calor que puede intercambiar el material en un proceso de refrigeración [22,25]. Para obtener mayor información, se recomienda la siguiente lectura [24]. En el caso de las transiciones de segundo orden, las pérdidas por histéresis se consideran casi nulas debido a que la trayectoria que sigue la magnetización al aplicar y remover el campo magnético es casi la misma.

Si bien es cierto, que las pérdidas por histéresis son menores en el caso de las transiciones de segundo orden, los valores de cambio de entropía son menores dentro de un intervalo de temperatura amplio. Mientras que las transiciones de primer orden, el cambio de entropía es mayor y en un intervalo de temperatura de corto; por lo que conocer cuanta energía puede intercambiar el material con su entorno en un ciclo de refrigeración magnético es importante.

La cantidad de energía que puede intercambiar el material con su entorno en función del campo magnético, lo cual se ha definido como el “poder relativo de enfriamiento” (relative cooling power o RCP) o también llamado “capacidad de refrigeración” (RC), el cual se puede definir

como la cantidad de calor que se transfiere del foco caliente al foco frío por un material magnético al considerar un ciclo de refrigeración ideal [15,26,27]. Este parámetro toma en cuenta el valor de  $\Delta S_M$  y el intervalo de temperatura en el que ocurre la transición.  $RC_1$  se determina con el producto del valor máximo de  $\Delta S_M$  y el valor del ancho a la altura media del pico del cambio de entropía magnética ( $\delta T_{FWHM}$ ).

$$RC_1(T, H) = \left| \Delta S_M^{peak} \right| \times \delta T_{FWHM}$$

En la expresión se considera toda el área encerrada dentro el rectángulo (Fig. 1.3), de la cual se puede deducir que existe una zona que no debería contribuir al cálculo; sin embargo, se suele utilizar este método por ser una aproximación de la capacidad de refrigeración fácil de calcular.

El valor de  $RC_2$  da un valor más aproximado, ya que sólo contempla el área bajo la curva a la altura media del  $\Delta S$ .

$$RC_2(T, H) = \int_{T_i}^{T_f} \left| \Delta S_M(T) \right|_{\Delta H} dT$$

En ambos casos, el foco caliente y frío corresponden con las temperaturas  $T_i$  y  $T_f$ . Sin embargo, estas estimaciones no tienen en cuenta las irreversibilidades en un ciclo termodinámico de refrigeración.

Un valor más exacto se obtiene con el  $RC_3$  que se define como el área máxima del rectángulo bajo la curva de cambio de entropía magnética vs temperatura. Estos tres métodos se muestran en el esquema de la Figura 1.4.

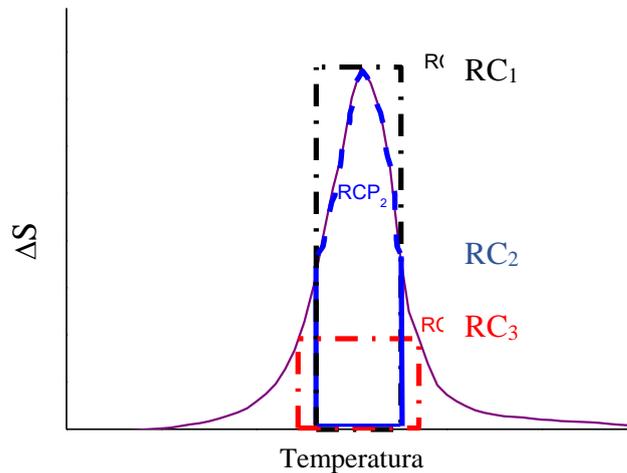


Figura 1.4 Representación gráfica del cálculo de  $RC_1$ ,  $RC_2$  y  $RC_3$ .

Como ya se ha mencionado, los efectos calóricos se pueden medir mediante el  $\Delta S_{iso}$  y  $\Delta T_{ad}$ . El cambio de temperatura adiabática puede medirse directamente utilizando una cámara infrarroja o bien con el contacto térmico del material con un termopar como el tipo T o E. Este tipo de termopares son elaborados por aleaciones no magnéticas. Se puede hacer un trenzado del cable

para minimiza las corrientes de Foucault o corrientes de pérdidas, ya que se reduce el tamaño de la espira o loop, con la que la variación de flujo magnético por unidad de tiempo dará un valor pequeño de fuerza electromotriz inducida reduciendo el error en el censado de la temperatura. Otro dispositivo con el cual se puede medir la temperatura es el sensor tipo Cernox que permite, dependiendo del modelo, censar temperaturas desde 0.10 K hasta 420 K, donde su magneto resistencia es despreciable y no se afecta con la orientación relativa del campo magnético.

Por otra parte, la caracterización del EMC se puede hacer mediante el cambio de temperatura adiabática teóricamente empleando la capacidad calorífica a presión constante ( $C_p$ ) donde el valor de capacidad calorífica se encuentra en función de la temperatura a campo magnético igual a cero. Para las transiciones de segundo orden, existe una congruencia entre los métodos directos e indirectos, mientras que para las transiciones de primer orden, para lograr la concordancia entre ambos métodos es necesario emplear un valor efectivo del calor específico, que se encuentra entre el valor máximo de la  $C_p$  y otro lejos de la transición, por lo que dicho valor se considera constante durante la transición mediante la siguiente ecuación [28–30]:

$$\Delta T_{ad}(T, H) = - \int_{H_i}^{H_f} \left( \frac{T}{C(T, H)} \right)_H \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH$$

donde el  $\Delta T_{ad}$  se calcula en función de la capacidad calorífica  $C$ , la temperatura  $T$ , y el cambio de magnetización ( $M$ ) en función de la temperatura a campo constante ( $H$ ). El cambio de temperatura adiabática dependerá del proceso de acople durante la transición magneto-estructural que está en función de los cambios de la estructura cristalina y la configuración magnética [31].

El mayor cambio de temperatura adiabática se presenta cuando el salto de magnetización durante la transición magnética es mayor, esto es mayor cuando se llega a la magnetización de saturación dentro del material y el desplazamiento de la transición con el campo magnético es mayor que la histéresis térmica [30]. Cuando el desplazamiento de las temperaturas de transformación  $\frac{\partial T_0}{\partial H}$

es menor de 1K por tesla,  $\Delta T_{ad}$  es proporcional al desplazamiento de las temperaturas donde ocurre la transformación en función del campo, representado como  $\Delta T_w$  en la Figura 1.4). Esta relación suele aplicarse a transformaciones de segundo orden. Cuando los valores de  $\frac{\partial T_0}{\partial H}$  son

altos, es necesario determinar el cambio de temperatura adiabática mediante el  $C_p$  del material durante la transformación. De tal forma que el cambio máximo de temperatura adiabática en función del cambio de entropía está dado por [30,32]:

$$\Delta T_{ad}^{\max} = \frac{T \Delta S^{\max}}{C_p} = \frac{T}{C_p} \left( \frac{M_{sat}}{\frac{\partial T_0}{\partial H}} \right)$$

### 1.3 Generación del campos magnético y campo desmagnetizante

La generación de los campos magnéticos y su homogeneidad en el espacio efectivo donde se coloca el material refrigerante es importante, ya que la demanda energética para generar los campos magnéticos es un aspecto a considerar. En este sentido, los campos magnéticos se pueden obtener de diferentes maneras:

- a) Mediante campos pulsados (100T) generados por una alta corriente en un intervalo de tiempo corto, del orden de milisegundos. Este tipo de campos requiere instalaciones muy sofisticadas y conlleva altos gastos energéticos
- b) Mediante electroimanes, donde se hace pasar una corriente eléctrica sobre unas bobinas, y donde las líneas de flujo magnético son concentradas mediante un núcleo con alta permeabilidad magnética, típicamente de elaborado de hierro, que incrementa el flujo magnético alcanzando valores alrededor de 2T. Un inconveniente de este tipo de generadores de campo magnético es que se requiere la refrigeración de la bobina.
- c) Otra forma es empleando bobinas superconductoras por las que circula una corriente eléctrica. El principal problema es que su intervalo de trabajo queda restringido por debajo de la temperatura crítica del superconductor para que la resistencia sea cero, por lo que la bobina debe ser enfriada habitualmente con helio líquido.
- d) Otra manera es mediante imanes permanentes, entre los cuales se encuentran los materiales de Nd-Fe-B o Sm-Co<sub>5</sub>, los cuales una vez magnetizados no es necesario una fuente extra para generar los campos magnéticos, donde las configuraciones de “Halbach” permiten alcanzar hasta los 2T [21,33].

Para fines de comercialización de la refrigeración en estado sólido, imanes permanentes son los mejores candidatos al no requerir aporte de energía, por lo que los estudios que se reportan en la literatura se realizan alrededor de los 2T.

Por otra parte, la dirección en la cual se aplica el campo magnético en función de la geometría del material es importante para el EMC, ya que el salto de magnetización durante una transición magnética puede variar en función de la geometría del material y en la dirección en la que se aplique el campo magnético. Esto se debe a la existencia de un campo desmagnetizante ( $H_d$ ) que se genera en el interior del material, donde a que las líneas de campo magnético van de norte a sur por la parte exterior del material, lo mismo ocurre en el interior del material.

El campo desmagnetizante es proporcional a la magnetización  $H_d = -N_d M$ , donde  $N_d$  es el factor desmagnetizante de forma, que depende de la forma geométrica y para una esfera es igual a  $N_d = 1/3$  (SI). El cual tiene sentido opuesto al campo magnético externo inducido ( $H_a$ ). Por lo que la densidad flujo magnético estará dado por  $B = H_a - H_d + 4\pi M$ .

$H_d$  es importante en fenómenos de histéresis, ya que produce un cizallamiento en el ciclo de histéresis magnética como se observa en le Figura 1.5 donde se presentan los ciclos de histéresis de una barra extremadamente larga ( $N_d=0$ ) y un disco plano cuya magnetización sea normal a la superficie ( $N_d=1$ ). Para reducir la intensidad del campo desmagnetizante es mayor cuando el campo magnético se aplica en la dimensión más corta, mientras que si se aplica en la dirección de mayor dimensión el campo desmagnetizante será menor.

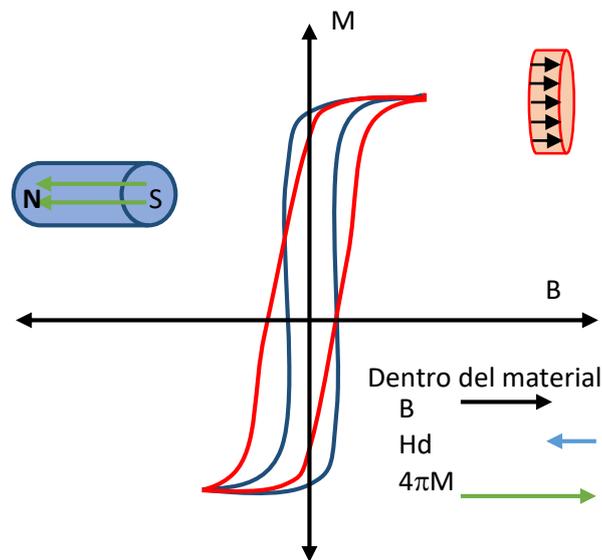


Figura 1.5 Representación esquemática curvas magnetización vs campo magnético ( $M-H$ ) para dos formas geométricas.

## 1.4 Aspectos generales de los materiales que presentan EMC

Un material magnético de interés para la refrigeración magnética tiene que tener un elevado efecto magnetocalórico, para lo cual se necesita que presente un alto salto de magnetización durante la transición, lo cual está estrechamente relacionado con el acople magneto-estructural durante las transiciones, en las transformaciones de primer orden.

Por una parte, en las transformaciones de primer orden, el máximo valor de cambio de entropía magnética que se puede obtener al inducir un cambio de fase será el cambio de entropía total medido térmicamente que envuelve a la transformación de primer orden [34].

Además, hay una serie de requerimientos que un material debe de satisfacer para ser un buen candidato como material refrigerante, unas de ellas es tener una histéresis térmica asociada a la transformación lo más pequeña posible, ya que cuando la histéresis es del orden de decenas de grados es necesario aplicar campos magnéticos mayores para obtener valores reversibles del efecto [35]. La reversibilidad se logra cuando se puede inducir el cambio de fase en su totalidad al aplicar un estímulo externo, permitiendo inducir un cambio de fase de forma meta-magnética al aplicar un campo magnético a una temperatura dada; por lo cual es necesario que la relación del desplazamiento de la temperatura de transformación con el campo ( $dT_0/dH$ ) sea alta a campos magnéticos pequeños.

Otro aspecto importante para la aplicación a gran escala de los efectos calóricos, es basar la tecnología en materiales que haya en abundancia sobre la corteza terrestre y no basado en elementos escasos como las tierras raras, como son La, Gd, Dy o Sm [13]; porque genera un encarecimiento del producto final, por lo que se ha buscado nuevas alternativas como la adición de elementos dopantes como los compuestos intermetálicos como fases de Laves, compuestos a base de manganitas o las aleaciones con memoria de forma [9,13,36–39].

Las aleaciones metamagnéticas de memoria de forma (MMSMA) son candidatos promisorios para su aplicación en los efectos calóricos, debido a que presentan transformación martensítica, la cual es una transformación de primer orden, que da origen a las propiedades de memoria de forma, permitiendo trabajar mediante estímulos magnéticos y/o mecano-calóricos [9,16], de las cuales se hablará más adelante.

Uno de los retos para el diseño de un material para ser usado en refrigeración magnética es la capacidad de poder intercambiar calor de un sistema y poder disiparlo a un reservorio, donde los materiales porosos pueden ser una alternativa por su relación de área superficial, que les permite una mejor transferencia de calor [21]. Sin embargo, los materiales porosos no son buenos candidatos para que se empleen en el efecto elastocalórico, dado su comportamiento mecánico, ya que los poros se consideran como concentradores de esfuerzos, donde el esfuerzo local en el

poro es mayor que aquel que está sujeto el material y debe considerarse un tamaño crítico de poro para que el material no falle al estar sujeto a esfuerzos externos.

Entre los materiales con alta relación superficial se encuentran las cintas, se ha reportado que pueden disipar calor en un intervalo de tiempo de milisegundos a segundos durante un cambio de fase, mientras que el bulto le toma un tiempo uno o más órdenes de magnitud mayor en disipar el calor [40,41]. El  $\Delta T_{ad}$  inducido por esfuerzo uniaxial en barras de Ni-Ti se ha observado que el valor es menor cuando el diámetro de las barras es mayor para las mismas condiciones de esfuerzo y temperatura [7].

El método de síntesis que permite obtener cintas es el proceso de solidificación rápida o *Melt-spinning*. Asimismo, permite obtener una aleación monofásica, un tamaño de grano fino con textura cristalina y retener la fase estable a alta temperatura evitando los tratamientos térmicos de homogenización prolongados del orden de días o semanas, reduciéndolos a 10 minutos, dependiendo del material [42]. Lo cual permite ordenar químicamente el material y relajar los esfuerzos internos generados durante la síntesis. La obtención de la aleación en forma de cintas en un sólo paso es interesante para la fabricación de materiales porque evita procesos de manufactura posteriores.

A manera de ejemplo, el proceso de solidificación rápida genera orientación preferencial, en la Figura 1.6 se muestran los difractogramas de cintas  $Ni_{45}Mn_{36.6}In_{13.4}Co_5$  % at con y sin tratamiento térmico, donde se puede observar en el difractograma de las cintas sin tratamiento térmico que la reflexión del plano (400) es alta con respecto al resto de las reflexiones; al aplicar tratamientos térmicos se observa que la orientación preferencial disminuye [42].

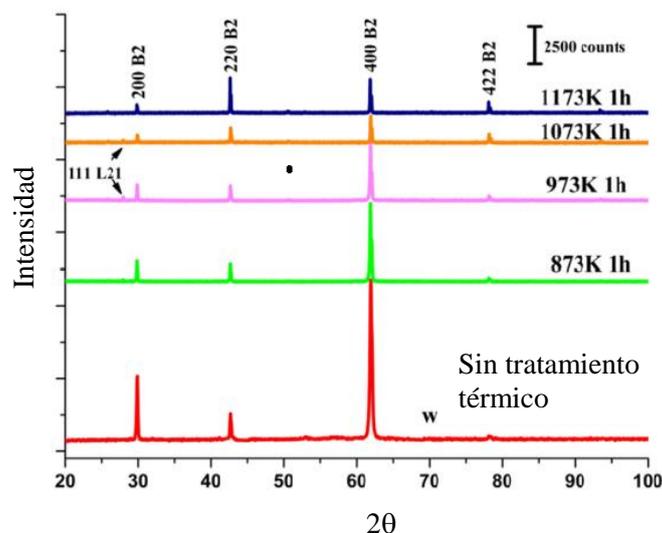


Figura 1.6 Patrones de difracción de cintas con orientación preferencial de  $Ni_{45}Mn_{36.6}In_{13.4}Co_5$  % at y la evolución de la orientación preferencial con diferentes tratamientos térmicos.

## 1.5 Efecto elastocalórico

De manera análoga al efecto magnetocalórico, en las transformaciones de primer orden donde existe un cambio en la capacidad calorífica, al aplicar o remover una carga unidireccional el material presenta un cambio de temperatura en condiciones adiabáticas o un cambio de entropía isotérmica [38,43,44]. El cambio de temperatura adiabática se estima mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta T_{ad}(0 \rightarrow \sigma) = - \int_{\sigma_i}^{\sigma_f} \frac{T}{C} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{\sigma} d\sigma$$

donde T es la temperatura, C es la capacidad calorífica,  $\varepsilon$  es la deformación,  $\sigma$  es el esfuerzo uniaxial.

Se ha reportado para aleaciones de Ni-Ti que el efecto eCE presenta una eficiencia de hasta 83.7% considerando un proceso Carnot, la cual es mayor que la eficiencia que se ha logrado mediante la refrigeración basada en la expansión y compresión de un gas [7,45].

Recordando que uno de los cambios de temperatura adiabática para un efecto calórico ha sido de  $\Delta T_{ad}=25.5^{\circ}\text{C}$  en las aleaciones Ni-Ti al inducir un cambio de fase por esfuerzo de 500MPa [7].

Por lo que alcanzar altos valores de  $\Delta T_{ad}$  es posible mediante esta técnica, ya que si bien los esfuerzos se podrían considerar que son altos, sólo es necesario adelgazar el área de la sección transversal en la cual se aplica la carga, sin tener que aumentar la fuerza que se aplica.

Mientras que el cambio de entropía isotérmica se estima a partir del comportamiento de la deformación en función del esfuerzo aplicado y de la temperatura, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\Delta S = \int_{\sigma_i}^{\sigma_f} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{\sigma} d\sigma$$

Para hacer uso de la ecuación anterior, es necesario dividir entre la densidad del material. A partir de la ley de Hooke, se conoce que  $\sigma=E\varepsilon$ , donde E es el módulo elástico. Además se conoce que  $\sigma=FA^{-1}$ , F es la fuerza y A es el área de la sección transversal perpendicular a la dirección del esfuerzo aplicado, sustituyendo estas variables, el cambio de entropía en términos de variables de laboratorio, se tiene:

$$\Delta S(0 \rightarrow F) = m_0^{-1} \int_F^F \left( \frac{\partial L(T, F)}{\partial T} \right)_F dF$$

Donde  $m_0$  es la masa del material, L es la longitud del material en función de la fuerza aplicada (F) y de la temperatura (T). Por lo que es necesario estimar la longitud del material en función de la temperatura y la fuerza aplicada mediante las curvas de deformación temperatura [8,16,38].

El cambio de entropía se puede estimar mediante curvas de deformación en función de la temperatura a esfuerzo constante, un ejemplo de dichas curvas se observa en la Figura 1.7 para el

sistema Ni-Ti [46], donde hay una deformación del material durante la transformación martensítica, en el calentamiento se presenta el cambio de fase de B19' a B2 y en el enfriamiento un cambio de B2 a B19'. Hay una elongación del material durante el enfriamiento que es generado el cambio de fase de austenita a martensita aplicando un esfuerzo constante; el incremento del esfuerzo genera que haya un aumento en la deformación durante el enfriamiento debido a que las variantes de martensita que crecen y se alinean unas expensas de otras favoreciéndose las que estén alineadas con el esfuerzo. En el caso del calentamiento, ocurre la transición de B2 a B19' generándose una contracción del material. En ambos sentidos, hay un desplazamiento de la temperatura de equilibrio, lo cual sigue un comportamiento de Clausius-Clapeyron.

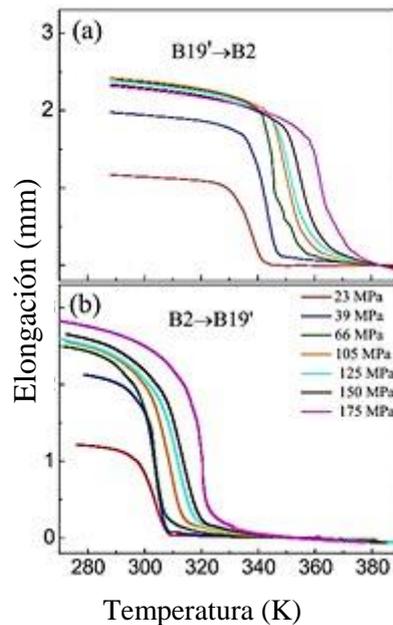


Figura 1.7 Curvas de deformación vs temperatura del sistema Ni-Ti durante la transformación martensítica [46].

Por otra parte, el efecto elastocalórico también se puede estimar mediante el uso de las curvas de deformación-esfuerzo a temperatura constante (Fig. 1.8 (a)) o curvas de esfuerzo-deformación a temperatura constante (Fig. 1.8 (b)), el cual se hace integrando la derivada parcial del esfuerzo con respecto a la temperatura a deformación constante e integrando con respecto a la deformación como se muestra en la siguiente ecuación [47].

$$\Delta S_{iso} = \int \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_\epsilon d\epsilon$$

donde el cambio de entropía isotérmica se estima mediante integral de la variación del esfuerzo en función de la temperatura a deformación constante.

Tanto las curvas de esfuerzo deformación a temperatura constante y deformación-esfuerzo, se pueden emplear para realizar los cálculos de cambio de entropía ya que se consideran equivalentes; siempre y cuando se pueda inducir un cambio de fase por esfuerzo, como en el caso del efecto superelástico donde se induce el cambio de fase a temperaturas por encima de la transformación inducida térmicamente.

Cuando se estima el cambio de entropía a partir de las curvas antes mencionadas, es necesario tener en cuenta el sentido de la deformación y del esfuerzo aplicado; es decir: el ensayo a compresión y su respuesta tienen signos negativos, mientras que en los ensayos a tensión y su respuesta de deformación toman valores positivos. Lo anterior se debe tomar en cuenta para poder discernir cuando se tenga un efecto convencional o uno inverso.

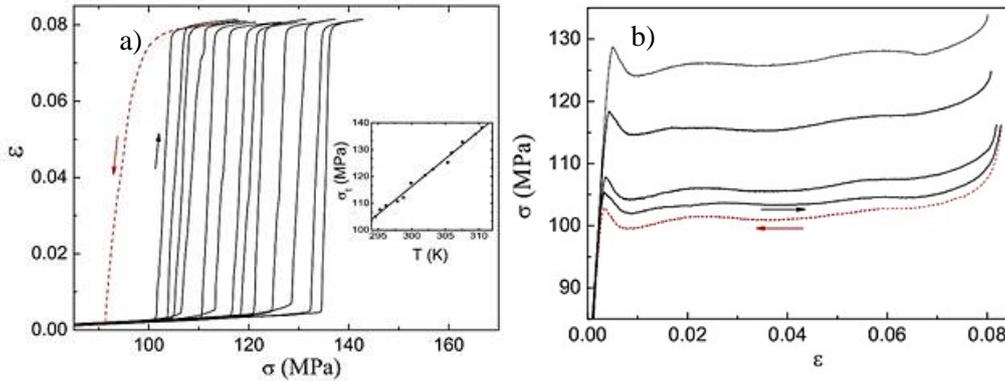


Figura 1.8 Curvas de deformación-esfuerzo (a) y esfuerzo-deformación (b) a diferentes temperaturas para Cu-Zn-Al[47].

Al igual que en el efecto magnetocalórico, se puede medir el cambio de temperatura adiabática cuando se induce la transformación por esfuerzo. Entre los materiales que se han estudiado se encuentran Fe-Rh, Fe-Pd, y otras aleaciones que presentan este efecto están asociado a la transformación martensítica que se discutirá más adelante [38,40,47,48].

En el efecto magnetocalórico la generación de un campo magnético por encima de 2T representa un incremento en el coste final de la refrigeración, a diferencia del efecto elastocalórico, ya que para generar esfuerzos por encima de los 100MPa sólo es necesario adelgazar el área donde se aplique el esfuerzo uniaxial.

Por otra parte, la rapidez en los ciclos de carga y descarga es un factor importante para los materiales con eCE, ya que los altos valores de cambio de temperatura adiabática se alcanzan cuando los ciclos de carga o descarga son del orden de 1Hz; si la rapidez de carga disminuye, el valor de cambio de temperatura adiabática también lo hace como se ha reportado en el sistemas Ni-Mn-Sn y Ni-Ti [40,44], por ejemplo se ha reportado en el sistema de Ni-Ti el cambio de temperatura adiabática es de  $\Delta T_{ad}=16K$  a una frecuencia de 1Hz, mientras que 0.005 Hz se obtiene  $\Delta T_{ad}=3K$ [40].

Otro aspecto importante son las limitantes mecánicas de los materiales asociadas a la fatiga mecánica que se origina en los ciclos de carga y descarga del material, en la cual se genera la nucleación de una fisura, que puede crecer y propagarse por el material hasta producir la fractura [44]. La fractura se origina cuando se excede el tamaño crítico de fisura, donde la propagación de las grietas en el material está dado por la expresión  $a = (K_{IC} \sigma^{-1})^2/\pi$ , donde  $K_{IC}$  es la tenacidad a la fractura en deformaciones planas, e. g. el  $K_{IC}$  es  $2 \text{ MPa} \sqrt{m}$  para Ni-Ti [7].

El inducir un cambio de fase por esfuerzo es posible regresar al estado inicial al retirar el esfuerzo cuando se encuentre el material por encima de la temperatura de equilibrio donde coexisten ambas fases, al que entre más alejado se encuentre de esta temperatura será necesario un mayor esfuerzo para inducir el cambio de fase inducida por esfuerzo axial. El esfuerzo máximo que se puede aplicar para inducir el cambio de fase de forma reversible es aquel que no se exceda el límite elástico de la fase de alta temperatura (austenita), limitando con ello el intervalo de operación.

Sin embargo, la rapidez con que se aplica una carga estática afectará el esfuerzo aplicado, al estar esta acelerada generará un esfuerzo mayor, considerándose como una carga de impacto.

Este tipo de cargas generan la pronta falla mecánica del material por la formación de micro fisuras, las cuales se pueden propagar y eventualmente producir una ruptura [44]. Además, la presencia de concentradores de esfuerzo como poros o imperfecciones superficiales al superar el tamaño crítico de poro producirá una fractura rápida del material a un esfuerzo por debajo del límite elástico. Para conocer cómo se realizan este tipo de ensayos ver la norma ASTM E399-81.

Se ha reportado que en materiales Ni-Mn-Sn se ha reportado que, a 240MPa, al aumentar la rapidez de deformación entre 0.57% y 0.85% produce un  $\Delta T_{ad} = -3.4K$  y  $-5.7K$ , respectivamente. Sin embargo, al aplicar una mayor rapidez de carga ocasiona que el material se fracture, por lo es necesario aplicar un esfuerzo lento durante el ciclo de carga para aumentar la vida útil del material [44].

## 1.6 Aleaciones tipo Heusler

En 1903 Friedrich Heusler descubrió que al agregar a una aleación Cu-Mn un tercer elemento no ferromagnético Al se formaban aleaciones ferromagnéticas. Posteriormente, en 1934 Bradley y Rogers al estudiar el sistema de Cu-Mn-Al encontraron que existe una relación entre la composición estequiometría  $X_2YZ$  donde cada letra representa una especie química diferente.

Al enfriar desde el estado líquido, el material se ordena químicamente formando estructuras cristalinas intermedias hasta llegar a una estructura tipo Heusler  $L2_1$ , como se puede ver en la Figura 1.9; inicialmente durante el enfriamiento desde la temperatura de fusión se forma la estructura tipo  $A2$ , que es una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) con cuyo grupo espacial es  $Im\bar{3}m$  (número 229 en las Tablas internacionales de cristalografía), donde las especies químicas ocupan indistintamente la posición de Wyckoff 2a, la cual ésta formada por átomos que se encuentran en las coordenadas  $(0, 0, 0)$  y  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

A menores temperaturas se genera un cambio de orden químico donde la fase de equilibrio presenta una estructura tipo B2 (tipo CsCl), la cual es una estructura cúbica primitiva, cuyo motivo

decorativo se encuentra formado por una mancuerna de átomos  $X$  y  $YZ$ , donde los átomos  $Y$  e  $Z$  comparten la posición de Wyckoff 1b ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) mientras que la especie química  $X$  toma la posición 1a (0, 0, 0) de la estructura cuyo grupo espacial es  $Pm\bar{3}m$  (221).

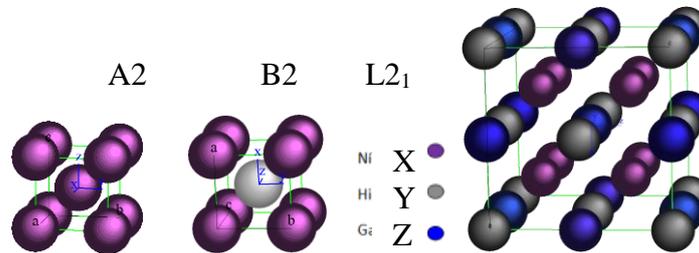


Figura 1.9 Representación esquemática de las estructuras A2, B2 y L21.

A la temperatura de 950K se encuentra la transición B2/L2<sub>1</sub> para la aleación Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub>, donde los átomos de las tres especies químicas en proporción estequiometría toman un sitio preferencial, generando un cambio de orden químico. La estructura que se obtiene por debajo de esta temperatura es una súper red que está formada por 8 estructuras cúbicas y que tiene en su conjunto forman una estructura cúbica centrada en las caras con los sitios intersticiales tetrahedrales y octahedral ocupados, donde el grupo espacial es  $Fm\bar{3}m$  (225), las especies químicas ocupan sitios bien definidos cuando se encuentran en la estequiometría X<sub>2</sub>YZ, lo cual quiere decir que la especie química  $X$  tiene ocho átomos por cada 4 átomos de  $Y$  y  $Z$  dentro de la superred. Las posiciones de Wyckoff son: 4a (0, 0, 0) que es tomada por el átomo de mayor diámetro ( $Y$ ) y que forma la estructura FCC, 4b ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) es un intersticial octahedral que está ocupada por la especie química ( $Z$ ), mientras que ( $X$ ) toma la posición 8c ( $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ ) y ( $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ ) que representa los sitios intersticiales tetrahedrales.

Las aleaciones con estructura tipo L2<sub>1</sub> base Ni-Mn-In fuera de la estequiometría X<sub>2</sub>YZ, los átomos de Mn que exceden los sitios disponibles intercambian sitios con los átomos de In y/o Ni, estos átomos de Mn se acoplan anti paralelamente a los átomos de Mn de los sitios 4a. El momento magnético para el sistema Ni<sub>50</sub>Mn<sub>50-x</sub>In<sub>x</sub> está dado por la relación:

$$\mu_m (total) = 2\mu_{Ni} + \mu_{Mn} + (1 - x/25)\mu_{Mn} + (x/25)\mu_{In}$$

Donde  $\mu_{Ni}, \mu_{Mn}, \mu_{In}$  son el momento magnético del Ni, Mn e In, respectivamente. El elemento que aporta la mayor contribución al momento magnético total es el Mn, donde los valores del momento magnético son  $\mu_{Ni}=0.28\mu_B$ ,  $\mu_{Mn}=3.72\mu_B$  y  $\mu_{In}=-0.07\mu_B$  [49]. La composición Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub> tiene un momento magnético total de  $5.81\mu_B$  para una estructura L2<sub>1</sub>, mientras que la estructura B2 se consideran las interacciones Ni-Mn y Ni-Mn presenta un momento magnético de  $3.8\mu_B$  [50].

## 1.7 Transformación martensítica

Con el término de “martensita” se denominó una dura fase encontrada en los aceros tras un proceso de templado de la fase austenita, en honor al metalúrgico alemán Adolf Martens. A la transformación de fase en estado sólido entre la austenita (bcc) y la martensita (bct) se denominó transformación martensítica, término que se generalizó para incluir todas aquellas transformaciones de fase obtenidas de forma similar.

La transformación martensítica es una transformación de primer orden con transición sólido-sólido de naturaleza displasiva; se lleva a cabo mediante una deformación homogénea de la red cristalina por deformación cortante, a través del movimiento cooperativo de los átomos en distancias menores a las interatómicas manteniéndose los primeros átomos vecinos durante la transformación, generándose cambios en la simetría de la estructura cristalina, la cual a su vez conduce en un cambio de volumen.

Al no haber difusión durante la transformación se mantiene la misma composición química y se conserva el orden atómico de la fase madre (austenita). La interface entre la fase madre y la fase producto (martensita) está constituida por un plano invariante conocido como “plano de hábito”. El proceso de transformación se genera por el movimiento del plano de hábito [51].

Durante la transformación martensítica el cizallamiento producido por la transformación genera una deformación en entorno a la región formada, considerándose termoelástica cuando la deformación es absorbida elásticamente por la matriz que rodea la martensita. Esta deformación es absorbida por la red generando una microestructura tipo variantes de martensita. Una variante de martensita es la formación de estructuras cristalinas equivalentes orientadas en diferentes direcciones a partir de la estructura de alta simetría, por lo que esta formación se considera un dominio cristalográfico donde todas las celdas unitarias tienen sus ejes orientados en la misma dirección. En general un cristal de austenita puede generar 24 posibles variantes de martensita [52].

La transformación se produce mediante un proceso de nucleación heterogénea, debido a que ésta se inicia preferentemente en los defectos cristalinos, dislocaciones y en la fase previamente nucleada. Durante la transformación existe una entalpía de transformación.

La Figura 1.10 muestra un esquema con las funciones de energía libre de la austenita ( $G_A$ ) y de la martensita ( $G_M$ ). En principio la transformación martensítica debería darse a la temperatura de equilibrio ( $T_0=(M_s+A_f)/2$ ) donde ambas funciones tienen el mismo valor energético.

La fase de alta temperatura generalmente cúbica, tiene una mayor simetría que la fase de baja temperatura pero esta última es más compacta. Además del cambio de la simetría del cristal, la transformación lleva consigo una deformación del material, la cual produce un almacenamiento de energía elástica de deformación en la zona transformada, requiriéndose un enfriamiento adicional por debajo de la temperatura  $T_0$  para que se pueda llevar a cabo la transformación. Dicho sobre-enfriamiento genera la fuerza motriz ( $\Delta G_{M-A}$ ) necesaria para vencer dicha barrera energética para que inicie la transformación martensítica a la temperatura  $M_S$ , la cual es función tanto de la energía superficial como de la energía de deformación. Por lo tanto, se presenta una histéresis térmica durante la transformación martensítica que es el producto de la barrera energética que se tiene que vencer para iniciar la transformación; por lo que la transformación martensítica se clasifica según su histéresis térmica en termoelásticas y no termoelásticas. Las transformaciones no-termoelásticas generalmente presentan histéresis muy grandes, mientras que las transformaciones termoelásticas son aquellas que tienen una histéresis pequeña de algunos grados o decena de grados.

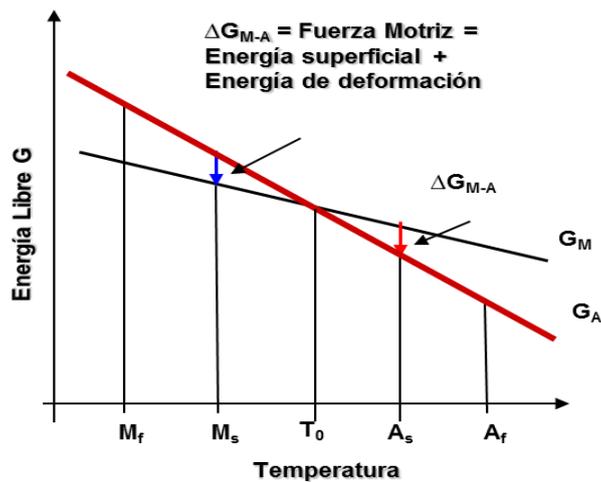


Figura 1.10 Funciones de la energía libre de las fases austenita y martensita.

La transformación se lleva a cabo en un intervalo finito de temperaturas, éstas son llamadas “temperaturas de transformación” entre las cuales coexisten ambas fases (Austenita y Martensita). Al enfriar por debajo de  $T_0$  la transformación martensítica inicia a una temperatura llamada  $M_S$  (*martensite start*) y termina a una temperatura  $M_f$  (*martensite finish*). Durante el calentamiento, se produce la transformación inversa que inicia a una temperatura  $A_S$  (*austenite start*) y termina en  $A_F$  (*austenite finish*). Las temperaturas de transformación se muestran la Figura 1.12 en un diagrama de porcentaje de fase transformada en función de la temperatura.

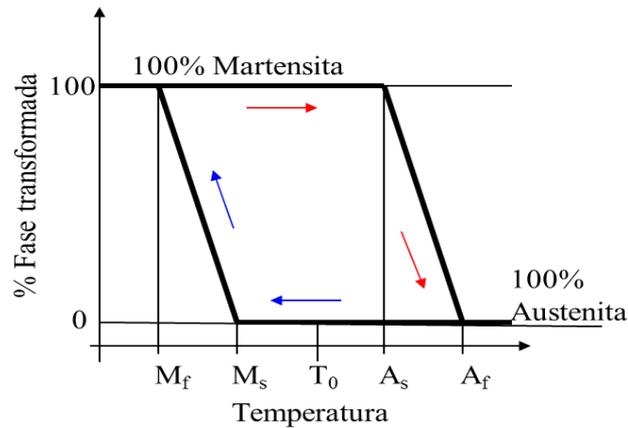


Figura 1.11 Temperaturas de transformación martensítica.

## 1.8 Efecto memoria de forma

Entre las características que presentan las aleaciones tipo Heusler, se encuentra el cambio de volumen y magnetización durante la transformación de fase. Además, presentan el efecto memoria de forma que es interesante desde el punto de vista ingenieril.

El efecto memoria de forma es la capacidad que tiene un material para recuperar su forma después de haber sido deformado de forma aparentemente plástica, lo cual se logra mediante un calentamiento.

En la Figura 1.12 se muestra el esquema del efecto memoria de forma:

- 1 El material se enfría sin esfuerzo hasta lograr obtener la fase martensita ( $T < M_F$ ) (de 1 a 2). Por lo que se forman variantes de martensita (orientaciones cristalinas del plano de hábito) en todas direcciones para minimizar la energía (24 posibles)
- 2 Posteriormente se aplica un esfuerzo que genera una deformación de dicha fase mediante el mecanismo de maclado (deslizamiento de maclas donde se favorecen las orientadas con el esfuerzo) pasos 2-3.
- 3 Al retirar el esfuerzo, pasos 3-4, el material no recupera completamente su forma inicial debido a que mantiene la nueva distribución de variantes, conservando una deformación residual.
- 4 La deformación remanente puede eliminarse calentando el material para inducir el cambio de fase a austenita ( $T > A_f$ ), pasos 4-1.

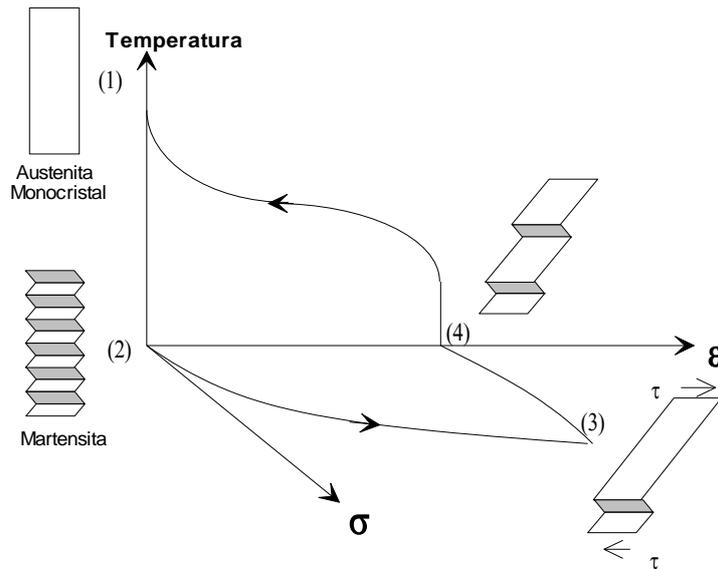


Figura 1.12 Esquema del efecto memoria de forma simple.

### 1.9 Doble efecto memoria de forma

El efecto memoria de forma doble consiste en que el material “recuerda” tanto la forma fría (martensítica) como la forma caliente (austenita). Este efecto se logra a través de un tratamiento termo-mecánico que se denomina con frecuencia “educación”. El cual consiste en deformar el material en fase martensita y manteniendo restringida dicha forma, se le da un tratamiento térmico por encima de  $A_f$ , este depende del material en cuestión. Durante el tratamiento térmico ocurre una relajación de los esfuerzos residuales. Posteriormente se enfría el material por debajo de  $M_f$  manteniendo restringida la forma deseada. La razón por la que se adquiere el efecto memoria de forma doble es porque durante el entrenamiento se producen grupos de dislocaciones que inducen micro esfuerzos en el material que limitan la nucleación y el crecimiento de la martensita, causando que algunas variantes se formen preferentemente unas respecto a otras [53,54].

### 1.10 Efecto Memoria de Forma Magnético

Las aleaciones con memoria de forma son materiales que tienen la habilidad de recuperar una forma predeterminada cuando se calientan por encima de cierta temperatura. Sin embargo, la aplicación de estos materiales se ve limitada por la rapidez de los procesos de calentamiento y enfriamiento. Cuando la aleación es ferromagnética, y se encuentra en la fase martensítica, el cambio de forma puede lograrse a través la aplicación de un campo magnético. Este efecto es

conocido como efecto memoria de forma magnética (MSME) por sus siglas en inglés, Magnetic Shape Memory Effect.

Esto ocurre por el reacomodo de las maclas de la martensita durante la reorientación del campo magnético, donde las maclas crecen unas a expensas de otras. Esta deformación es originada al aplicar un campo magnético, si la energía de Zeeman o magnetostática es capaz de rotar la imanación en la dirección del campo magnético, esta energía está dada por  $E_{Zeeman} = \mu_0 H M_s$ , donde  $H$  es el campo magnético,  $\mu_0$  es la permitividad del vacío y  $M_s$  es la magnetización de saturación.

### 1.11 Efecto superelástico

Hasta el momento se ha hablado de la obtención de la martensita inducida térmicamente. Sin embargo, es posible obtener un cambio de fase aplicando un esfuerzo ( $\sigma_c$ ) a una temperatura mayor a  $A_f$ . Entre más alta sea temperatura, mayor será el esfuerzo necesario para inducir la transformación; pero esto está limitado por el límite elástico de la fase austenita.

En la Figura 1.13 se muestra el efecto superelástico en el gráfico de esfuerzo-deformación a una temperatura por encima de  $A_f$ . Al inicio de la curva se presenta el comportamiento elástico de la fase austenita, cuando el esfuerzo supera al esfuerzo crítico  $\sigma_c$ , la deformación cambia de pendiente, esta disminución del módulo es originada por el cambio de fase de austenita a martensita. A mayor esfuerzo aplicado, se presenta otro cambio en la pendiente; ya que desaparece la austenita y el módulo aumenta, lo cual corresponde al módulo elástico de la fase martensita. Al retirar el esfuerzo, se genera un cambio de fase y el material regresa a su fase inicial. Dicha recuperación de la austenita ocurre en la gráfica en una trayectoria diferente, mostrando una histéresis en la transformación [55,56].

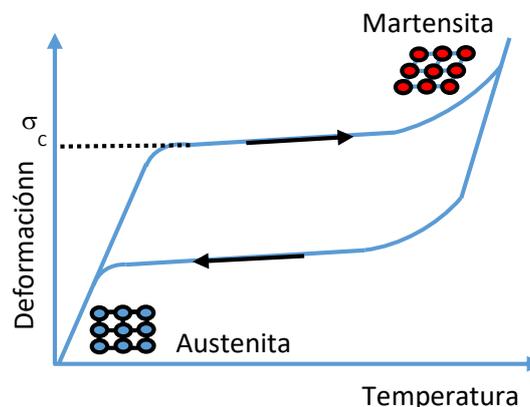


Figura 1.13 Esquema del efecto superelástico.

La transformación martensítica termoelástica obtenida por esfuerzo es un proceso similar al igual que el proceso la transformación mediante enfriamiento, con la diferencia de que en este último

caso la formación de variantes de martensita es al azar. Esta combinación permite relacionar el esfuerzo crítico y la temperatura crítica como las fuerzas externas que conducen la transformación mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron [57,58].

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{\rho\Delta S}{\varepsilon_t} = \frac{\rho\Delta H}{T_0\varepsilon_t}$$

Donde  $\rho$  es la densidad,  $\Delta S$  es el cambio de entropía de transformación,  $\varepsilon_t$  es la deformación lineal de transformación medida en la dirección del esfuerzo aplicado. Donde el esfuerzo crítico para inducir el cambio de fase presenta un comportamiento lineal con la temperatura a la cual se induce la transformación de austenita a martensita asistida por esfuerzo [55].

El desplazamiento de las temperaturas de transformación por efecto de la aplicación de un esfuerzo externo debe ser mayor al ancho de la histéresis térmica, permitiendo inducir un cambio de fase por esfuerzo de manera reversible. Conforme se aleje de la temperatura de transformación, el esfuerzo necesario para inducir el cambio de fase, es cada vez mayor. Sin embargo, se debe considerar que la máxima carga que se le aplique al material no exceda el límite elástico de la fase madre (fase de alta temperatura). Ya que por encima de dicho límite, el material será deformado plásticamente y no se podrá inducir un cambio de fase [1].

Cuando se realizan las curvas de esfuerzo-deformación entre las temperaturas  $M_s$  y  $A_f$  partiendo de la fase austenita, al aplicar el esfuerzo e inducir el cambio de fase, el material no logra recuperar toda la deformación generada por el esfuerzo aplicado. La deformación máxima es la suma de la deformación elástica del material de la fase austenita, otra contribución relacionada con el efecto superelástico ( $\varepsilon_{SE}$ ) que se recupera durante el cambio de fase y una contribución denominada deformación remanente ( $\varepsilon_R$ ). Esta última, ( $\varepsilon_R$ ), es deformación que no se recupera al retirar el esfuerzo y que se relaciona con la martensita remanente, la cual se puede recuperar induciendo el cambio de fase térmicamente, cuando el esfuerzo externo no haya superado el límite elástico de la fase austenita.

## 1.12 Aleaciones base Níquel

Entre las aleaciones Heusler de base Níquel que presentan efectos calóricos se encuentran las aleaciones de Ni-Mn-Sn, Ni-Mn-In y Ni-Fe-Ga [44].

## 1.13 Aleaciones tipo Ni-Mn-Z.

Los sistemas de aleaciones basados en Ni-Mn-Z, donde Z puede ser Ga, Al, Sn, In o Sb, presentan transformación martensítica, entre una austenita de estructura cristalina cúbica y una martensita de una estructura tetragonal. Los cambios en la estructura cristalina durante el cambio de fase,

generan un cambio en la magnetización y una deformación relacionada con el cambio de fase; esto es originado por un acople magneto-estructural.

Asimismo, presentan transformación martensítica inducida por campo magnético (transiciones metamagnéticas) o por esfuerzo [53,59]. En este trabajo, los materiales que se considerarán son aquellos basados en Z= In y Sn.

En la Figura 1.14 se muestra la temperatura de transformación martensítica en función del parámetro  $e/a$  para los sistemas Ni-Mn-Sn y Ni-Mn-In [12,60]. La relación  $e/a$  está dada por la concentración de electrones que se encuentran en la capa de valencia por fórmula química de la aleación. Se asume que los electrones en la capa de valencia de cada especie química son los siguientes: Ni ( $3d^8 4s^2$ ) tiene 10 electrones, Mn ( $3d^5 4s^2$ ) tiene 7 electrones, Sn ( $5s^2 5p^2$ ) tiene 4 e In ( $5s^2 5p^1$ ) tiene 3 [61]. De tal, como ejemplo vemos que  $e/a$  para  $Ni_{50}Mn_{35}Sn_{10}$  es 8.2 y  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$  es 7.9.

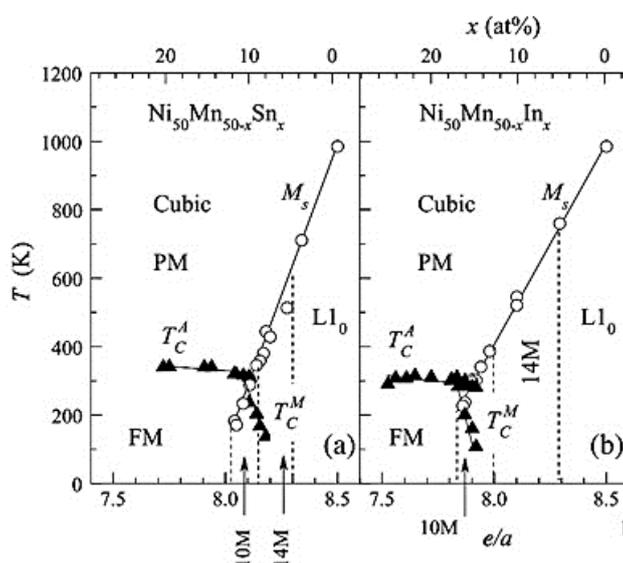


Figura 1.14 Temperaturas de transformación en función de la relación  $e/a$  para los sistemas Ni-Mn-Sn y Ni-Mn-In [12].

En estas aleaciones la fase martensita suele presentar estructuras tetragonales o monoclinicas con modulaciones 5M, 6M o 7M, y la estructura L10, que es una estructura no modulada. La modulación es producida por ligeros desplazamientos de los átomos con respecto a las posiciones iniciales dentro de la estructura básica y la periodicidad de la red. Dichos desplazamientos son menores a los parámetros de red.

En la Figura 1.15 se muestran las estructuras para el sistema  $Ni_2MnGa$  de la fase austenita  $L2_1$  (a) y de la martensita tetragonal (b), la proyección de la estructura tetragonal vista desde la base (c), y la estructura con modulación 5M (d) y modulación 7M (e). Los círculos grises representan a los átomos de Ni, los blancos a los átomos de Mn y los negros a los átomos de Ga [12].

La notación 5M y 10M son equivalente. La primera corresponde al número de celdas unidad que forman la celda cristalina en conjunto. Mientras que la notación 10M, siendo una notación

equivalente a 5M, indica al número de planos intermedios que presenta la estructura cristalina para que se repita el plano basal a lo largo de la dirección de propagación de la modulación.

El arreglo periódico puede ser lineal o en zigzag a lo largo de un eje determinado. Sin embargo se ha observado en el sistema Ni-Mn-Sb que no necesariamente tiene que ser en un solo eje [62]. También se puede presentar una alineación por corte ligeramente suavizado a lo largo de un plano, lo cual da lugar a estructuras monoclinicas ( $\beta \neq 90$ ) [62,63].

El tipo de modulación se ha observado mediante microscopia electrónica de transmisión [64,65]. Y la información se ha complementado mediante estudios mediante difracción de neutrones y su posterior análisis mediante el refinamiento Rietveld [62,63,66]. Por ejemplo, en las aleaciones de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$  se han reportado las modulaciones de 5M y 6M en la fase martensita [67].

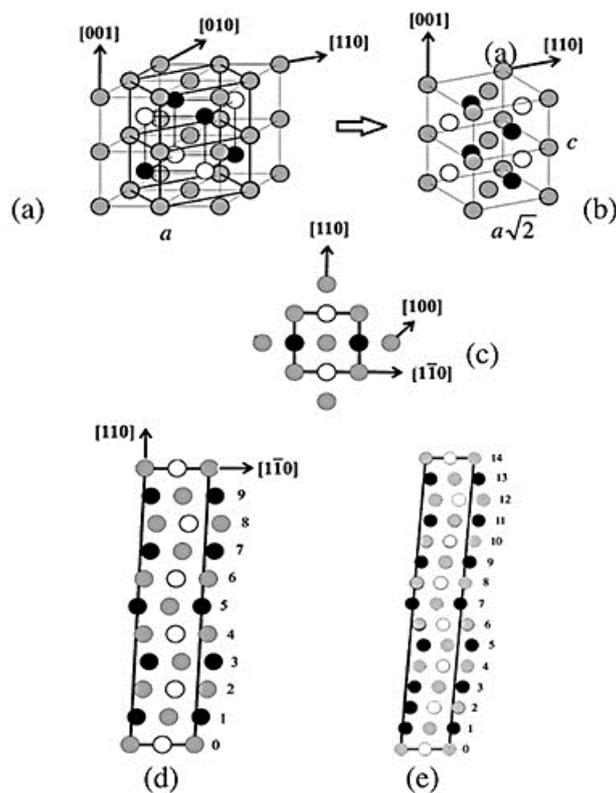


Figura 1.15 Esquema de las estructuras de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  a) L21, b) tetragonal, c) 5M y e) 7M [12].

Otra técnica que permite identificar el tipo de estructura cristalina es difracción de rayos X y su posterior análisis mediante el refinamiento Rietveld o Le Bail. Una opción que se ha aceptado entre la comunidad científica para obtener la modulación es hacer un ajuste de los patrones de difracción mediante el método de Le Bail, el cual permite extraer las intensidades de las reflexiones a partir de conocer la celda unidad de la estructura y los parámetros de resolución de los instrumentos, con lo que se puede refinar la celda.

El profile matching fue desarrollado por A. Le Bail, este método determina la intensidad de las reflexiones del patrón de difracción del polvo teniendo en cuenta el ruido de fondo y los parámetros de red. Por lo tanto, es necesario conocer la celda unidad de la estructura cristalina.

Mientras que se ha utilizado un factor de escala constante, arbitrariamente se comienza en un valor de las intensidades observadas (sólo para el primero) y se refinan de forma individual, de manera iterativa hasta obtener la intensidad integrada observada. Este método de refinamiento no calcula la intensidad teórica de las líneas, por lo que todos los valores de  $h k l$  permitidos por grupo espacial son contabilizados e incluidos en el refinamiento, lo que conlleva a la aparición de una multitud de reflexiones. Los parámetros de celda y la función que describe el perfil del difractograma son determinantes para las intensidades obtenidas.

Mientras que si se considera el factor de estructura como se hace en el método Rietveld, este se encuentra en función del factor de dispersión atómica que toma en cuenta cómo son dispersados los rayos X por los electrones de los átomos de la red cristalina. Estos últimos a su vez dependerán de la especie química y de la posición que tomen dentro de la red cristalina.

En el sistema  $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$  un cambio en la composición química genera cambios en la modulación de la fase martensítica; así como de las temperaturas de transformación. En este sentido, se ha reportado que las temperaturas de transformación disminuyen con el contenido de Sn. Las estructuras cristalinas que se reportan son:  $L1_0$  (5% Sn),  $L2_1$  (15-25 %Sn), 10M (13 %Sn), 14M (10%Sn). Así mismo, se encontró que al sustituir Mn por Sn de 5 a 15% las temperaturas de transformación bajan 500 K (de 700 K a 200 K), para 10% de Sn; y la histéresis es 10 K. La estructura cristalina reportada en dicho trabajo, es una martensita modulada 14 M [68–70].

El sistema atrajo la atención por presentar efecto magnetocalórico inverso en la composición  $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$  mediante un cambio de entropía de  $\Delta S_m=20 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  a un campo magnético de 5T [71]. En la aleación  $Ni_{48.6}Mn_{34.9}Sn_{16.5}$  se ha reportado que el cambio de temperatura adiabática es de  $\Delta T_{ad}=2.8\text{K}$  a 5T durante la TM a 150K en el primer ciclo, de manera reversible sólo se alcanza  $\Delta T_{ad}=0.4\text{K}$  [72].

Posteriormente, se ha buscado incrementar algunas de las propiedades magnéticas de la aleación  $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$  mediante la adición otros elementos. En particular, el germanio que incrementa las temperaturas de transformación pero el cambio de entropía magnética disminuye por la cercanía de la TM con la temperatura de Curie de la fase austenita  $T_C^A$  [73]. Por otra parte, la adición de Co genera que la temperatura de la TM disminuya (10 K/% at. Co), mientras  $T_C^A$  aumenta [74]. El mismo comportamiento presenta la adición de Cr [75].

La adición de Fe produce una disminución en las temperaturas de transformación siguiendo una relación de (40 K/ % at. Fe), y manteniendo la temperatura de Curie casi constante. Además, el Fe en pequeñas cantidades permite que  $\Delta M$  aumente con el campo magnético durante la transformación [76]. El cambio de entropía para 2% de adición de Fe genera un cambio de entropía magnético de  $30 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  a 5T durante la transformación estructural a una temperatura de 180K [77].

Sin embargo, al aumentar el contenido de Fe en Ni-Mn-Sn por encima de 4% se forma la fase  $\gamma$ , ya que la solubilidad es del 3%Fe de acuerdo a lo reportado. Esto provoca que disminuya la cantidad de fase  $L2_1$  que presenta el efecto magnetocalórico [78]. El obtener cintas de aleación mediante la técnica de melt-spinning permitiría obtener aleación con una sola fase y mantener sus propiedades del EMC.

Recientemente se ha reportado efecto elastocalórico en la aleación  $Ni_{45}Mn_{44}Sn_{11}$  mediante medidas directas de cambio de temperatura adiabático de  $\Delta T_{ad} = -5.7$  K, inducidas por esfuerzo de 250 MPa [44]. Estos resultados convierten a dicha aleación en un material interesante para su aplicación en refrigeración en estado sólido por su versatilidad de que presenta tanto el efecto magnetocalórico como el mecano calórico.

Por otra parte, las aleaciones Ni-Mn-In han recibido una importante atención por su fuerte acoplamiento magnetocristalino, lo cual le permite tener saltos de magnetización y cambios en la longitud del material durante el cambio de fase. Además, presenta una histéresis baja de 4K, lo que permitiría obtener valores reversibles de EMC al vencer el ancho de la histéresis por efecto de inducir el cambio de fase con campo magnético. Se ha reportado que el sistema con una composición cercana a  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$  presenta efecto magnetocalórico inverso y el cambio de entropía magnética es  $\Delta S = 15$  J kg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> a 5T, el cual ha sido corroborado por métodos indirectos y semi-directos [79].

En la aleación de  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$  se ha reportado un cambio de temperatura adiabática de  $\Delta T_{ad} = -2$  K a un campo magnético de 1.8T durante la transformación martensítica [29,80–82]. El cambio de temperatura adiabático inducido por campo magnético de forma reversible es de  $\Delta T_{ad} = -0.7$  K a 3T [72]. Además se ha reportado que presenta efecto barocalórico gigante [83].

Como hemos visto hasta ahora, el sistema Ni-Mn-In es interesante por presentar efectos magneto y mecano calóricos de forma reversible. Un aspecto importante en este tipo de aleaciones es el orden químico: cuando el material se encuentra ordenado químicamente con estructura  $L2_1$ , el acople magneto-estructural genera interacciones ferromagnéticas debido a que las distancias interatómicas entre átomos de Mn-Mn son mayores respecto que cuando la aleación presenta orden B2. Ya que en la estructura tipo B2, los átomos de Mn pueden compartir posiciones con el tercer elemento como Sn o In. Esto último, genera que la interacción magnética entre estas especies sea anti-ferromagnética. En el sistema Ni-Mn-In se ha obtenido la temperatura a la cual ocurre la transición de orden químico mediante calorimetría diferencial de barrido. Se reporta también, que dicha temperatura depende de la composición química de la aleación. Para la aleación  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$  la transición se encuentra alrededor de 960 K [50].

Una mayor magnetización de saturación entre la estructura  $L2_1$  es originada por una mayor diferencia de anisotropía magneto cristalina, donde la estructura tipo B2 presenta menor magnetización de saturación debido a una baja anisotropía magneto cristalina [84].

El estudio del efecto del orden químico es importante desde el punto de vista de las propiedades magnéticas, por lo que una forma de obtener este tipo de estructuras es mediante el proceso de solidificación rápida. Por lo que resultaría interesante estudiar el efecto de la rapidez de enfriamiento en la solidificación rápida sobre las propiedades magnetocalóricas en la aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ .

#### 1.14 Aleaciones Ni-Fe-Ga.

Entre las aleaciones con estructura tipo Heusler base Níquel, se encuentran las aleaciones base Ni-Fe-Ga. En especial, la aleación  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  cuyas temperaturas de transformación se encuentran alrededor de la temperatura ambiente y que se le suele dar tratamientos térmicos de  $900^{\circ}\text{C}$  por 24 h para homogenizar y 1h a  $500^{\circ}\text{C}$  para ordenar químicamente y obtener la fase  $\text{L}_{21}$ . Las temperaturas de transformación se pueden modificar mediante la sustitución de Fe por Ni. El alto contenido de Fe produce que las temperaturas de transformación disminuyan, por lo que es posible mediante cambios de composición obtener la transformación martensítica dentro de un intervalo de interés como es el caso la refrigeración mecano-calórica a temperatura ambiente [85]. Las estructuras cristalinas han sido estudiadas mediante difracción de neutrones y mediante microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM), donde se ha podido identificar las modulaciones  $6\text{M}$ , cuya estructura es análoga a la  $7\text{M}$  [86].

Además, se ha observado las modulaciones  $5\text{M}$  y  $\text{L}_{10}$ , en la aleación monocristalina  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  presentando un cambio de modulación de  $10\text{M}$  a  $14\text{M}$  y después de  $14\text{M}$  a  $\text{L}_{10}$ . Esto último, permite alcanzar deformaciones hasta un 12% a 100MPa durante la transformación inducida por esfuerzo a temperatura ambiente [87], lo cual lo hace atractivo para el uso como sensores o micro actuadores. La transición  $\text{L}_{21}$ - $\text{B}_2$  en la aleación  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  se ha reportado que ocurre a 925K [88].

Sin embargo, se ha observado que el sistema es susceptible a la precipitación de fase  $\gamma$  [85]. Dicha fase rica en contenido de Fe se obtiene en tratamientos térmicos por debajo de los  $1000^{\circ}\text{C}$  y se forma en las fronteras de grano. La presencia de esta segunda fase, genera que el esfuerzo crítico para inducir el cambio de fase sea mayor que cuando hay una sola fase y genera que la meseta que se forma durante el efecto superelástico tenga una pendiente mayor que aquella donde el material no tiene segundas fases. Esto es originado porque durante la nucleación y el crecimiento de las nuevas placas de la fase martensita necesitan un mayor esfuerzo para inducir el cambio de fase, debido a la distorsión local de la red. La microestructura formada por un material bifásico permite por otro lado, aumentar la ductilidad, debido a que la fase  $\gamma$  es una fase suave con respecto a la matriz y la generación de dislocaciones y el acomodo de la plasticidad son más pronunciados en la interface  $\beta/\gamma$  [89]. La generación de esfuerzos residuales originada por las dislocaciones formadas durante los ciclos de carga y descarga, produce martensita inducida por esfuerzo.

Generando con ello que el esfuerzo crítico para inducir el cambio de fase disminuya por efecto del entrenamiento del material como se ha observado en el sistema Ni-Mn-Sn [44]. Esto ha sido corroborado en el sistema Ni-Fe-Ga, donde el esfuerzo crítico disminuye conforme se hace el ciclado de carga y descarga [89].

El efecto elastocalórico obtenido de forma directa mediante el cambio de temperatura adiabático en la aleación  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  monofásica al aplicar esfuerzo uniaxial ( $45\text{K GPa}^{-1}$ ), ha mostrado un  $\Delta T_{\text{ad}}=-6\text{K}$  a  $133\text{MPa}$  a compresión. Al aplicar una carga cíclica se ha obtenido un  $\Delta T_{\text{ad}}=-4\text{K}$  reversible y que es estable a más de 100 ciclos en un sistema bifásico. El límite elástico es de  $1\text{GPa}$  para la fase austenita, recordando que este valor no se debe de exceder cuando se induce la transformación martensítica por esfuerzo [89].

El efecto superelástico que presenta el sistema Ni-Fe-Ga permite obtener un buen desempeño en el efecto elastocalórico, tanto con una microestructura monocristalina como con una policristalina [89,90]. Por otra parte, ciertas aleaciones en bulto de este sistema puede presentar precipitados ricos en Fe de fase  $\gamma$ . Por esta razón, resulta interesante sintetizar el material mediante la técnica de solidificación rápida para evitar segundas fases, permitiendo determinar mediante curvas de deformación con temperatura el cambio de entropía mediante las relaciones de Maxwell.

## *Objetivo General*

Estudiar las propiedades de los efectos magnetocalórico y elastocalórico al adicionar un elemento sustitucional al sistema de estudio o al modificar el orden químico del material en aleaciones tipo Heusler base Ni producidas por solidificación rápida

### *Objetivos Particulares*

- Estudiar la influencia de la adición Fe y el efecto del campo magnético sobre la transformación martensítica y el efecto magnetocalórico en las cintas con memoria de forma  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$  elaboradas por solidificación rápida.
- Analizar el efecto de la rapidez de enfriamiento sobre las temperaturas de transformación martensítica, las propiedades magnéticas y efecto magnetocalórico en las cintas producidas por la solidificación rápida en la aleación ferromagnética  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ .
- Estudiar el comportamiento termo-mecánico de las cintas Ni-Fe-Ga y Ni-Mn-Sn obtenidas por solidificación rápida mediante el análisis de la microestructura, estructura cristalina, comportamiento mecánico a través de ensayos de esfuerzo-deformación y ensayos de deformación en función de la temperatura a esfuerzo constante. Además determinar el efecto elastocalórico.
- Estudiar la influencia de la adición de cobre sobre las propiedades estructural, magnéticas y propiedades termoelásticas de las cintas  $\text{Ni}_{44-x}\text{Cu}_x\text{Co}_6\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  ( $x=1-4$  % at.). Además evaluar el efecto magnetocalórico y elastocalórico en el material.



## *Capítulo 2: Estudio de la influencia de la adición de Fe y el efecto del campo magnético sobre la transformación martensítica y el efecto magnetocalórico en cintas con memoria de forma Ni<sub>50</sub>Mn<sub>40</sub>Sn<sub>10</sub> elaboradas por solidificación rápida.*

### 2.1 Introducción y antecedentes

La aleación Ni<sub>50</sub>Mn<sub>37</sub>Sn<sub>13</sub> presenta un cambio de entropía magnética de  $\Delta S_m = 20 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  a un campo magnético de 5T con una baja histéresis térmica ( $\Delta H_{\text{hist}} = 7 \text{ K}$ ) haciendo que estas aleaciones sean una opción viable para su aplicación en refrigeración en estado sólido [22,71].

Las propiedades magnéticas de las aleaciones del sistema Ni-Mn-Sn se deben a la interacción de los átomos de manganeso-manganeso y sus distancias interatómicas. Por esta razón, la adición de un cuarto elemento se realiza con el fin de incrementar las distancias interatómicas entre Mn-Mn y con ello mejorar sus propiedades magnéticas, en especial el salto de magnetización durante la transformación martensítica. La incorporación de un cuarto elemento como Cu, Cr, Ga, Co o Fe en el sistema Ni-Mn-Sn modifica las temperaturas de transformación martensítica y el incremento de la magnetización durante la TM [16,75,95–97]. Se ha reportado que la sustitución de Mn por Fe produce que la transformación martensita se desplace hacia bajas temperaturas siguiendo una relación de  $\Delta T_0 = -21 \text{ K} / \% \text{ at. Fe}$  para el sistema Ni<sub>50</sub>Mn<sub>36-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn<sub>14</sub> en bulto. Además, la histéresis térmica durante la transformación martensítica y la temperatura de Curie de la fase austenita aumentan con el contenido de Fe. Así mismo, se observa un aumento del cambio de entropía magnética de  $\Delta S_m = 20 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  a  $\Delta S_m = 30 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  a 5T con la adición de 3% de Fe. Sin embargo, el análisis de la microestructura muestra precipitados ricos en Mn observados en bulto [97,98]; si el exceso de precipitados es considerablemente alto, la proporción de material que si presenta TM será cada vez menor, disminuyendo con ello las propiedades del EMC del material en conjunto. Se podría evitar los precipitados producidos por la síntesis tradicional mediante la técnica de solidificación rápida, permitiendo retener la fase estable alta temperatura.

#### Objetivo:

Estudiar la influencia de la adición Fe y el efecto del campo magnético sobre la transformación martensítica, propiedades magnéticas y el efecto magnetocalórico en las cintas con memoria de forma Ni<sub>50</sub>Mn<sub>40</sub>Sn<sub>10</sub> elaboradas por solidificación rápida.

Analizar el efecto de la adición de Fe sobre el parámetro de red de la fase austenita y el volumen de la celda cristalina durante la transformación martensítica que pueda aumentar la distancia entre Mn-Mn modificando las propiedades magnéticas.

### Hipótesis:

La adición de Fe hasta X=8% atómico en la aleación  $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Fe}_x$  mejorará las propiedades magnéticas y magnetocalóricas de la aleación evitando la presencia de segundas fases al ser sintetizadas por solidificación rápida.

## 2.2 Experimentación

Se elaboraron las aleaciones policristalinas de  $\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$  ( $x = 0, 2, 4, 6, 8$  (% at)) en un horno de arco eléctrico en atmósfera de argón a partir de elementos puros (>99,9%). Se refundieron varias veces para garantizar la homogeneidad del material. Posteriormente se sintetizaron las cintas por la técnica de solidificación rápida o melt-spinning a una velocidad tangencial de rueda de  $35\text{ms}^{-1}$  en atmósfera de argón a una presión de la cámara de 0.8 bar y una presión de inyección de  $\Delta P=0.2$  bar, este proceso se discute a mayor detalle en el siguiente apartado. El análisis de las propiedades térmicas de las cintas se realizó mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (rampa de  $10\text{Kmin}^{-1}$ ) en el equipo DSC Q200 de TA Instruments. El análisis de la microestructura se realizó a temperatura ambiente en el equipo de microscopía electrónica de barrido SEM FEI-Helios Nanolab 600 y el análisis elemental se obtuvo en el microscopio Hitachi equipado con EDS-SEM (UPV-EHU).

El análisis de la estructura cristalina y parámetros de red se realizó a partir de los resultados obtenidos en el equipo de difracción de rayos X Bruker A8 medidos en polvo entre 277K y 465K a un intervalo de 4K por medición durante el calentamiento (30kV y 20 mA,  $\lambda_{\text{Cu}}=1.5418\text{\AA}$ ). Las cintas se pulverizaron a mano. El análisis de la estructura cristalina se llevó a cabo mediante el método de Le Bail en el programa FullProf [66].

Las medidas de las propiedades magnéticas se realizaron en un magnetómetro de muestra vibrante de 1.9T que trabaja de 2 hasta 670K y el magnetómetro de la plataforma Quantum Design PPMS © Evercool-I 9T entre las temperaturas de 5 a 400 K y campos magnéticos de hasta 9T. El campo magnético se aplicó a lo largo de las cintas para evitar el campo desmagnetizante. La temperatura de Curie de las fases magnéticas se obtuvo a partir de las curvas de magnetización a campo constante ( $\mu_0 H=5\text{ mT}$ ) mediante el uso del método convencional de las tangentes [99].

## 2.3 Proceso de solidificación rápida

Para la elaboración de las cintas se emplea un horno de inducción, el cual se compone de una bobina conductora en cuyo interior se coloca el material dentro del crisol. Al hacer pasar una corriente alterna por la bobina induciéndose una corriente de Foucault dentro del material que permiten fundirlo. La intensidad del campo electromagnético estará en función de la potencia, frecuencia, número de espiras y geometría de la bobina, con lo que se puede controlar el proceso de fundición.

El crisol tiene en la punta una ranura por la cual el material en estado líquido puede ser inyectado por una diferencia de presión entre la cámara y el crisol, donde el material al salir del crisol, choca con una rueda de cobre que se encuentra girando a una velocidad determinada. Durante el choque el material experimenta un sobre enfriamiento le permite solidificar muy rápidamente. La superficie del disco de cobre y sus imperfecciones sirven como centros de nucleación, de tal forma que la cara que se encuentra en contacto con la rueda presenta un tamaño de grano muy fino, el cual crece en la dirección perpendicular a la superficie de la rueda, generando un crecimiento columnar dentro del material hasta llegar a la cara libre de contacto, lo cual produce una orientación preferencial del material.

En la Figura 2.1 se muestra el equipo de solidificación rápida “*melt spinner*”, donde se observa la bobina conductora, la rueda de cobre y el crisol elaborado a base de cuarzo y que tiene un recubrimiento de nitruro de boro, que permite evitar la oxidación del material por contacto las paredes de cuarzo. Otros materiales con los que se elaboran los crisoles son la alúmina  $Al_2O_3$ .

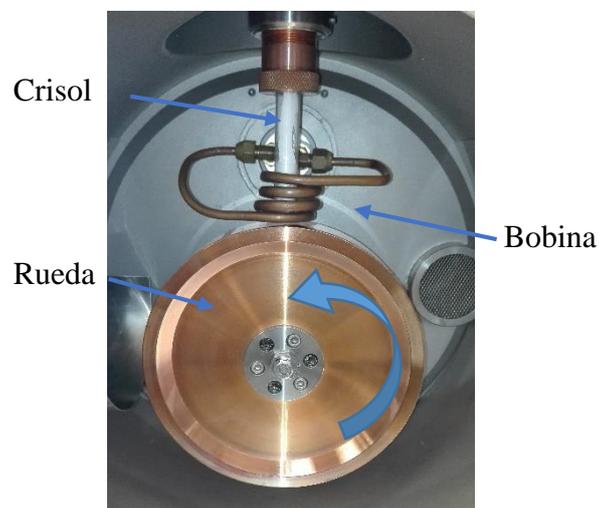


Figura 2.1 Equipo de solidificación rápida “*Melt Spinner*”

Los parámetros que se pueden controlar en el proceso son: atmósfera y la presión de la cámara, presión de inyección, altura del crisol con respecto a la rueda, temperatura de inyección y la velocidad de la rueda. La fundición e inyección del material se puede llevar a cabo mediante una atmósfera controlada, permitiendo evitar la oxidación.

La temperatura de inyección (mayor al punto de fusión) junto con la velocidad de la rueda son parámetros que afectaran el sobre enfriamiento del material, la microestructura, orden químico y dimensiones finales de las cintas.

Un sobrecalentamiento excesivo puede generar que el material fluya antes de ser inyectado por la diferencia de presión formándose esperas por tensión superficial, donde la trayectoria del metal no toca la rueda por efecto de la turbulencia del gas al interior de la cámara. Esto dependerá parcialmente de la masa del material y área de la salida del crisol.

El aumento de la presión de inyección genera un aumento en el espesor de las cintas. Mientras que el espesor de las cintas disminuye al aumentar la temperatura de sobrecalentamiento por encima del punto de fusión al mantener la velocidad tangencial de la rueda constante [100].

## 2.4 Resultados

### 2.4.1 Caracterización de la transformación

En la Figura 2.2 se muestran las curvas de calorimetría diferencial de barrido vs temperatura en función del contenido de Fe. Las temperaturas de transformación martensítica  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  y  $A_f$  se muestran en la Tabla 1, corresponden al inicio y final de las reacciones exotérmicas (enfriamiento) y endotérmicas (calentamiento), respectivamente. La transformación martensítica se desplaza de alta temperatura a temperatura ambiente (en promedio de 440 K a 290 K) al incrementar del 0 al 8 % at de la cantidad de Fe. Las temperaturas de transición de las aleaciones de 6% y 8 % at son interesantes para la refrigeración a temperatura ambiente.

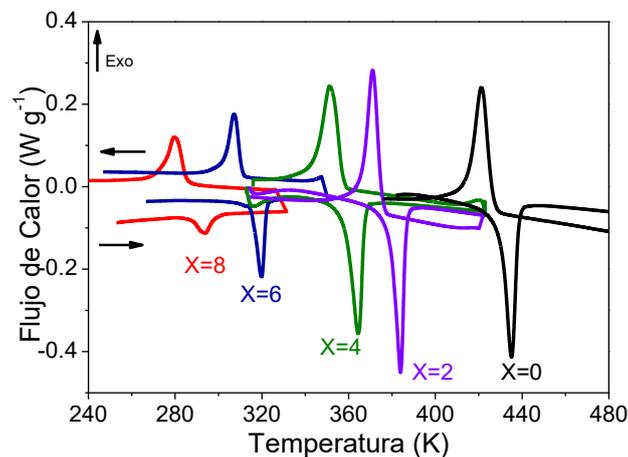


Fig. 2.2 Curvas de calorimetría diferencial de barrido de las cintas  $Ni_{50-x}Fe_xMn_{40}Sn_{10}$  % at.

Las temperaturas de transformación se ajustan a un comportamiento lineal con la cantidad de Fe adicionado, donde el valor de la pendiente de la recta es  $\Delta T_0 = -17$  K/% at. Fe ( $\Delta T_0 = M_s + A_f / 2$ ). En comparación, se ha reportado que la sustitución de Mn por Fe genera un mayor el desplazamiento de las temperaturas de transformación, al presentar una relación de  $\Delta T_0 = 21$  K/% at. Fe en la aleación de  $Ni_{50}Mn_{36-x}Fe_xSn_{14}$  [97].

La histéresis térmica, estimada como  $\Delta H_{hist} = A_f - M_f$  (ver Tabla 1), se encuentra entre 11 K y 14 K, y no presenta dependencia particular con el contenido de Fe. Sin embargo, al substituir Mn por Fe, se ha reportado que la histéresis térmica aumenta de 12 K a 27 K [97]. Este comportamiento está relacionado con la formación de precipitados originados por el método de síntesis del material.

En la Figura 2.3 se muestra el comportamiento de las temperaturas de transformación martensítica en función del parámetro e/a disminuye con la adición de Fe, lo cual podría generar que las temperaturas de transformación disminuyan, como se ha reportado en la literatura [101,102].

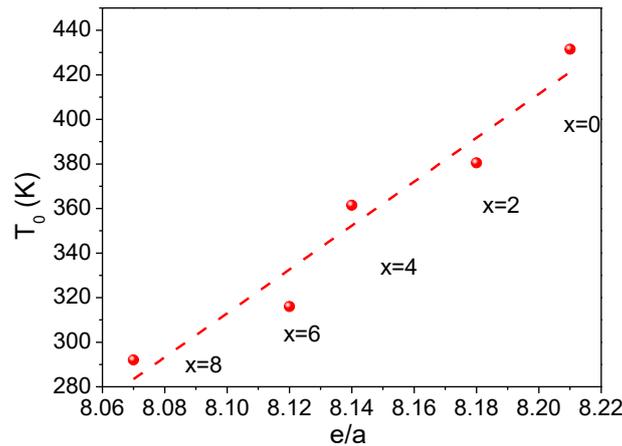


Fig. 2.3 Comportamiento de las temperaturas de transformación en función de la relación e/a para las cintas  $Ni_{50-x}Fe_xMn_{40}Sn_{10}$  % at.

La entalpía de transformación disminuye con la adición de Fe de  $16.5 \text{ Jg}^{-1}$  a  $12.9 \text{ Jg}^{-1}$  para Fe de 0% y 8 % at, como se muestra en la Figura 2.4; Cabe señalar que conforme las temperaturas de transformación disminuyen también lo hace la entalpía de transformación.

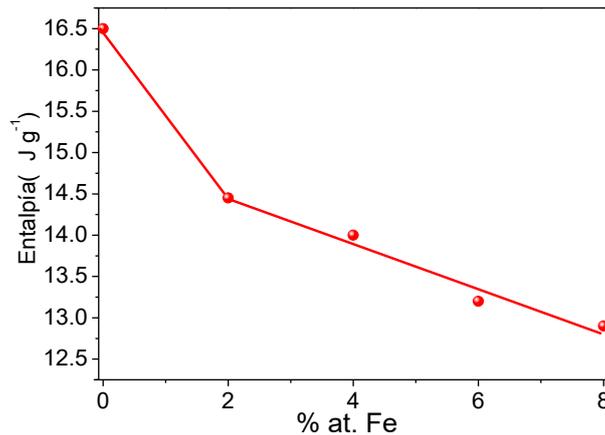


Fig. 2.4 Entalpía de transformación en función del contenido de Fe para las cintas  $Ni_{50-x}Fe_xMn_{40}Sn_{10}$ .

## 2.4.2 Análisis de la microestructura y análisis químico elemental

En la Figura 2.5 se muestra la microestructura de las cintas sobre la superficie libre de no contacto con la rueda de (a)  $Ni_{50.3}Mn_{39.7}Sn_{9.9}$  y (b) de  $Ni_{48.5}Mn_{39.5}Sn_{9.8}Fe_{2.2}$  obtenidas mediante SEM

tomadas con el detector de electrones secundarios. La microestructura presenta granos de forma irregulares con un tamaño entre 1 a 8  $\mu\text{m}$ , en los que se observa las maclas características de la fase martensita. Además, se pueden observar la existencia de poros intergranulares, los cuales se forman durante el método de síntesis y están relacionados con la fragilidad de las cintas; estos defectos superficiales han sido observados en Ni-Mn-In [103].

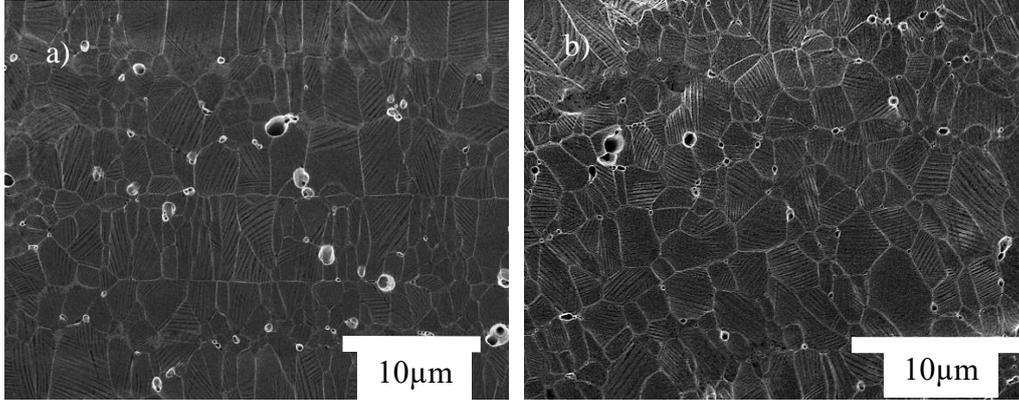


Fig. 2.5 Foto micrografías de las cintas a)  $\text{Ni}_{50.3}\text{Mn}_{39.7}\text{Sn}_{9.9}$  y b) de  $\text{Ni}_{48.5}\text{Mn}_{39.5}\text{Sn}_{9.8}\text{Fe}_{2.2}$  de la superficie libre de las cintas.

Tabla 1: Composición química, concentración electrónica (e/a), temperaturas de transformación características, histéresis térmica ( $\Delta H_{hist}$ ), cambio de volumen durante la TM ( $\Delta V/V$ ), temperatura de Curie de la fase martensita y austenita obtenidas mediante curvas de magnetización con temperatura a bajo campo para las cintas  $\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ .

x	Composición química	e/a	$T_{MS}$ (K)	$T_{MF}$ (K)	$T_{AS}$ (K)	$T_{AF}$ (K)	$\Delta H_{hist}$ (K)	$ \Delta H $ ( $\text{J g}^{-1}$ )	$\Delta V/V$ (%)	$T_C^M$ (K)	$T_C^A$ (K)
0	$\text{Ni}_{50.3}\text{Mn}_{39.7}\text{Sn}_{9.9}$	8.21	425	408	423	438	13	16.5	1.1	185	444
2	$\text{Ni}_{48.5}\text{Mn}_{39.5}\text{Sn}_{9.8}\text{Fe}_{2.2}$	8.18	375	358	377	386	11	14.4	1.1	176	393
4	$\text{Ni}_{46.6}\text{Mn}_{39.4}\text{Sn}_{9.9}\text{Fe}_{4.0}$	8.14	356	340	356	367	11	14.0	1.2	174	369
6	$\text{Ni}_{45.2}\text{Mn}_{38.6}\text{Sn}_{9.9}\text{Fe}_{6.3}$	8.12	310	297	309	322	12	13.2	1.3	181	322
8	$\text{Ni}_{42.6}\text{Mn}_{39.6}\text{Sn}_{9.7}\text{Fe}_{8.1}$	8.07	285	267	286	299	14	12.9	1.4	171	287

En la Figura 2.6 se muestra la sección transversal de las cintas  $\text{Ni}_{48.5}\text{Mn}_{39.5}\text{Sn}_{9.8}\text{Fe}_{2.2}$  obtenidas mediante SEM con los detectores de electrones (a) secundarios y (b) retrodispersados. El material muestra en la superficie superior un refinamiento de grano característico de la cara que estuvo en contacto con la rueda durante la solidificación (“Chill zone”) que es en ella que comienza la nucleación; de ahí crece el grano de manera columnar en la dirección de solidificación, y termina en la superficie libre de la cinta. En la Figura 2.6 (b) se muestra que no hay una variación en la composición química o presencia de segundas fases dentro de la aleación, a diferencia de estudios en bulto obtenido por fundición en horno de arco eléctrico y posterior tratamiento térmico, donde

se ha reportado la presencia de segundas fases [78,98]. El resto de las composiciones (no mostradas aquí) presentan el mismo comportamiento que las cintas X=2.

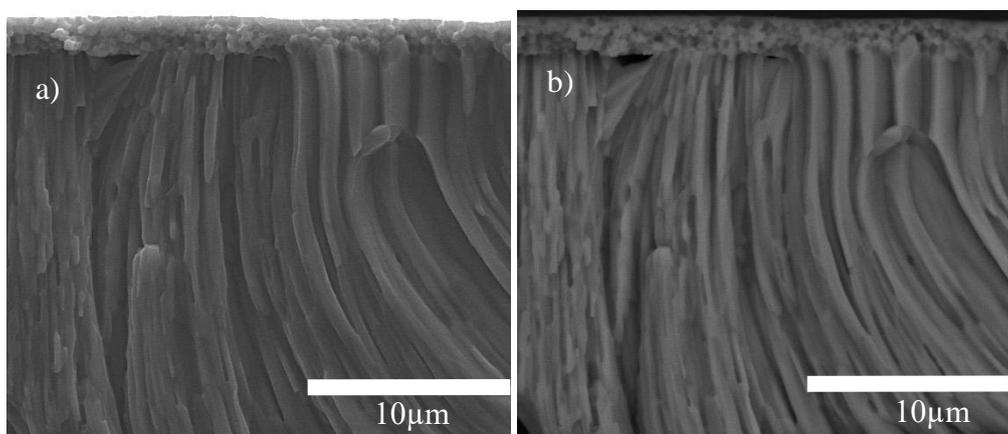


Fig. 2.6 Foto micrográficas de la sección transversal de las cintas de  $Ni_{48.5}Mn_{39.5}Sn_{9.8}Fe_2$  tomada mediante la detección de a) electrones secundarios y b) electrones retro dispersados.

El análisis químico elemental se llevó a cabo mediante espectroscopia de dispersión de energía, los resultados se muestran en la Tabla 3, el cual se hizo sobre la cara libre de las cintas en diferentes zonas y diferentes cintas. La composición nominal es similar a la obtenida mediante el análisis químico elemental EDS y la desviación estándar en general es de menor a 0.4 %, por lo que se descarta alguna influencia sobre las temperaturas de transformación martensítica originada por una variación entre la composición nominal y la medida.

Tabla 2. Resultados del análisis químico elemental obtenido por SEM-EDS para las cintas  $Ni_{50-x}Mn_{40}Sn_{10}Fe_x$ .

%Fe	Ni	Mn	Sn	Fe
0	50.3±0.3	39.7±0.3	9.9±0.1	0
2	48.5±0.7	39.5±0.1	9.8±0.2	2.2±0.2
4	46.6±0.2	39.6±0.3	9.7±0.1	8.1±0.1
6	45.2±0.2	38.6±0.2	9.9±0.1	6.3±0.1
8	42.6±0.2	39.6±0.3	9.7±0.1	8.1±0.1

### 2.4.3 Análisis de la estructura cristalina y parámetros de red.

Las reglas de Hume-Rothery permiten conocer si habrá miscibilidad entre el solvente y el soluto evitando la presencia de segundas fases dentro del material, donde la diferencia relativa entre radios atómicos metálico no debe de exceder el 15%, por encima de este porcentaje la solubilidad estará limitada. Además, la estructura cristalina de los dos elementos debe ser idéntica, al igual que la valencia y electronegatividad para lograr la máxima solubilidad [104]. En el presente estudio, la adición sustitucional de Ni por Fe en el sistema Ni-Mn-Sn cumple con las reglas de

Hume-Rothery, ya que la variación de radios entre los átomos de Ni y Fe es menor al  $\pm 15\%$ , donde la variación del radio atómico es del  $0.08\text{\AA}$  (6.5%) y los radios atómicos considerados son  $1.24\text{\AA}$  y  $1.32\text{\AA}$  para el Ni y Fe, respectivamente [105].

El análisis de la estructura cristalina a diferentes temperaturas se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X y el ajuste de los parámetros de red se realizó mediante el método de Le Bail, el cual no considera las posiciones atómicas. Para ayudar a discernir entre el efecto del desplazamiento del patrón de difracción (debido a la preparación de las muestras) y el de la adición de Fe sobre los parámetros de red de la fase se realizaron medidas de rayos X incorporando un material con una estructura cristalina conocida en polvo (NaCl grado reactivo). En este primer análisis se ajustaron entre otros parámetros, el fondo (background), la forma del perfil del patrón de difracción, el desplazamiento del patrón de difracción (zero) y los parámetros de red de las fases presentes.

Para el análisis de la estructura cristalina de la fase martensita fue necesario hacer una aproximación teniendo en cuenta únicamente las intensidades de mayor amplitud, para determinar la modulación que presenta, se realizó otra aproximación donde se consideraron las reflexiones secundarias correspondientes a la modulación teniendo en cuenta las intensidades más débiles. Para profundizar en el tema del tipo de modulación y empleo del método de Le-Bail ver el siguiente trabajo ya reportado en el sistema Ni-Mn-Ga [106].

Los parámetros de red iniciales se tomaron a partir de los reportados en la literatura analizando las modulaciones 5M, 6M y 7M [64,67,70,107].

En la Figura 2.6 se muestra el ajuste del patrón de difracción de la fase martensita de  $\text{Ni}_{48.5}\text{Mn}_{39.5}\text{Sn}_{9.8}\text{Fe}_2$  y el polvo de NaCl medidos a temperatura ambiente. El ajuste del perfil del patrón de difracción de la fase martensita se hizo mediante una celda ortorrómbica con un grupo espacial P222 y con una modulación 6M, con vector de modulación a lo largo del parámetro  $a$  de la celda ortorrómbica; dicha modulación ha sido corroborada mediante estudios de TEM [67]. En el ajuste no se consideraron los esfuerzos residuales y la orientación preferencial (textura). En el recuadro de la Figura 2.6 se muestra un acercamiento entre  $35^\circ$  y  $50^\circ$  de  $2\theta$  para poder ver de una mejor forma el ajuste del patrón de difracción. Los resultados del ajuste de los parámetros de red se muestran en la Tabla 3, los resultados de bondad del ajuste son  $R_p=29.5$ ,  $R_{wp}=27.7$ ,  $R_e=17.8$  y  $\chi^2=2.4$ . La calidad del resultado del ajuste valores  $R_p$  es el factor del perfil,  $R_{wp}$  es el factor del perfil ponderado esperado y refleja la evolución del refinamiento,  $R_e$  es el valor ponderado esperado e indica la calidad de los datos experimentales, mientras que  $\chi^2$  es la bondad del ajuste que se obtiene como la relación  $(R_{wp}/R_e)^2$ ; a *grosso modo*, entre más bajos sean estos valores mejor será el ajuste.

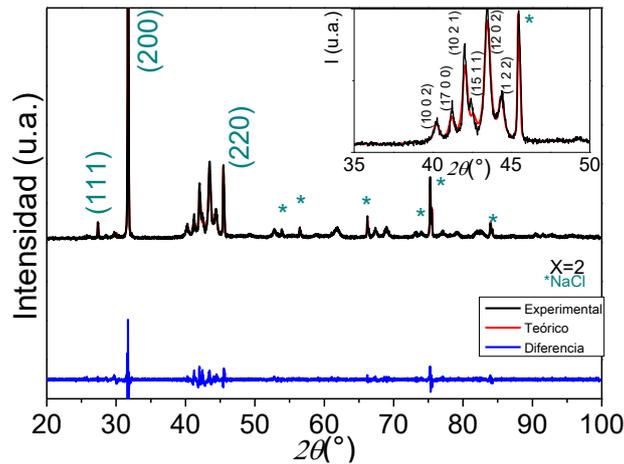


Fig. 2.7 Patrón de difracción de las cintas de  $Ni_{48.5}Mn_{39.5}Sn_{9.8}Fe_2$  y  $NaCl$  polvo (indicados con \* en la gráfica) a temperatura ambiente.

En la Figura 2.8 se grafican los patrones de difracción para las cintas de  $Ni_{48.5}Mn_{39.5}Sn_{9.8}Fe_2$  a diferentes temperaturas durante el calentamiento. El patrón de difracción de la fase estable a temperaturas por debajo de 377K corresponde a la fase martensita y cuya reflexión principal se encuentra a  $43^\circ$  ( $2\theta$ ). Entre las temperaturas 377-385K crece la intensidad de la reflexión principal de la fase austenita a  $42.2^\circ$  ( $2\theta$ ) mientras las intensidades de la difracción de la fase martensita disminuyen por efecto del cambio de fase. Para temperaturas superiores a 389K se observa una sola reflexión que pertenece a la fase austenita. El comportamiento es el mismo para el resto de las cintas. Las temperaturas donde ocurre el cambio de fase son similares a las obtenidas mediante calorimetría diferencial de barrido.

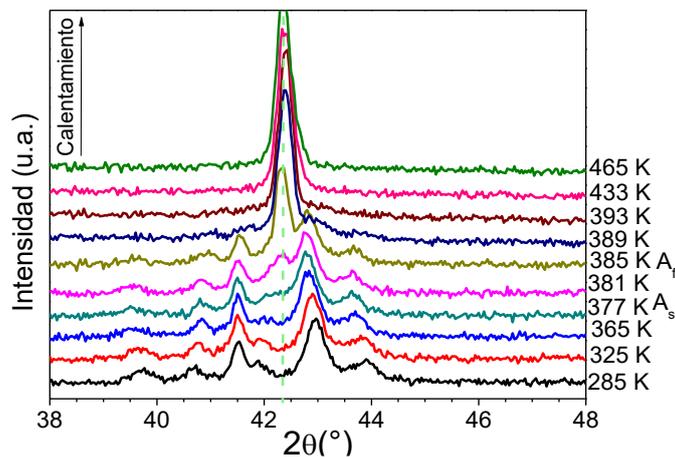


Fig. 2.8 Patrones de difracción de las cintas de  $Ni_{48.5}Mn_{39.5}Sn_{9.8}Fe_2$  a diferentes temperaturas durante la TM.

Para analizar los patrones de termo difracción y estudiar la evolución de los parámetros de red en función de la temperatura y el contenido de Fe se empleó el método secuencial de ajuste incluido en la suite FullProf, considerando como valores iniciales los parámetros de red obtenidos en los difractogramas con  $NaCl$ . En este caso se ajustan inicialmente los parámetros que no dependen de la muestra, como el desplazamiento del difractograma y los parámetros de forma del perfil del patrón de difracción entre otros. Finalmente para el ajuste secuencial en función de la temperatura

antes y después de la TM, se consideran únicamente los parámetros de fondo ajustados a un polinomio de orden 6 y los parámetros de celda. Los ajustes durante la TM se realizaron por separado, sin el modo secuencial. Los resultados del parámetro de celda obtenidos de los difractogramas con y sin sal se observan en la Tabla 3; se puede observar que los valores de los parámetros de red son similares en el caso del ajuste con y sin sal. No se compara el contenido de X=8% porque a temperatura ambiente hay una coexistencia de fases de austenita y martensita, lo que disminuye la intensidad de las reflexiones de la fase martensita que corresponden a la modulación.

Tabla 3. Parámetros de red de la fase martensita medidos a temperatura ambiente obtenidos a partir de ajustes con NaCl y sin NaCl a partir del método secuencial.

% at	Ajuste con NaCl (Å)			Ajuste sin NaCl (Å)		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
<b>0</b>	6.22	5.92	5.60	6.21	5.93	5.59
<b>2</b>	6.21	5.96	5.66	6.22	5.96	5.61
<b>4</b>	6.21	5.96	5.66	6.22	5.96	5.63
<b>6</b>	6.30	5.92	5.67	6.24	5.97	5.66
<b>8</b>	----	----	----	6.24	5.96	5.69

En la Figura 2.9 se observa el ajuste de los patrones de difracción para las cintas de Ni<sub>48.5</sub>Mn<sub>39.5</sub>Sn<sub>9.8</sub>Fe<sub>2</sub> para la fase austenita y martensita medidas a 397 K y 277 K, respectivamente. La estructura cristalina de la fase austenita en la aleación masiva presenta una estructura L2<sub>1</sub> en función del tratamiento térmico, por lo tanto es la esperada. Sin embargo, el análisis del patrón a 397K corresponde a una fase austenita con estructura tipo B2. Esto es consecuencia del sobre enfriamiento producido durante el método de síntesis. Los resultados del ajuste de los parámetros de red para la fase martensita con estructura ortorrómbica son  $a=37.299\pm 0.003\text{Å}$ ,  $b=5.937\pm 0.0005\text{Å}$ ,  $c=5.610\pm 0.0004\text{Å}$  y los resultados de bondad del ajuste son  $R_p=17.9$ ,  $R_{wp}=19.8$ ,  $R_e=19$  y  $\chi^2=1.08$ . Los resultados del ajuste de los parámetros de red para la fase austenita con estructura cúbica B2 son  $a=2.984 \pm 0.0002\text{Å}$ , y los resultados de bondad del ajuste son  $R_p=34.7$ ,  $R_{wp}=20.7$ ,  $R_e=14.3$  y  $\chi^2=2.01$ ,

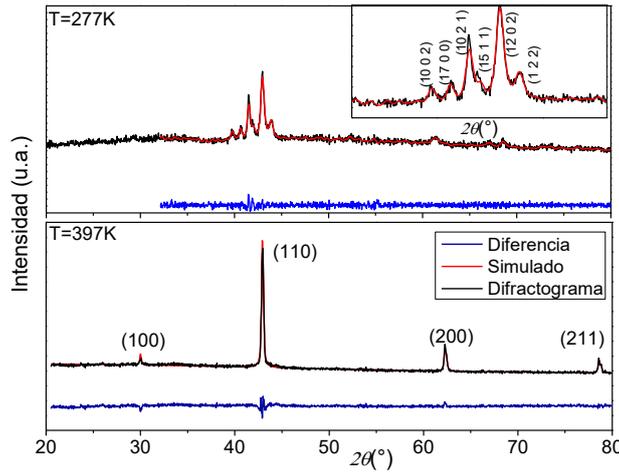


Fig. 2.9 Patrones de difracción de las cintas de  $Ni_{48.5}Mn_{39.5}Sn_{9.8}Fe_2$  a 397K (austenita) y 277K (martensita).

En la Figura 2.10 se muestran los parámetros de red de la fase martensita ( $a_M$ ,  $b_M$ ,  $c_M$ ) y de la fase austenita ( $a_A$ ) en función de la temperatura para los diferentes contenidos de Fe durante el calentamiento. Los parámetros de red  $a_A$  y  $c_M$  aumentan con el contenido de Fe, mientras que los parámetros de red  $a_M$  y  $b_M$  no presentan un cambio significativo al aumentar el contenido de Fe (nótese el cambio de escala). El error de los parámetros de red es inferior a  $s=0.5 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ .

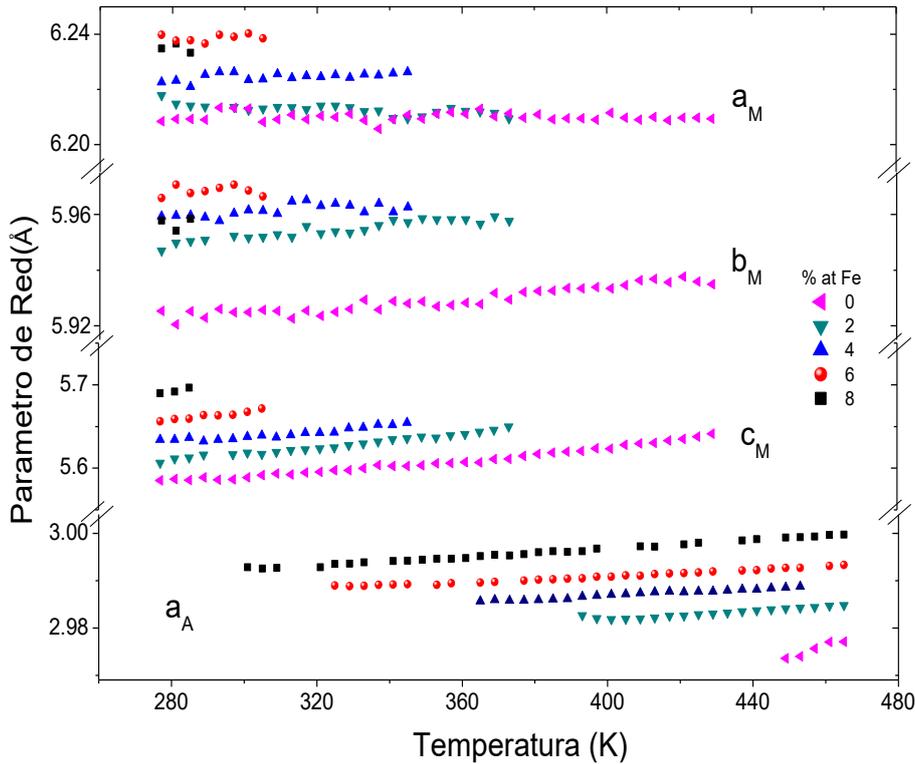


Fig. 2.10 Parámetros de celda de la fase austenita ( $a_A$ ) y martensita ( $a_M$ ,  $b_M$  y  $c_M$ ) de las cintas de  $Ni_{50-x}Mn_{40}Sn_{10}Fe_x$  % at.

En la Figura 2.11 se muestra el volumen de la fase martensita y de la fase austenita en función de la temperatura para los diferentes incrementos de contenido de Fe. A efectos de comparación se consideró el volumen de la celda base de la fase martensita como  $V_M = a_M/6 * b_M * c_M$  y el volumen

de la fase austenita como  $V_A = (a_A \cdot 2)^3$ . Se pueden apreciar las temperaturas a las cuales se produce el cambio de fase de martensita a austenita para cada concentración de hierro. El comportamiento lineal del volumen de la fase martensita y de la fase austenita corresponde a la expansión térmica del material. El coeficiente de expansión térmica se evalúa mediante la siguiente expresión

$$L_f = L_0 [1 + \alpha_L (T_f - T_0)]$$

donde  $\alpha_L$  es el coeficiente de expansión térmica,  $L_f$  y  $L_0$  son la longitud final e inicial, respectivamente.  $T_f$  y  $T_0$  son la temperatura final e inicial, respectivamente. Considerando la longitud como los parámetros de red de la fase austenita, el coeficiente de expansión térmica para Fe=8% atómico es  $\alpha_L(B2) = 1.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , el cual es similar a lo reportado en  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$  es de  $\alpha_L(L2_1) = 1.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  [108].

Durante el cambio de fase, existe un cambio de volumen del material que genera que las distancias interatómicas entre Mn-Mn cambien, generando variaciones en la interacción de intercambio, y en consecuencia las propiedades magnéticas como se discutirá más adelante.

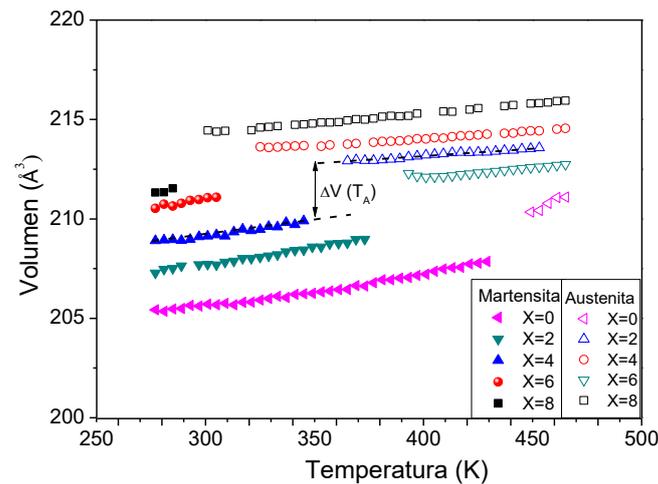


Fig. 2.11 Volumen de la celda cristalina de la fase austenita y martensita en función de la temperatura para los diferentes contenidos de Fe durante el calentamiento.

#### 2.4.4 Propiedades magnéticas

En la Figura 2.12 se muestran las curvas de magnetización en función de la temperaturas medidas bajo el protocolo ZFC-FC-FH [109] a  $\mu_0 \Delta H = 5 \text{ mT}$  para los diferentes contenidos de Fe entre las temperaturas de 5 y 400 K. Para describir el comportamiento magnético de las aleaciones se considerando la aleación con x=8% de Fe para su explicación:

- I. Inicialmente el material se enfría desde el estado térmicamente desmagnetizado en ausencia de campo magnético hasta 5 K (ZFC).

- II. Posteriormente se aplica un campo magnético de  $\mu_0\Delta H=5\text{mT}$  y se hace el barrido de temperatura hasta 400K; durante el calentamiento la magnetización aumenta al acercarse a la temperatura de bloqueo ( $T_B$ ) debido a que la interacción ferromagnética y antiferromagnética (FM-AFM) se debilita; al continuar calentando por encima de esta temperatura, hay una disminución de la magnetización generada por la transición magnética de la fase martensita. Al continuar calentando, nuevamente hay un aumento en la magnetización relacionado con la TM, la cual se ve interrumpida por la transición magnética de la fase austenita (Ver recuadro en la Fig.2.12 para cada aleación).
- III. Posteriormente al enfriar en la presencia del campo magnético aplicado (FC), hay un aumento en la magnetización relacionado con la transición magnética de la fase austenita, el cual se ve interrumpido por la transición de austenita ferromagnética a martensita magnéticamente débil. Al continuar enfriando por debajo de la TM, hay un aumento en la magnetización relacionado con la transición magnética de la fase martensita. Al acercarse a la  $T_B$  se observa que el camino de las curvas ZFC y FC no es el mismo.

El cambio de magnetización entre las curvas ZFC-FC a 5K observado principalmente en las cintas con contenido  $X=8\%$  at Fe, se debe a la interacción magnética FM-AFM [110], mejor conocida como Exchange Bias, la cual se discute en el apartado que tiene el mismo nombre. En general, el aumento entre la separación de ZFC y FC sugiere que la interacción ferromagnética se está favoreciendo al aumentar el contenido de Fe.

Para realizar las medidas magnetización en función de la temperatura para las cintas de  $x=0$  dado que el cambio de fase es martensita paramagnética a austenita paramagnética la medición se realizó aplicando un campo magnético de  $\mu_0\Delta H=0.5\text{T}$ .

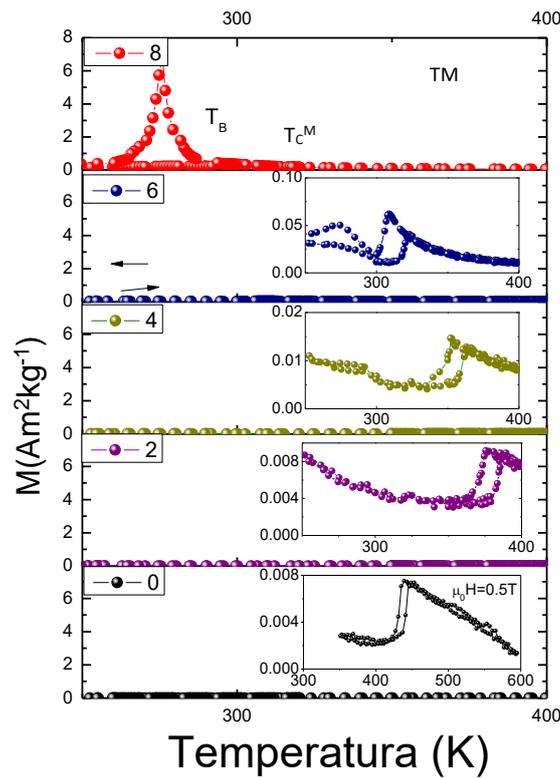


Fig. 2.12 Curvas de magnetización ZFC-FH-FC medidas a  $\mu_0\Delta H=5mT$  para las cintas de  $Ni_{50-x}Mn_{40}Sn_{10}Fe_x$  % at, con excepción  $x=0$  donde el campo magnético fue  $\mu_0\Delta H=0.5T$  solo durante la TM. Los recuadros del lado izquierdo muestran el comportamiento de la magnetización durante la TM, donde  $T_C^M$  y  $T_B$  representan la temperatura de Curie de la fase martensita y la temperatura de bloqueo, respectivamente.

En la Figura 2.13 se observa el comportamiento de la magnetización durante la TM para diferentes valores de campo magnético medido entre 200 K y 400 K durante el enfriamiento; las líneas punteadas son guías visuales para señalar la cinta a la que corresponde cada máximo. El cambio de la magnetización aumenta con el contenido de Fe, por ejemplo, para un campo aplicado de 5T durante la TM se pasa de  $10 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  a  $40 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  para  $x=2$  y  $x=8$  % at. Fe, respectivamente. Se puede ver que la trayectoria que sigue la magnetización para  $x=8$  medida a 5T al pasar de austenita paramagnética a austenita ferromagnética es similar a los demás contenidos de Fe. La disminución de la temperatura de transformación propicia que la energía térmica que mantiene en desorden los momentos magnéticos del material disminuya generando que estos se alineen más fuertemente en la dirección del campo magnético externo aumentando con ello la magnetización.

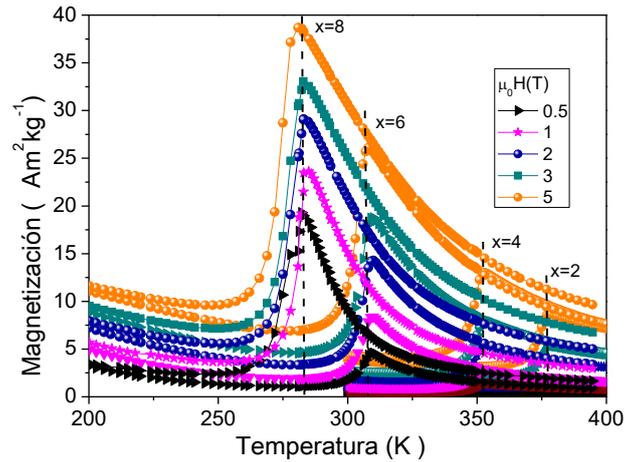


Fig. 2.13 Curvas de magnetización Vs temperatura para las cintas de  $Ni_{50-x}Fe_xMn_{40}Sn_{10}$  medidas durante el enfriamiento para diferentes valores de campo magnético aplicado. Las líneas punteadas son guías visuales para señalar la cinta a la que corresponde cada máximo.

## 2.5 Discusión

En la Figura 2.14 se muestra el diagrama de fases magnético para los diferentes contenidos de Fe, el cual se obtuvo a partir de las curvas de magnetización a bajo campo. En el diagrama se observa que la temperatura de transformación estructural se encuentra muy cercana a la transición magnética, y que ambas temperaturas disminuyen al aumentar el contenido de Fe mientras que la temperatura de Curie de la fase martensita se mantiene casi constante con el incremento de Fe.

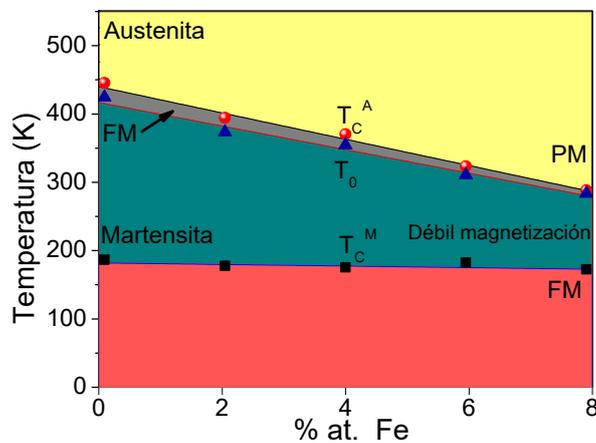


Fig. 2.14 Diagrama de fases magnético en función del contenido de Fe obtenido a 5mT. PM, FM,  $T_C^A$ ,  $T_C^M$  y  $T_0$  corresponde al estado PM (paramagnético) y FM (Ferromagnético), a la temperatura de Curie de la fase austenita ( $T_C^A$ ), martensita ( $T_C^M$ ) y temperaturas de TM ( $T_0$ ), respectivamente.

Se ha reportado en las aleaciones Heusler base Ni-Mn-X (In, Ga, Sb, Al y Sn) que un incremento en la presión hidrostática genera un aumento en la temperatura de Curie de la fase austenita [73,111], lo cual implica que una reducción del volumen de la fase austenita, conlleva una modificación de la temperatura  $T_C^A$ . Con base en lo anterior, el aumento del volumen de la fase austenita ocasionado a la adición de Fe al sistema Ni-Mn-Sn explicaría en parte porque la  $T_C$  de

la fase austenita disminuye. Esto sugiere que la sustitución de Ni por Fe reduce las interacciones de intercambio de espín dependientes del volumen entre átomos de Mn en la austenita.

Por otra parte, estudios realizados mediante espectroscopia Mössbauer en el sistema Ni-Mn-Sn-Fe [98], muestran que el Mn y el Ni son desplazados por átomos de Fe indistintamente dentro de la estructura cristalina  $L2_1$ , los cuales presentan dos configuraciones que permiten momentos magnéticos de  $0.8 \mu_B$  y  $1.4 \mu_B$  dentro de una estructura ortorrómbica de la fase martensita cuando el Mn es sustituido por Fe, mientras que la sustitución de Ni por Fe genera momentos magnéticos más pequeños ( $0.1 \mu_B$ ). Además, cuando existe una ocupación de Fe en sitios de Sn que originalmente eran ocupados por el exceso de átomos de Mn se genera un incremento de la histéresis térmica. Para el caso del trabajo aquí presentado donde se sustituye Ni por Fe durante el método de síntesis, permite pensar que el aumento de la magnetización con el contenido de Fe y del campo magnético (ver Fig. 2.13) es generado por la ocupación de átomos de Fe en los sitios de Mn, lo cual favorece la interacción ferromagnética durante la TM. Además se descarta la ocupación de los átomos de Fe en sitios de Sn, ya que la histéresis térmica ( $\Delta H_{\text{hist}}$ ) durante la TM se mantiene constante.

En la Figura 2.15 se observa el comportamiento de las temperaturas de transformación en función del campo magnético ( $\Delta T_0/\Delta H$ ); el campo magnético externo produce una ligera disminución de las temperaturas de transformación para los diferentes contenidos de Fe al pasar de  $\Delta T_0/\Delta H = -0.06 \text{ K T}^{-1}$  a  $-0.95 \text{ K T}^{-1}$  para  $x=2$  y  $x=8$ . Cuando el desplazamiento de las temperaturas de transformación con el campo magnético es mayor que la histéresis térmica permite inducir el cambio de fase de forma reversible al aplicar un campo magnético externo, y por lo tanto obtener un efecto magnetocalórico reversible (EMC) [9,79].

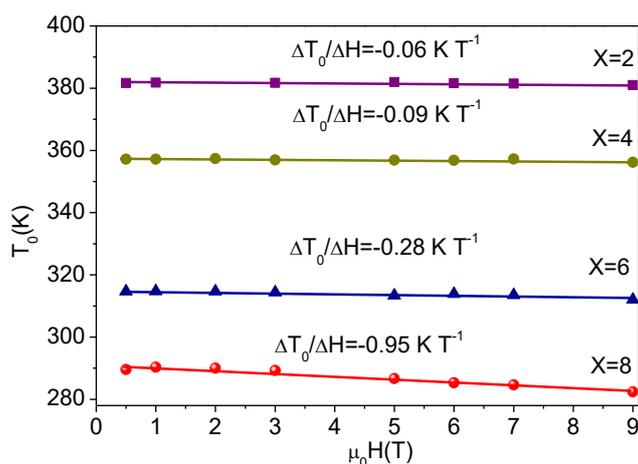


Fig. 2.15 Influencia del campo magnético sobre las temperaturas de transformación para las cintas con diferente contenido de Fe.

El aumento en la magnetización y el desplazamiento de las temperaturas de transformación con el campo magnético, como se muestra en la Figura 2.13, resultan útiles cuando se habla de EMC.

A partir de las curvas de magnetización en función de la temperatura a campo magnético constante se estimó el cambio de entropía magnética para diferentes contenidos de Fe determinado mediante la correspondiente relación de Maxwell [9]. En la Figura 2.16 se muestra que el cambio de entropía magnética durante la TM para los diferentes contenidos de Fe durante el enfriamiento. Al ir enfriando hay un cambio de entropía magnética negativo (EMC convencional) relacionado con la transición magnética de la fase austenita, la cual aumenta con la adición de Fe y el campo magnético siendo más notorio para la  $x=8$ ; al enfriar por debajo de 284K el cambio de entropía magnética toma valores positivos relacionados con la TM, mostrando un EMC inverso; la cual presenta valores mayores al incrementar el contenido de Fe, el intervalo de temperatura del  $\Delta S_M$  aumenta por el desplazamiento de las temperaturas de equilibrio con el campo magnético.

Los valores máximos de  $\Delta S_M$  para la transición de magnética y estructural aumentan con el contenido de Fe. El EMC convencional ( $\Delta S_M < 0$ ) asociado a la transición magnética de la fase austenita alcanza un valor máximo de  $\Delta S_M = -2.5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  para  $x=8$  en un campo aplicado de  $\mu_0 \Delta H = 5 \text{ T}$ ; mientras que el asociado a la transformación estructural (TM) aumenta de  $2.0 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  a  $11.0 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  para  $x=2$  y  $x=8$  % at Fe respectivamente, para los mismo valor de campo magnético.

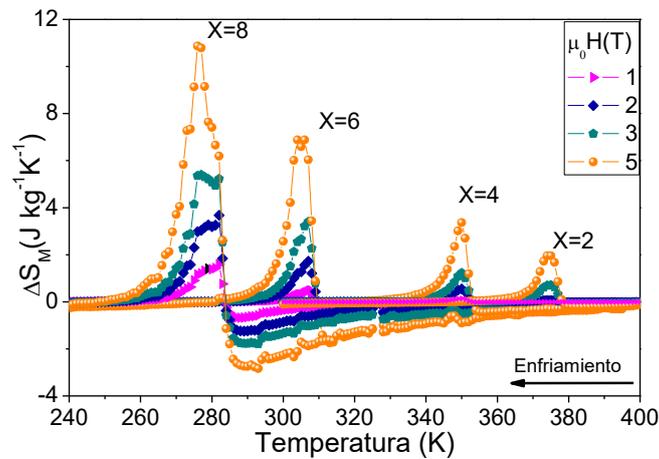


Fig. 2.16 Cambio de entropía magnética a diferentes valores de campo magnético para las cintas  $\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$  ( $x = 2, 4, 6, 8$ )

A manera de resumen en la Figura 2.17 se muestra el cambio de entropía magnética máxima obtenido a diferentes campos magnéticos para las cintas. El  $\Delta S_M^{\text{max}}$  aumenta para los diferentes campos magnéticos aplicados y con el contenido de Fe.

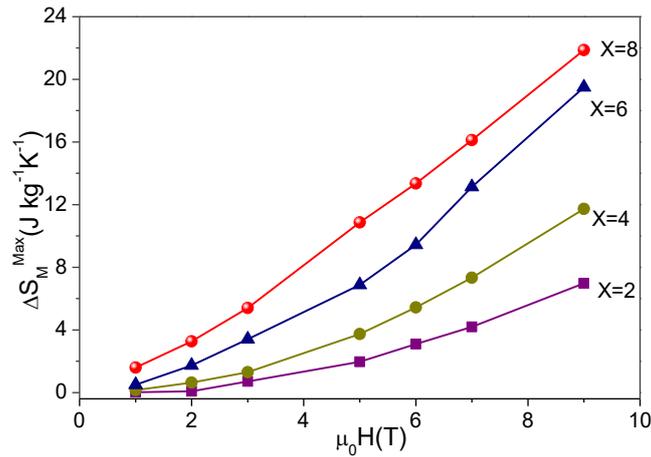


Fig. 2.17 Cambio de entropía magnética máxima a diferentes valores de campo magnético para las cintas  $Ni_{50-x}Fe_xMn_{40}Sn_{10}$  ( $x = 2, 4, 6, 8$ )

Otro valor relacionado con el EMC es la capacidad de refrigeración. En la Figura 2.18 se muestra la RC para los diferentes contenidos de Fe y campo magnético, estimada a partir del área bajo la curva de  $\Delta S_M$  entre las temperaturas medidas al ancho máximo a la altura media de la curva (método RC2 de la introducción). Los valores RC relacionado a la TM para  $x=2$  y  $x=4$  son cercanos entre sí a  $RC=12 \text{ Jkg}^{-1}$  a 5T, mientras que aumenta la RC considerablemente para  $x=6$  y  $x=8$  ( $45 \text{ Jkg}^{-1}$  y  $82 \text{ Jkg}^{-1}$  a 5T, respectivamente).

En el recuadro de la Figura 2.18 se muestra el aumento de la RC obtenido durante la transición magnética de la fase austenita al pasar de  $31 \text{ Jkg}^{-1}$  a  $67 \text{ Jkg}^{-1}$  a 5T para  $X=6\%$  y  $8\%$  at de Fe, respectivamente. La capacidad de refrigeración para  $X=8$  en la transición de estructural y magnética aumentan el doble con respecto a  $X=6$ . La RC para  $x=2$  y  $x=4$  no se presentan porque los valores se consideran despreciables.

El  $\Delta S_M$  y la RC relacionados a la TM presentan valores mayores con respecto a la transición magnética de la fase austenita para los mismos valores de campo.

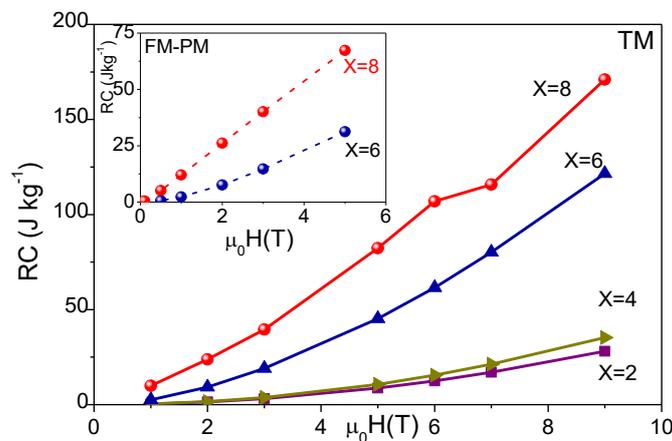


Fig. 2.18 Capacidad de refrigeración (RC) a diferentes a diferentes valores de campo magnético, calculado durante la TM (EMC inverso), en el recuadro se muestra la RC durante la transformación magnética (EMC convencional) para las cintas  $Ni_{50-x}Fe_xMn_{40}Sn_{10}$  ( $x = 2, 4, 6, 8$ )

En la Figura 2.19 se grafica el cambio de entropía total ( $\Delta S_{\text{total}}$ ) medido térmicamente a partir de las curvas de DSC y el incremento del cambio de volumen de la celda [ $\Delta V/V_0 = V_A - V_M / V_M$ ] durante la transformación martensítica. Este último se obtuvo mediante la extrapolación del cambio de volumen de la celda tomando el punto medio de la transformación  $T_A$  ( $T_A = A_s + A_f / 2$ ). Los valores de  $\Delta V/V_0$  determinados quedan resumidos en la Tabla 1 y a partir de los mismos se observa que al incrementar el contenido de Fe existe un ligero aumento en el cambio de volumen específico de la red cristalina durante la TM, pasando de un valor de 1.1% para  $x=0$  a un 1.4% para  $x=8$ . Dichos cambios de volumen durante la TM son similares a los obtenidos en la sustitución de Mn por Fe [76].

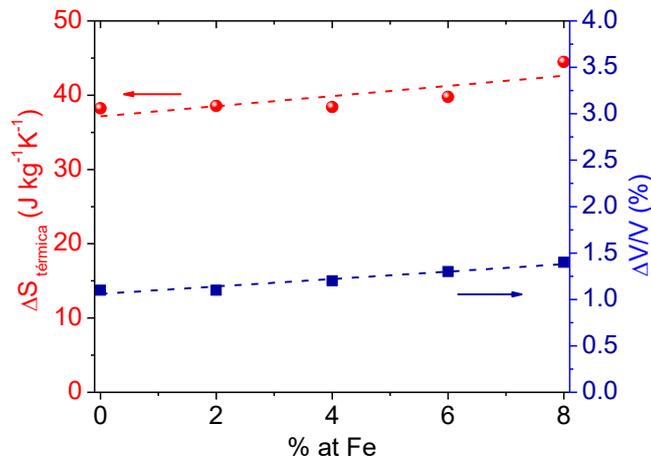


Fig. 2.19 Influencia del contenido de Fe sobre el cambio de entropía medido térmicamente y el cambio de volumen durante la transformación martensítica.

El  $\Delta S_{\text{total}}$  aumenta con el contenido de Fe de 38.2 a 44.4  $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$  para  $x=0$  y  $x=8$  % at. Fe, respectivamente. Este aumento se puede explicar si se considera que el  $\Delta S_{\text{total}}$  relacionada a la TM tiene contribución magnética y una contribución vibracional, donde la contribución magnética aumenta con el contenido de Fe generando que el  $\Delta S_{\text{total}}$  también lo haga. El máximo cambio de entropía magnética que se puede obtener al aplicar un campo magnético será el valor del  $\Delta S_{\text{total}}$ . El incremento de contribución magnética podría relacionarse con el aumento de estructura cristalina y el  $\Delta V/V_0$  al sustituir Ni por Fe, produciendo que la distancia entre átomos de Mn-Mn se modifique, generando que el acople AFM disminuya, por lo que el  $\Delta M$  durante la TM sea mayor y en consecuencia también lo haga el  $\Delta S_M$ .

Recientemente, se ha correlacionado  $\Delta S_{\text{total}}$  y el parámetro generalizado  $T_C^A - T_0$  de manera tanto empírica como teóricamente, donde  $T_C^A$  es la temperatura de Curie de la fase austenita y  $T_0$  es la temperatura de equilibrio de la TM. Los materiales con valores de  $T_C^A - T_0$  positivos cercanos a cero presentan altos valores del cambio de entropía térmica durante la TM, el  $\Delta S_{\text{total}}$  decae de forma exponencial cuando los valores de  $T_C^A - T_0$  son cada vez más grandes debido ya que la

contribución magnética es cada vez menor. Además, la relación  $T_C^A - T_0$  se puede modificar por cambios en la composición, grado de orden químico o por el campo magnético [112,113].

En la Figura 2.20 se observa el cambio de entropía total medido térmicamente (DSC) frente  $T_C^A - T_0$  para las cintas y otras aleaciones tipo Heusler base Ni-Mn reportadas en la literatura [112,113]. Los datos son ajustados a una curva exponencial, destacando que el cambio de entropía total durante la transformación aumenta con el contenido de Fe al sustituir el Ni en el sistema  $Ni_{50}Mn_{40}Sn_{10}$ , a diferencia a lo ocurrido cuando el Fe sustituye al Mn [97]. El aumento de  $\Delta S_{total}$  con el contenido de Fe muestra que existe una contribución del cambio de entropía magnética.

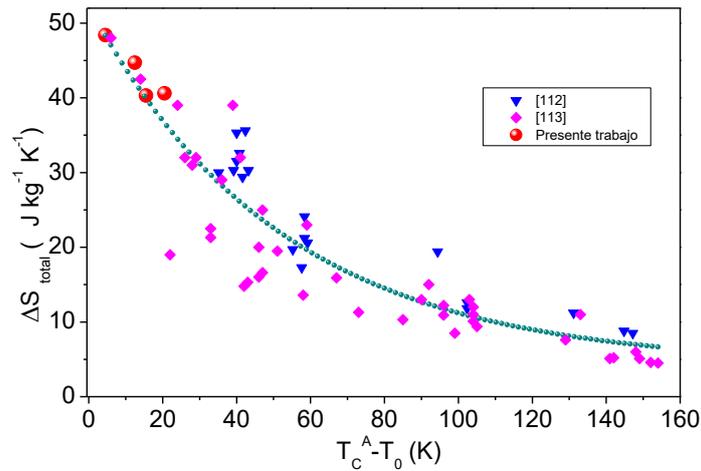


Fig. 2.20 Cambio de entropía total durante la TM en función del parámetro de orden generalizado ( $T_C^A - T_0$ ). La línea punteada es guía visual del ajuste exponencial [112,113].

## 2.6 Conclusiones

- 1) La adición de Fe en el sistema Ni-Mn-Sn genera una disminución de las temperaturas de la TM ( $\Delta T_0 = -17\text{K}/\% \text{ at. Fe}$ ), mientras que la histéresis térmica se mantiene constante (11 K y 14 K).
- 2) La fase martensita presenta una estructura ortorrómbica con una modulación 6M y la fase austenita es de tipo cúbica (B2).
- 3) El aumento del contenido de Fe incrementa el volumen específico de la estructura cristalina durante la transformación martensítica ( $\Delta V/V$ ) de 1.1 a 1.4% para  $x=0$  a  $x=8\%$  at. Fe
- 4) El cambio de entropía total aumenta con el contenido de Fe.
- 5) El campo magnético y la adición de Fe genera un incremento de la magnetización durante la TM, mientras que las temperaturas de TM en función del campo magnético disminuyen ligeramente.
- 6) La transición magnética y la TM se encuentran cercanas una de otra para las diferentes adiciones de Fe, por lo cual se presenta un EMC convencional e inverso.
- 7) El máximo valor de  $\Delta S_M$  que se encontró es  $6.9 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  y  $11.0 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  para  $x=2$  y  $X=8$  % at Fe a  $\mu_0 \Delta H = 5\text{T}$ .
- 8) La capacidad de refrigeración para  $X=8$  en la transición de estructural y magnética aumentan el doble con respecto a  $X=6$ .

## 2.7 Perspectivas

Realizar tratamientos térmicos a las cintas con el fin de evaluar el efecto sobre las temperaturas de equilibrio y sus propiedades magnéticas. Realizar medidas de cambio de temperatura adiabática.

## 2.8 Publicación

C.O. Aguilar-Ortiz, D. Soto-Parra, P. Álvarez-Alonso, P. Lázpita, D. Salazar, P.O. Castillo-Villa, H. Flores-Zúñiga, V.A. Chernenko. Influence of Fe doping and magnetic field on martensitic transition in Ni-Mn-Sn melt-spun ribbons *Acta Materialia* 107 (2016) 9-16

<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.01.041>



## *Capítulo 3: Influencia de la rapidez de enfriamiento sobre la transformación martensítica y efecto magnetocalórico en las cintas de Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub>*

### 3.1 Introducción y antecedentes

Uno de los métodos utilizados para evitar la formación de segundas fases es la solidificación rápida. Se ha reportado que la solidificación rápida permite modificar las propiedades de los materiales cambiando el orden químico del material, por lo que la interacción magnética entre Mn-Mn cambia [100]. Además, la velocidad de la rueda genera un refinamiento en el tamaño de grano modificando las temperaturas de transformación como se ha reportado en aleaciones de Ni-Mn-Sn [119].

Entre las aleaciones tipo Heusler que han llamado la atención de una parte de la comunidad científica se encuentra el sistema Ni-Mn-In, ya que presenta un ancho de histéresis térmica baja durante la transformación martensítica (4K), la TM se puede inducir por campo magnético y las temperaturas de equilibrio pueden modificarse al cambiar la composición química [79,50,120,121].

Aun no se ha reportado en la literatura el efecto que tiene que la rapidez de enfriamiento en el proceso de solidificación rápida en el sistema de Ni-Mn-In, sobre el orden químico del material y sus propiedades magnéticas [115,119,122].

#### Objetivo:

Analizar el efecto de la rapidez de enfriamiento en las temperaturas de transformación martensítica, las propiedades magnéticas y mecánicas, estudiar el EMC en la aleación ferromagnética con memoria de forma Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub> producidas por la solidificación rápida.

#### Hipótesis:

La rapidez de enfriamiento modificará el orden químico del material y por consiguiente el EMC al sintetizarse la aleación Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub> a diferentes velocidades de rueda (10, 20, 30, 40 y 50 ms<sup>-1</sup>)

### 3.2 Parte experimental

Las aleaciones de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  (% at) se elaboraron utilizando elementos puros (>99.9%) y fundiéndolos en horno de arco eléctrico en atmósfera de argón. Las aleaciones se refundieron varias veces para garantizar la homogeneidad del material. Posteriormente se sintetizaron las cintas mediante la técnica de melt-spinning a diferentes velocidades tangenciales de rueda (10, 20, 30, 40 y 50  $\text{m s}^{-1}$ ) en atmósfera de argón a una presión de la cámara de 0.8 bar y se inyectaron a una sobre presión de inyección de  $\Delta P=0.2$  bar. La nomenclatura utilizada para nombrar las aleaciones es una letra (v) seguida del valor de la velocidad (ejemplo v10 fue elaborada a una velocidad de  $10\text{ms}^{-1}$ ). Una vez obtenidas las cintas, la caracterizó la transformación martensítica se realizó mediante calorimetría diferencial de barrido (rampa de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ ) en el equipo DSC Q200 de TA Instruments. El análisis de la microestructura se realizó entre 223K y 323K en el SEM Hitachi equipado con detector de energía dispersiva de rayos X (EDS-SEM), donde se llevó a cabo el análisis químico elemental. Para determinar si había la presencia segundas fases se utilizó un detector de electrones retro dispersados SEM FEI-Quanta 200.

El refinamiento de la estructura cristalina se realizó a partir de los resultados obtenidos en el equipo de difracción de rayos X Bruker A8 en muestras en polvo a una temperatura de 333K (30kV y 20 mA,  $\lambda_{\text{Cu}}=1.5418\text{\AA}$ ) con la finalidad de obtener todas las orientaciones de los cristales y poder determinar el porcentaje de la fase ordenada  $L2_1$  dentro del material, empleando el método de Rietveld en el programa FullProf [66]. Las cintas se pulverizaron a mano.

La caracterización mecánica se desarrolló en el equipo de análisis dinámico mecánico DMA Q800 TA Instrument, empleando el modo estático se realizaron las mediciones de deformación con temperatura a esfuerzo constante en tensión, la rampa de calentamiento y enfriamiento fue de  $5\text{ Kmin}^{-1}$ .

La caracterización magnética a partir de curvas M-T a bajo y alto campo se describe en el capítulo 2. Además, en este apartado se realizaron medidas directas de EMC empleando un dispositivo provisto por la UPV a un campo magnético de 1.94T sobre un conjunto de varias cintas [82]. Así mismo, se hicieron medidas de ciclos de histéresis magnética entre 5 K y 80 K, las aleaciones se enfriaron en la presencia de campo magnético 2T desde 120K para analizar las interacciones FM-AFM en el material, mejor conocido como Exchange bias.

### 3.3 Resultados

#### 3.3.1 Caracterización de la transformación martensítica

En la Figura 3.1 se muestran las curvas de DSC obtenidas de las aleaciones obtenidas a diferentes velocidades de rueda durante la transformación martensítica (TM). La cual es caracterizada por una reacción exotérmica y endotérmica durante la transformación de A-M y M-A, respectivamente. Las temperaturas de transformación se desplazan a bajas temperaturas al aumentar la velocidad de la rueda, lo cual se puede observar más claramente durante el ciclo de

calentamiento (reacción endotérmica).

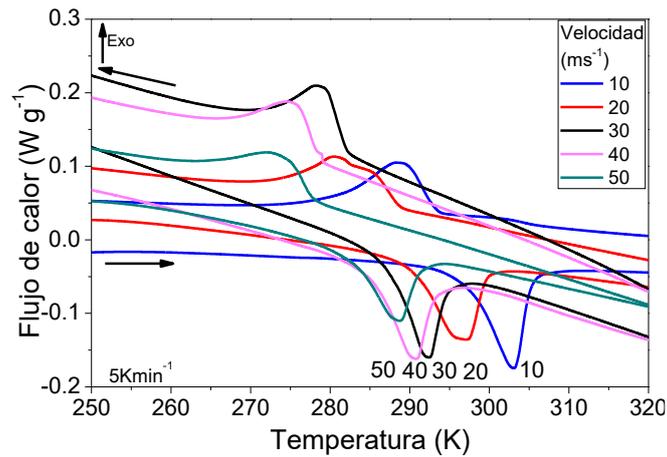


Figura 3.1 Curvas de Calorimetría diferencial de barrido para las diferentes condiciones de síntesis en las cintas  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$  % at.

La Figura 3.2 (a) muestra el comportamiento de las temperaturas características de la TM ( $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$  y  $M_f$ ). En la Fig. 3.2 (b) se muestra la entropía y la entalpía de transformación obtenida a partir de las curvas de calorimetría, esto mediante la integración del área bajo de curva de flujo de calor con respecto a la temperatura [70]. Los valores de las temperaturas de transformación se muestran en la Tabla 3.1. Como es de esperarse, al modificarse las temperaturas de transformación, también se modifican las energías de transformación. Es decir, al aumentar disminuir la temperatura de equilibrio, también disminuyen las energía de transformación [68].

Por otro lado, la histéresis térmica durante la TM ( $\Delta H_{hist} = A_f - M_s$ ) aumenta de 11 K a 14 K para  $v_{10}$  y  $v_{50}$  respectivamente. Lo anterior está relacionado con el tipo de estructura cristalina que presenta la fase austenita, lo cual se discutirá más adelante.

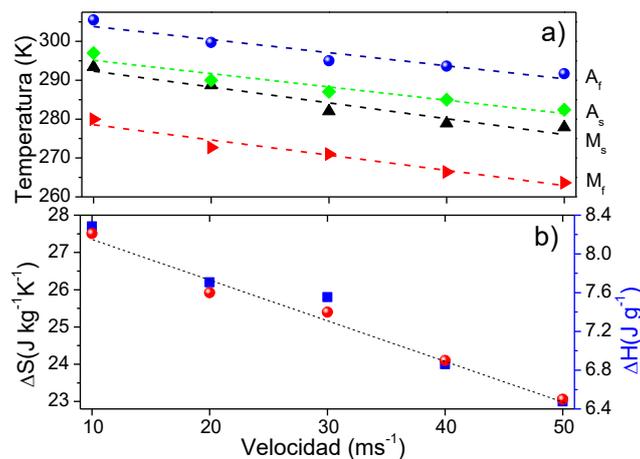


Figura 3.2 Temperaturas de transformación y b) entalpía ( $\Delta H$ ) y entropía ( $\Delta S$ ) de transformación de las cintas  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$  (% at.) para diferentes velocidades tangenciales de la rueda.

Tabla 3.1 Temperaturas de transformación, histéresis térmica ( $\Delta H_{hist}$ ) entalpía ( $\Delta H$ ) y entropía

( $\Delta S$ ), Temperatura Curie de la fase martensita y austenita medida a 5mT, espesor (e) tamaño de grano (TG) para las diferentes velocidades de rueda (v).

v	M <sub>S</sub>	M <sub>F</sub>	A <sub>S</sub>	A <sub>F</sub>	T <sub>0</sub>	$\Delta H_{hist}$	T <sub>C</sub> <sup>M</sup>	T <sub>C</sub> <sup>A</sup>	\Delta H	\Delta S	e	TG
ms <sup>-1</sup>	K	K	K	K	K	K	K	K	Jg <sup>-1</sup>	Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$
10	293	280	297	304	299	11	199	309	8.2	27.7	48±8	7.3
20	289	273	290	300	295	11	197	306	7.6	26.2	23±3	5.5
30	282	271	287	295	289	13	180	295	7.4	25.8	13±0.3	2.9
40	279	266	285	294	287	15	177	295	6.9	24.0	13±1.0	2.2
50	278	264	282	292	285	14	178	293	6.5	23.0	12±1.7	0.9

### 3.3.2 Microestructura

En la Figura 3.3 se presenta la microestructura de las cintas obtenidas a tres velocidades: v10 (a), v30 (b) y v50 (c). Éstas muestran que la rapidez de la rueda está asociada con un refinamiento del tamaño de grano, como se ha reportado en los sistemas Ni-Mn-Sn y Ni-Mn-In-Co [115,119]. En la Tabla 3.1 se muestran los valores del tamaño de grano promedio, se aprecia que disminuye de 7.3  $\mu\text{m}$  a 0.9  $\mu\text{m}$  para las cintas v10 y v50, respectivamente. El refinamiento en función de la velocidad tiene una relación de  $-0.16 \mu\text{m}/\text{ms}^{-1}$ .

En imágenes tomadas con el detector de electrones retrodispersados se observa que en la microestructura no hay presencia de precipitados o de segundas fases.

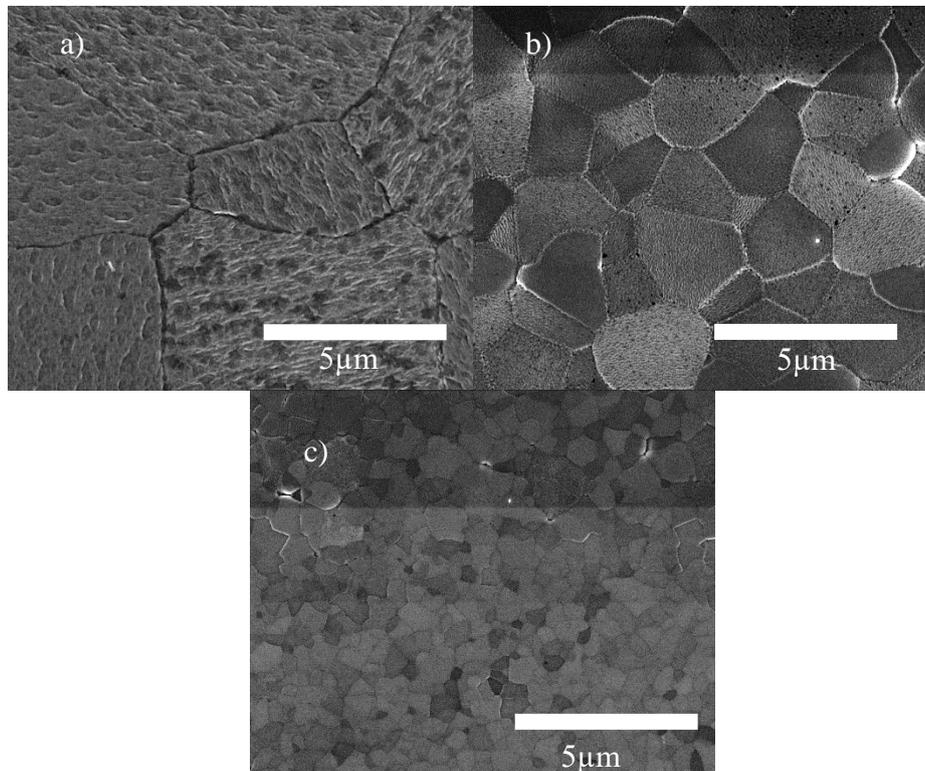


Figura 3.3 Microestructura de las cintas v10 (a), v30 (b) y v50.

Las temperaturas de TM se resumen como  $T_0=(M_s+A_f)/2$ , el comportamiento entre la  $T_0$  y la velocidad de la rueda se ajustó a una línea recta con pendiente es  $T_0/v=-0.4 \text{ K/ms}^{-1}$ , dicho valor es ligeramente mayor al mostrado en el sistema de Ni-Mn-In-Si ( $T_0/v=-0.2 \text{ K/ms}^{-1}$ ) [123].

En la Figura 3.4 se observa que el que tamaño de grano y las temperaturas de transformación ( $T_0$ ) disminuyen con el aumento de la rapidez de enfriamiento, dicho comportamiento se ha ajustado linealmente y el valor de la pendiente es  $-2.3 \text{ K}\mu\text{m}^{-1}$ .

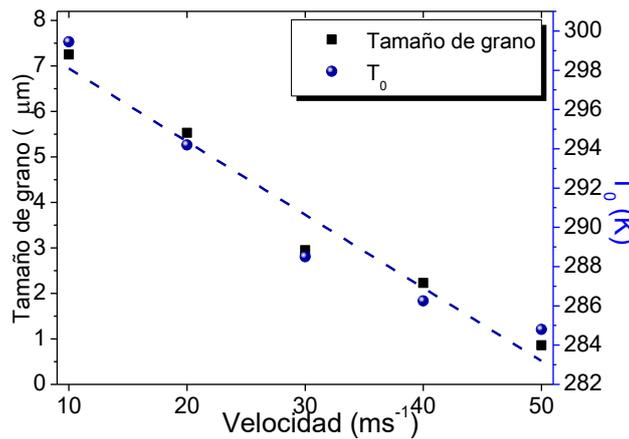


Figura 3.4 Temperaturas de transformación martensítica y tamaño de grano a las diferentes velocidades de síntesis.

En la Figura 3.5 se muestra la microestructura a una temperatura de 223K de las cintas v10, las imágenes fueron tomadas de la superficie de contacto con la rueda. En estas imágenes se observa que la microestructura es tipo “telaraña”, compuesta por granos pequeños rodeados de granos alargados. Las líneas en el interior de los granos son características de la microestructura de maclas de la martensita. Las maclas aparentan atravesar las fronteras de grano de los granos alargados debido al pequeño ángulo entre los límites de grano con baja energía, ha sido observado en cintas de Ni-Mn-In-Co [65].

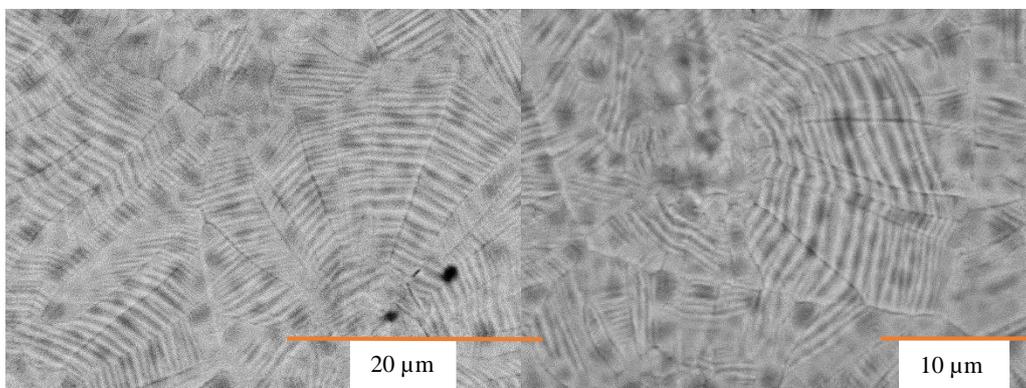


Fig. 3.5 Microestructura de la superficie de las cintas v10 a 223 K para  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$

En la Figura 3.6 se muestra el espesor de las cintas obtenidas para diferentes condiciones de síntesis. La medición de la sección transversal se realizó mediante microscopía óptica y en el recuadro de la Figura 3.6 (a) se muestra la imagen correspondiente a la cinta v30. El espesor de las cintas presenta una dependencia exponencial decreciente con la rapidez de enfriamiento.

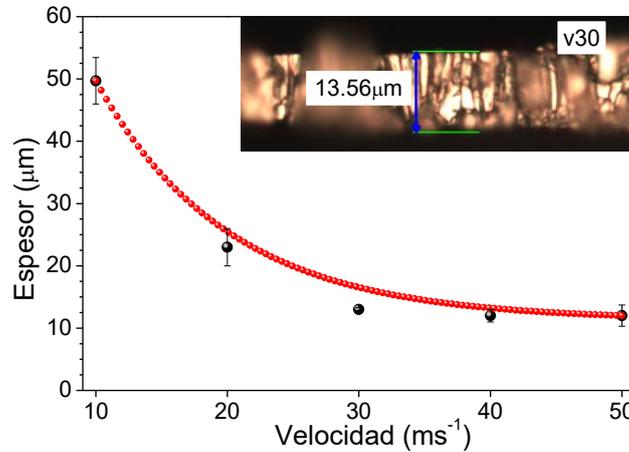


Fig. 3.6 Espesor de las cintas de  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$  producidas a diferentes velocidades de síntesis. En el recuadro se muestra la sección transversal de la cinta v30.

Se ha correlacionado el espesor y la velocidad lineal de la rueda mediante la expresión:  $d \propto v^m$  y  $dT/dt \propto d^m$ , donde  $d$  representa el espesor de las cintas,  $v$  es la velocidad de la rueda,  $m$  el factor de dependencia entre ambas que debe estar entre 2 y 4. En el caso de las cintas Fe-B y  $dT/dt$  el grado de sobre enfriamiento (*cooling rate*) [124]. Esta expresión en el sistema de Ni-Mn-In-Si muestra que el grado de sobre enfriamiento aumenta hasta dos órdenes de magnitud cuando la velocidad de la rueda cambia de 12 a 32 ms<sup>-1</sup>, con  $m$  igual a 3 [123]. Estos resultados son similares en el presente estudio, por lo que se puede deducir (cualitativamente) que la velocidad de la rueda genera un sobre enfriamiento mayor cuanto más rápido se mueva la rueda

### 3.3.3 Ensayos de deformación-temperatura a esfuerzo constante

Con el fin de evaluar el efecto de la rapidez de enfriamiento sobre las propiedades mecánicas, se hicieron medidas de deformación con temperatura a esfuerzos constantes en tensión con la finalidad de evaluar si existen esfuerzos internos producidos por el enfriamiento rápido. En la Figura 3.7 se muestran las curvas de deformación con temperatura  $(\epsilon-T)_\sigma$  para v20 y v30 a esfuerzo constante hasta 30MPa. Debido a la presencia de defectos superficiales y la fragilidad del material no es posible evaluar dichas curvas a esfuerzos mayores.

La deformación durante la TM a esfuerzo constante esperado es un aumento originado por la orientación y crecimiento de las variantes de martensita en la dirección del esfuerzo como se observa a esfuerzos por encima de los 25 MPa.

Por debajo de 15MPa se presenta un comportamiento anómalo de la deformación durante la TM, es originado por esfuerzos residuales generados por el método de síntesis y por una orientación

cristalina preferencial; durante la transformación directa (A-M) el material se expande en la dirección más corta de la cinta, es decir en la sección transversal, por lo que se observa una reducción en la deformación medida en su eje más largo.

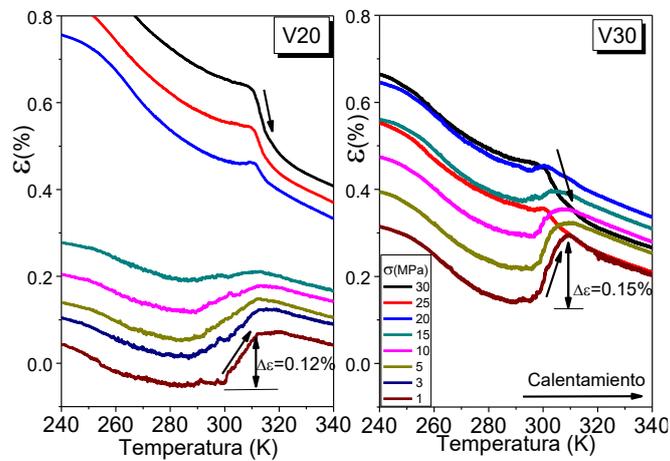


Fig. 3.7 Curvas de deformación con temperatura a esfuerzo constante en torno a la TM para v20 y v30

En la Figura 3.8 se observa el comportamiento de la deformación durante el cambio de fase a diferentes esfuerzos obtenida a partir de las curvas de deformación en función de la temperatura. La dependencia del cambio de deformación con el esfuerzo es lineal para las cintas v20 y v30.

Los esfuerzos internos son calculados cuando la deformación durante la transformación es cercana a cero ( $\Delta\epsilon \sim 0$ ) como se observa en la Figura 3.8, situación en la que el esfuerzo interno en compresión (sentido opuesto al esfuerzo externo) con valores de 15 MPa para v20 y 20 MPa para v30. Estos resultados indican que los esfuerzos internos del material aumentan ligeramente conforme aumenta la rapidez de enfriamiento. La deformación durante la TM a 1MPa aumenta de  $|\Delta\epsilon|=0.12\%$  para v20 a  $0.15\%$  para V30. Tanto el esfuerzo interno como la  $|\Delta\epsilon|$  aumentan con la rapidez de enfriamiento.

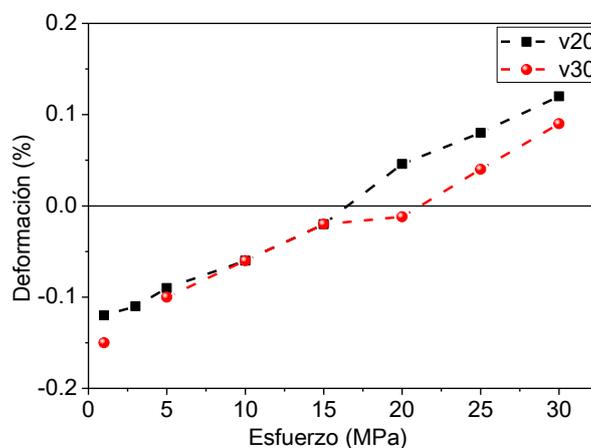


Figura 3.8 Cambio de deformación durante la TM obtenida de las curvas de ( $\epsilon$ -T) para v20 y v30.

El tratamiento térmico (como el recocido) permite que los esfuerzos se relajen dentro del material, lo que genera que las temperaturas de transformación se desplacen hacia altas temperaturas y que las propiedades magnéticas cambien debido al orden químico [125,126].

### 3.3.4 Análisis químico elemental (EDS) y estructura cristalina (DRX)

El análisis químico elemental tomado en diferentes zonas de la cara de la cinta que no contactó con la rueda para cada condición de síntesis se muestra en la Tabla 3.2. En dicha tabla, se puede observar que en general las composiciones son similares a la nominal, la desviación para el caso de Ni y Mn es superior al 1% at. La concordancia de los resultados del análisis químico elemental y la composición nominal, descartan que las temperaturas de transformación martensítica sean afectadas por una variación en la composición.

Tabla 3.2. Análisis Elemental por EDS-SEM Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub>

V(ms <sup>-1</sup> )	Ni (% at.)	Mn (% at.)	In (% at.)
10	50.7±1.5	35.2±1.4	14.1±0.3
20	50.6±1.0	34.8±1.0	14.5±0.3
30	50.8±1.0	34.5±0.9	14.6±0.2
40	50.3±0.3	35.4±0.8	14.3±0.5
50	49.9±1.7	35.6±1.8	14.5±0.5

En la Figura 3.9 se muestran los patrones de difracción en polvo normalizados respecto a la intensidad del pico principal medidos a 333K de las cintas de Ni-Mn-In para diferentes velocidades de rueda. Las estructuras contempladas en el difractograma son la L2<sub>1</sub> y la B2, además de la correspondiente al portamuestras de platino.

El patrón de difracción del Pt sirvió como estructura de referencia, para facilitando el ajuste del error producido por el desplazamiento en 2θ del patrón de difracción. Los planos que indican el orden químico de la súper red cristalina L2<sub>1</sub> son los planos (111) a 26° y (311) a 51°, cuyas intensidades van disminuyendo conforme aumenta la rapidez de enfriamiento. Las cintas obtenidas a 40 y 50 ms<sup>-1</sup> presentan únicamente la estructura tipo B2, la estructura L2<sub>1</sub> no se pudo detectar porque posiblemente la fracción presente dentro del material dentro del error de detección del equipo.

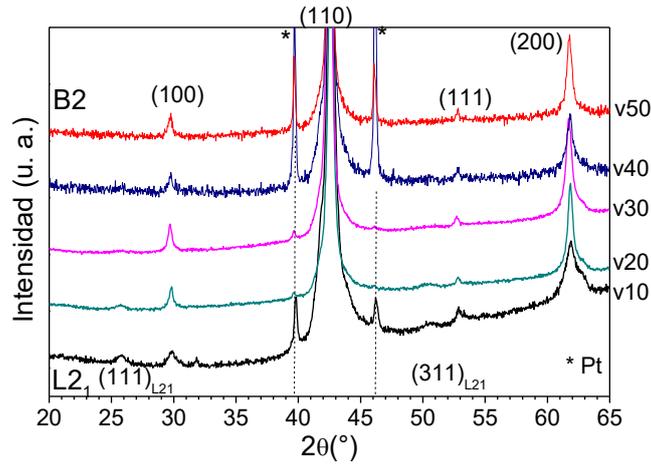


Fig. 3.9 Patrones de difracción normalizados a la intensidad del pico principal obtenidos a 333K del polvo de cintas de  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ .

En la Figura 3.4 se observa el ajuste del patrón de difracción para las cintas v10, las estructuras consideradas son  $L2_1$ , B2 y porta muestras de Pt, los valores del ajuste se muestran en el gráfico.

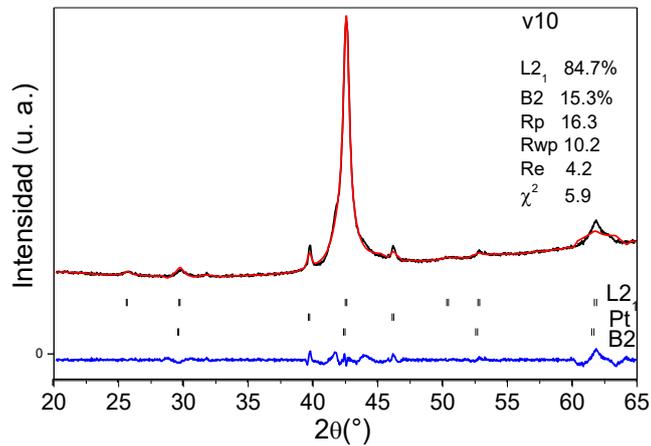


Fig. 3.10 Patrón de difracción obtenido a 333K para  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$  del polvo de cintas obtenidas a  $10 \text{ ms}^{-1}$

El resultado del análisis de los parámetros de red a partir de los patrones de difracción de las fases  $L2_1$  y B2 se muestran en la Tabla 3.3. El porcentaje de la fase  $L2_1$  disminuye conforme aumenta la velocidad de la rueda, al pasar de 84.5% a 4.5% entre las velocidades de 10 y  $30 \text{ ms}^{-1}$  respectivamente. Las cintas elaboradas a 40 y  $50 \text{ ms}^{-1}$  presentan sólo la estructura tipo B2. Los parámetros de red de ambas fases presentan un cambio en la cuarta cifra significativa por lo que se puede considerar que se mantienen constantes al variar la rapidez de enfriamiento.

Tabla 3.3 Parámetros de red de las dos estructuras de la austenita

V	$L2_1$	$a(L2_1)$	$a(B2)$
$\text{ms}^{-1}$	%	nm	nm
10	84.5	0.6006	0.3012
20	23.4	0.6012	0.3009
30	4.5	0.6014	0.3009
40	~0	-	0.3002
50	~0	-	0.3002

### 3.3.5 Propiedades magnéticas

En la Figura 3.11 se observan las curvas de magnetización en función de la temperatura  $M(T)$  a campo magnético constante a  $\mu_0 H = 10$  mT elaboradas bajo el protocolo ZFC-FC. El comportamiento a baja temperatura es el mismo que el presentado en el capítulo 2. En general se puede observar que la separación entre las curvas ZFC y FC ( $\Delta M = M_{FC} - M_{ZFC}$ ) a 5K disminuyen conforme aumenta la rapidez de enfriamiento y está relacionado con el orden químico del material y que su origen es debido a la presencia de interacciones FM-AFM dentro del material [110]. Este tipo de interacciones se discuten más adelante.

En las curvas  $M(T)$  se observa que alrededor de temperatura ambiente ocurre el cambio de fase de martensita (M) paramagnética a austenita (A) ferromagnética (FM). Posteriormente, la austenita sufre una transformación magnética de la fase austenita, un mayor detalle se observa en el recuadro de dicha figura alrededor de temperatura ambiente. En general, la transición estructural se encuentra muy cercana de la transición magnética, donde un aumento en la rapidez de enfriamiento genera que las temperaturas de equilibrio se desplacen a bajas temperaturas.

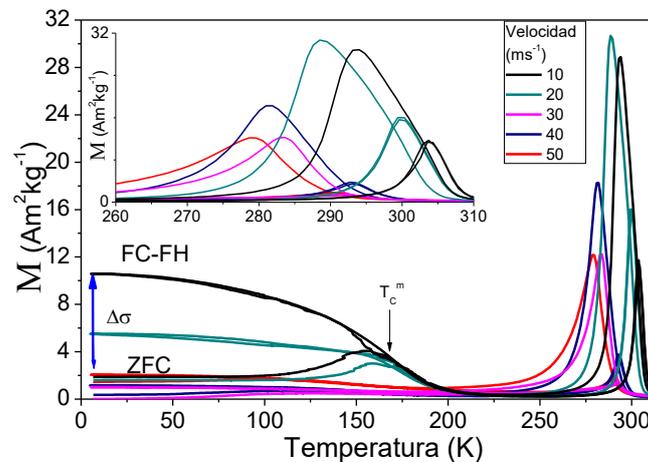


Figura 3.11 Termomagnetometría a  $\mu_0 H = 10 \text{ mT}$  de las cintas  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\%$  a para las distintas velocidades de fabricación.

En la Figura 3.12 se presenta el diagrama de fases en función de la velocidad de fabricación. Las temperaturas de Curie de la fase martensita y austenita disminuyen con la velocidad de la rueda. Para las cintas de  $v_{30}$  se observa una inflexión en  $T_C$  para fase martensita.

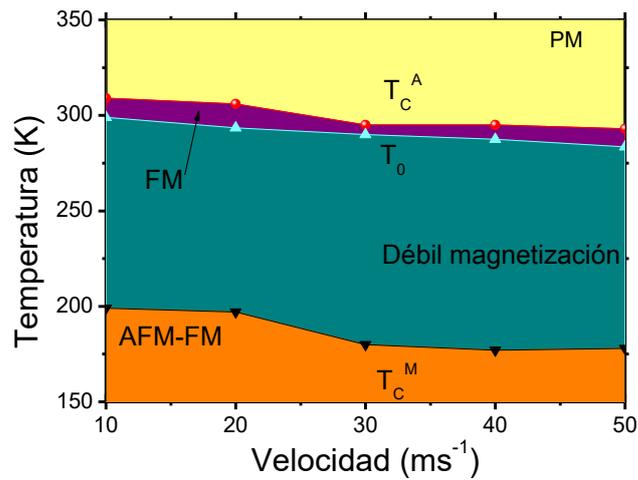


Figura 3.12 Diagrama de fases de las cintas  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$  % at.

En la Figura 3.13 se muestran las curvas de magnetometría a diferentes campos magnéticos aplicados (hasta  $\mu_0 H = 9T$ ) en torno a la TM para  $v_{10}$  y  $v_{50}$ , las cuales presentan una estructura cristalina mayoritaria  $L2_1$  y B2 respectivamente. Las temperaturas donde ocurre la TM se desplazan hacia bajas temperaturas debido a la presencia del campo magnético y la rapidez de enfriamiento. El salto de la magnetización durante la TM es mayor cuando se tiene la fase con estructura  $L2_1$ , mientras que en las curvas de magnetometría donde la estructura cristalina es B2 presentan un salto de magnetización más bajo y una histéresis más pronunciada.

El intervalo de temperatura donde ocurre la TM directa es mayor que la transformación inversa para  $v_{50}$ , por lo que el salto de magnetización con respecto a la temperatura es mayor durante el calentamiento. Esta diferencia afectará la forma y valores de la curva de cambio de entropía magnética ( $\Delta S_m$ ) y de la capacidad de refrigeración (RC).

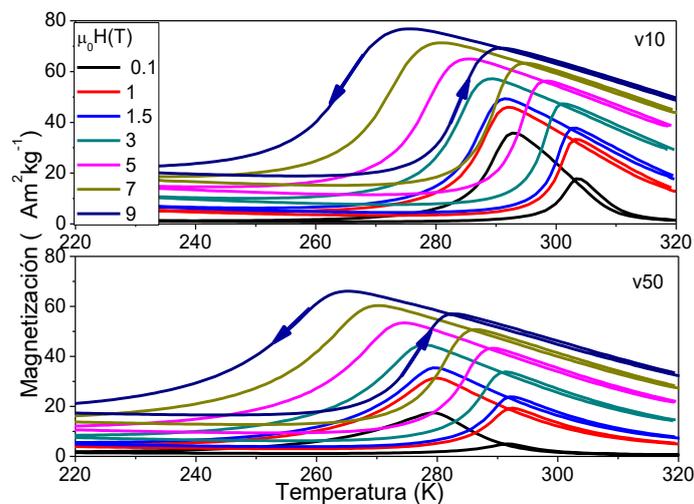


Figura 3.13 Curvas de magnetización contra temperaturas a diferentes campos magnéticos para las cintas  $v_{10}$  y  $v_{50}$ .

En la Figura 3.14 se representa el comportamiento de las temperaturas de transformación en función del campo magnético aplicado ( $dT_0/\mu_0 dH$ ), las cuales disminuyen con la rapidez de enfriamiento. Esto se relaciona con el orden químico que presenta el material. Comparando, la relación  $dT_0/\mu_0 dH$  disminuye de  $-2.2 \text{ K/T}$  para v10 a  $-1.7 \text{ K/T}$  para v50. El desplazamiento de las temperaturas de transición con el campo magnético, la histéresis térmica, el cambio de magnetización durante la transición y del calor específico del material se deben tener en cuenta cuando se busque un material con buenas propiedades magnetocalóricas [79].

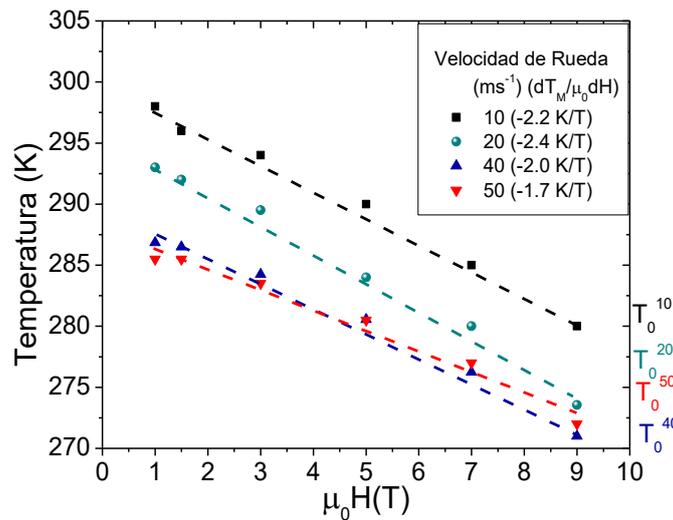


Figura 3.14 Variación de  $T_0$  para varios campos magnéticos para las diferentes velocidades de rueda.

Las curvas de M-T a campo constante permiten cuantificar como se desplaza las temperaturas de equilibrio con el campo magnético, a partir de este tipo de curvas se puede cuantificar el EMC mediante la correspondiente relación de Maxwell.

En la Figura 3.15 se observa que el cambio de entropía magnética durante el calentamiento para las diferentes velocidades estudiadas. En el calentamiento hay un incremento del  $\Delta S_M$  (EMC inverso) que está relacionado con la transición estructural, el cual aumenta con el porcentaje de fase L2<sub>1</sub> y el campo magnético. Al seguir aumentando la temperatura, hay una inflexión en el cambio de entropía magnética que es originado por la cercanía de la transición magnética de la fase austenita presentando valores negativos de  $\Delta S_M$  (EMC convencional).

En las aleaciones v10 y v20 muestran a campos magnéticos mayores de 5T un comportamiento tipo “diente de sierra” afectando la forma de la curva del cambio de entropía magnética. Este comportamiento se debe al desplazamiento de la TM con el campo magnético y que se puede evitar al realizar medidas M-T a campos intermedios. Otra forma, es usando de curvas M (H) isotérmicas durante el intervalo de temperatura de la transición a un paso de 2K entre cada medición.

Los máximos valores de  $\Delta S_M$  a 5T durante la TM son presentados por las cintas v10 ( $\Delta S_M=18.6 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), seguidas de v20 ( $\Delta S_M=14.2 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), mientras que v40 y v50 presentan los

valores menores ( $\Delta S_M=12.5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). El máximo cambio de entropía magnética alcanzado por las cintas (as-spun) representa un 84% de lo reportado en aleación masiva ( $\Delta S_M=22.3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  a  $\mu_0 \Delta H=5 \text{ T}$ ) [23], mientras que en las cintas v50 únicamente se obtiene un 50% del  $\Delta S_M$  ( $11.3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) para el mismo campo magnético aplicado.

Por otra parte, los valores negativos de las curvas de  $\Delta S_M(H, T)$  están relacionados con la transformación magnética ferro-para de la fase austenita, los cuales también disminuyen por efecto del orden químico de  $9.4 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  a  $7.1 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  para v10 y v50, respectivamente.

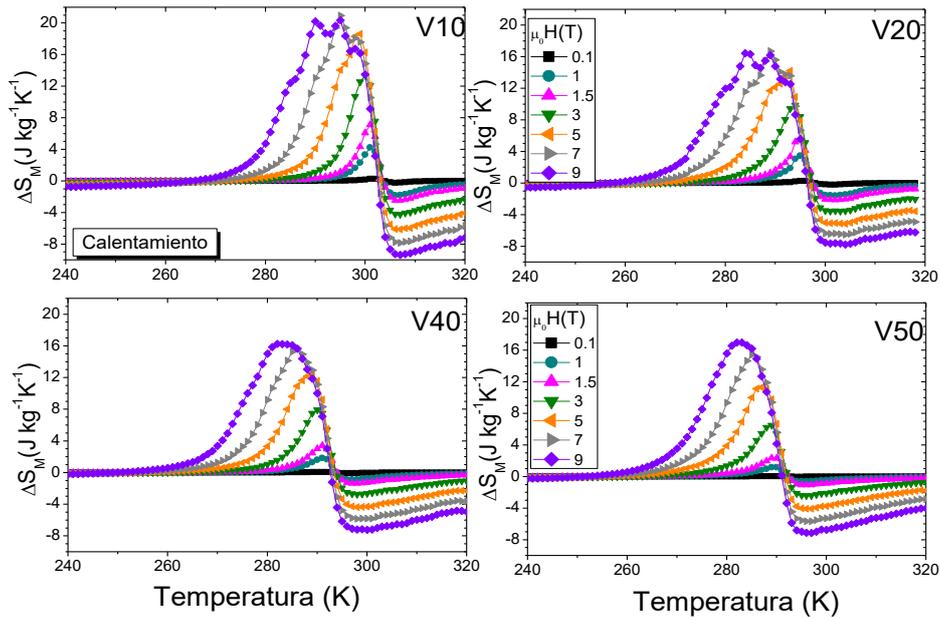


Figura 3.15 Cambio de entropía magnética a diferentes valores de campo magnético para las cintas sintetizadas a diferentes velocidades de rueda.

En la Figura 3.16 se representa el cambio de entropía máximo durante el calentamiento y enfriamiento para las diferentes condiciones de síntesis. Los valores de  $\Delta S_M$  son mayores cuando está presente la estructura de mayor simetría y durante el calentamiento. La diferencia del cambio de entropía magnética entre ambos ciclos es originado porque la transformación directa (A-M) se lleva en intervalos de temperatura mayores que la transformación inversa. Es decir, el salto de magnetización es más abrupto durante la TM inversa, por consiguiente el  $\Delta S_M$  es mayor en la TM directa.

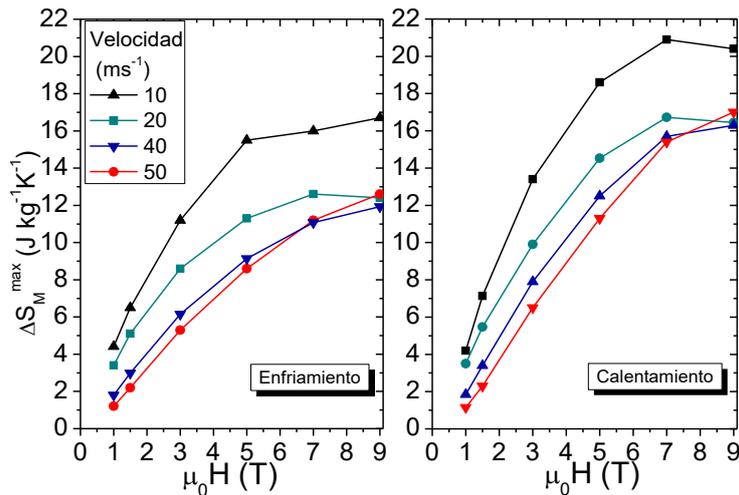


Figura 3.16  $\Delta S_M$  máximo durante el enfriamiento y calentamiento en función del campo magnético para las cintas sintetizadas.

En la Figura 3.17 se observa que la capacidad de refrigeración (método RC2 de la introducción) aumenta con el orden químico del material. Los valores de RC durante el enfriamiento son mayores que en el calentamiento debido a que el intervalo de temperatura (FWHM) de la curva de cambio de entropía magnética es más amplio durante el enfriamiento, lo cual se puede observar en las curvas  $\Delta S_M(T)$ . Los valores de  $\Delta S_M$  y RC son similares a los reportados en el sistema de Ni-Mn-Co-Sn en cintas sin tratamiento térmico [127].

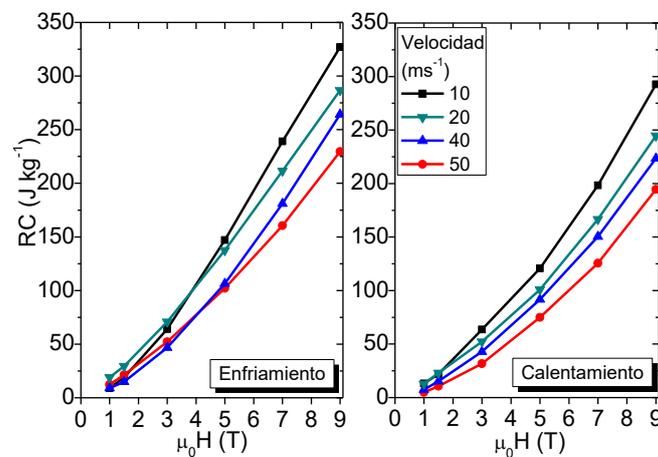


Figura 3.17 Valores de RC en función del campo magnético para cintas obtenidas a diferentes velocidades

Además, se han realizado medidas directas ( $\Delta T_{ad}$ ) del EMC en un intervalo entre 253K y 335K a  $\mu_0\Delta H= 1.94T$ . Para la realización de estas medidas se utilizaron paquetes de cintas apiladas con una masa total de  $\sim 20$  mg a una velocidad de muestreo de  $f=50$  Hz, la variación de la temperatura durante la medición fue  $T_{med}=0.2K$ . El protocolo durante el calentamiento consiste en homogenizar térmicamente el material a 253K ( $v_{10}$  y  $v_{20}$ ) por debajo de  $M_f$ , donde el material está en martensita paramagnética. Posteriormente, el material se termaliza a la temperatura de medida ( $T_{med}$ ), en este punto comienza la medida de cambio de temperatura adiabática un segundo antes de que las cintas estén en la presencia del campo magnético estable durante un periodo de

7 segundos, al finalizar la adquisición de los valores de cambio de temperatura adiabática y se retira el material de la presencia del campo magnético. Más adelante se repite el protocolo de medición hasta hacer un barrido cada 2K hasta completar el intervalo donde ocurre la transformación martensítica. Las mediciones durante el enfriamiento son análogas al ciclo de calentamiento: calentando el material a una temperatura por encima de  $A_f$  (343K) antes de realizar cada medición, donde el estado inicial del material es austenita paramagnética. El protocolo permite siempre estar en un estado monofásico paramagnético antes de inducir el cambio de fase mediante la aplicación del campo magnético. Cabe resaltar que las mediciones directas del EMC en cintas para aleaciones tipo Heusler es la primera vez que se llevan a cabo con éxito, debido a que representa un reto poder medir el cambio de temperatura adiabática de una cinta, ya que una cinta de 5 mm de longitud pesa aproximadamente del orden de 0.2 mg.

En la Figura 3.18 (a) se presenta la medición del  $\Delta T_{ad}$  para la cinta V10 durante el calentamiento, donde el material presenta un aumento de temperatura adiabática  $\Delta T_{ad}=2.5$  K durante la transformación magnética de la fase austenita al aplicar un  $\mu_0\Delta H=1.94$ T a  $T_{med}=307$ K. En la Figura 3.18 (b) se grafica el cambio de temperatura adiabática durante la TM a  $T_{med}=297$ K en calentamiento, se observa que el material se enfría hasta un  $\Delta T_{ad}=-1.1$ K al aplicar el campo magnético ( $\mu_0\Delta H=1.94$ T). Como se puede observar el intercambio de calor ocurre en un intervalo de tiempo muy corto para las cintas (1s) mientras que en los materiales en bulto es de uno o dos órdenes de magnitud mayor, demostrando que las cintas pueden intercambiar calor de forma más eficiente debido a su relación de área superficial y volumen [40,41].

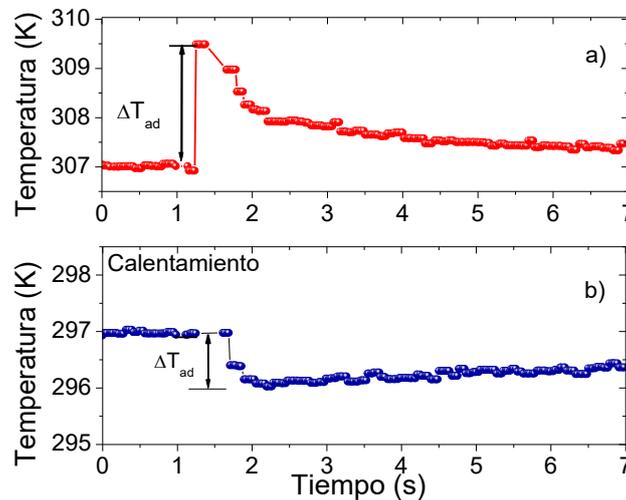


Fig. 3.18 Medidas de  $\Delta T_{ad}$  durante la transformación de magnética a) y martensítica b) a  $\mu_0H=1.94$ T para las cintas de v10 durante el calentamiento.

En la Figura 3.19 se compara el  $\Delta T_{ad}$  para las cintas v10 (símbolos rellenos) a  $\mu_0H=1.94$  T y del bulto (símbolos huecos) a  $\mu_0H=1.7$  T de  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$  [82]. Durante el calentamiento se observa un cambio de temperatura adiabático negativo que está relacionado con la TM tanto para las cintas

como para el bulk. Al ir aumentando la temperatura, la TM es interrumpida por la transición magnética de la fase austenita ( $T_C^A$ ) por lo que el  $\Delta T_{ad}$  ahora es positivo.

Durante el enfriamiento, hay un aumento en el  $\Delta T_{ad}$  relacionado con la  $T_C^A$  en bulto y en las cintas, al continuar enfriando y acercándose a la TM la aleación en bulto se presentan valores negativos de  $\Delta T_{ad}$ ; a diferencia de lo que ocurre con las cintas que no presenta estos valores de  $\Delta T_{ad}$ . Esto es debido a que en las cintas, el intervalo de temperatura donde ocurre el  $(\partial M/\partial T)$  durante la TM directa es más amplio que en la TM inversa, por lo que no es posible apreciar un  $\Delta T_{ad}$  en las inmediaciones de la TM en el enfriamiento.

El máximo valor de  $\Delta T_{ad}$  para las cintas v10 es  $\Delta T_{ad}=-1.1$  K durante la transformación estructural y  $\Delta T_{ad}$  de 2.5 K para la transición magnética durante el calentamiento. Los resultados de  $\Delta T_{ad}$  son similares a los reportados en bulto son de  $\Delta T_{ad}=-1.6$  K durante la transformación estructural y  $\Delta T_{ad}=-2.0$  K durante la transición magnética a  $\mu_0 H=1.7$  T [29,80].

Haciendo comparación con el sistema Ni-Mn-Sn-Co en bulto donde la TM y la transición se encuentran separadas a diferencia de lo que ocurre con las cintas aquí estudiadas, los valores de  $\Delta T_{ad}$  son similares ( $\Delta T_{ad}=-1.1$  K) durante la TM (300 K), los valores durante la transición magnética de la fase austenita son menores ( $\Delta T_{ad}=1.2$  K) para a  $\mu_0 \Delta H=1.9$  T [128,129].

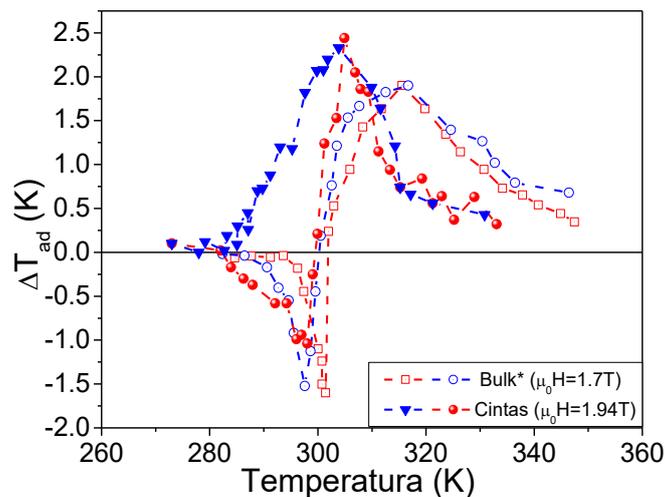


Fig. 3.19 Cambio de temperatura adiabático para las cintas v10 (símbolos rellenos) y bulto\* (símbolos huecos)[82].

En la Figura 3.20 se muestra el  $\Delta T_{ad}$  para las cintas v10, v20 y v40 a  $\mu_0 H=1.94$  T durante la TM. El efecto del orden químico sobre el cambio de temperatura adiabática es más notable durante el enfriamiento que en el calentamiento. El  $\Delta T_{ad}$  durante la TM en el calentamiento se mantiene constante a  $\Delta T_{ad}=-1.1$  K para las cintas v10 y v20. Este cambio de temperatura es interrumpido debido a la proximidad entre la transformación estructural y magnética, generando que el material se caliente, lo que limita el intervalo de refrigeración. Al aumentar la temperatura, el material muestra un  $\Delta T_{ad}$  hasta 2.5 K para la cinta v10 por efecto de la transformación de segundo orden.

Durante el enfriamiento (Fig. 3.20) se puede observar que el intervalo donde ocurre el cambio de temperatura adiabática se hace cada vez más amplio al aumentar la velocidad de la rueda, y el  $\Delta T_{ad}$  disminuye en función del orden químico al pasar de 2.5 K para v10 a 1.4 K para v40, respectivamente. No es posible observar un enfriamiento del material durante la TM de A-M como en el bulto debido a la superposición de la transformación de primer y segundo orden de la fase austenita.

En el caso de la aleación v40, al aplicar el campo magnético de manera reiterada entre las temperaturas de 260K a 320K se esperaría que el material se calentase permitiendo el uso dentro de un sistema de calefacción.

En general los valores teóricos del cambio de temperatura adiabática son menores a los medidos experimentalmente, lo cual se podría deber que las condiciones adiabáticas no son las ideales.

Si se aplicara un campo magnético consecutivamente durante la TM se tendría principalmente la contribución de la transición magnética de la fase austenita debido a que el campo magnético no logra desplazar las temperaturas de transformación lo suficiente para superar la histéresis térmica (11 K) y obtener la transformación de manera reversible ( $dT_0/\mu_0dH=-2.2\text{ K}T^{-1}$ ).

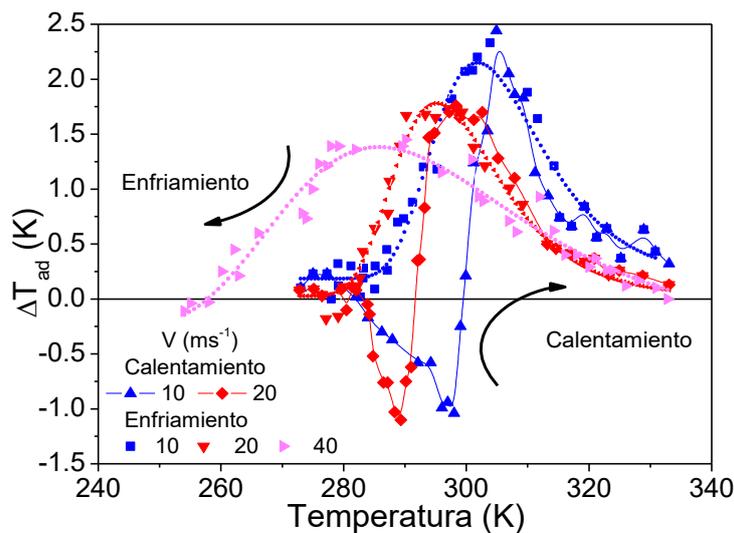


Fig. 3.20 Cambio de temperatura adiabática a  $\mu_0\Delta H=1.94T$  para las cintas V10, V20 y V40 durante el ciclo de calentamiento y enfriamiento.

La estimación teórica del cambio de temperatura adiabática considerando el  $C_p$  ( $488\text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) [114], se hace mediante  $\Delta T_{ad}=T\Delta S_M/C_p$ . Los valores del cambio de entropía magnética calculados a partir de la relación de Maxwell correspondiente (ver Fig. 3.16) y la estimación teórica del  $\Delta T_{ad}$  para un campo de 1.5T se muestran en la Tabla 3.4.

Los valores de  $\Delta T_{ad}$  teórico disminuyen con la velocidad de la rueda al pasar de 4.4 K para v10 a 1.4K para v50. Esto se debe a la fracción de la estructura tipo  $L2_1$  presente en el material disminuye con la rapidez de enfriamiento y las interacciones magnéticas que existan dentro del

mismo material.

Tabla 3.4 Cambio de entropía magnética calculado y cambio de temperatura teórico a 1.5T.

<b>Velocidad (ms<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\Delta S_M</math> (Jkg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) a 1.5T</b>	<b><math>\Delta T_{ad}</math> (K) teórico</b>
<b>10</b>	7.1	4.4
<b>20</b>	5.7	3.5
<b>40</b>	3.4	2.0
<b>50</b>	2.3	1.4

Los resultados de las cintas sin tratamiento térmico son comparables con los reportados en el bulto que fue tratado térmicamente durante 24 h, por lo que permite pensar en la aplicación de estos materiales producidos por este método de síntesis para su aplicación en la refrigeración en estado sólido.

### 3.3.6 Exchange Bias

El exchange bias (EB) se puede definir como la excentricidad del ciclo de histéresis magnético con respecto al campo magnético (curva M-H) cuando se enfría en la presencia del campo magnético por encima de la temperatura de bloqueo ( $T_{\text{blocking}}$ ) y es originado por las interacciones de intercambio entre las fases FM y AFM dentro del material. En el caso de Ni-Mn-In, la temperatura de bloqueo se encuentra alrededor de los 120 K [23].

En la Figura 3.21 se muestran los ciclo de histéresis magnética (-2T a 2T) a diferentes temperaturas (5-60 K) para las cintas v10 y v50, donde las estructuras cristalinas son mayoritariamente estructuras tipo L2<sub>1</sub> y B2 respectivamente. Se puede observar que el ancho de las curvas de histéresis a 5K, y es más grande para la estructura tipo B2. Además, la magnetización a dicha temperatura aumenta con el orden químico, siendo máxima en el caso de la cinta v10. Para los ciclos tomados a más altas temperaturas se observa que el centro del ciclo de histéresis comienza a ser simétricos con respecto al origen. En el caso de las cintas v50 a la temperatura de 60 K se observa una magnetización débil a diferencia del de las cintas v10 medidas a la misma temperatura.

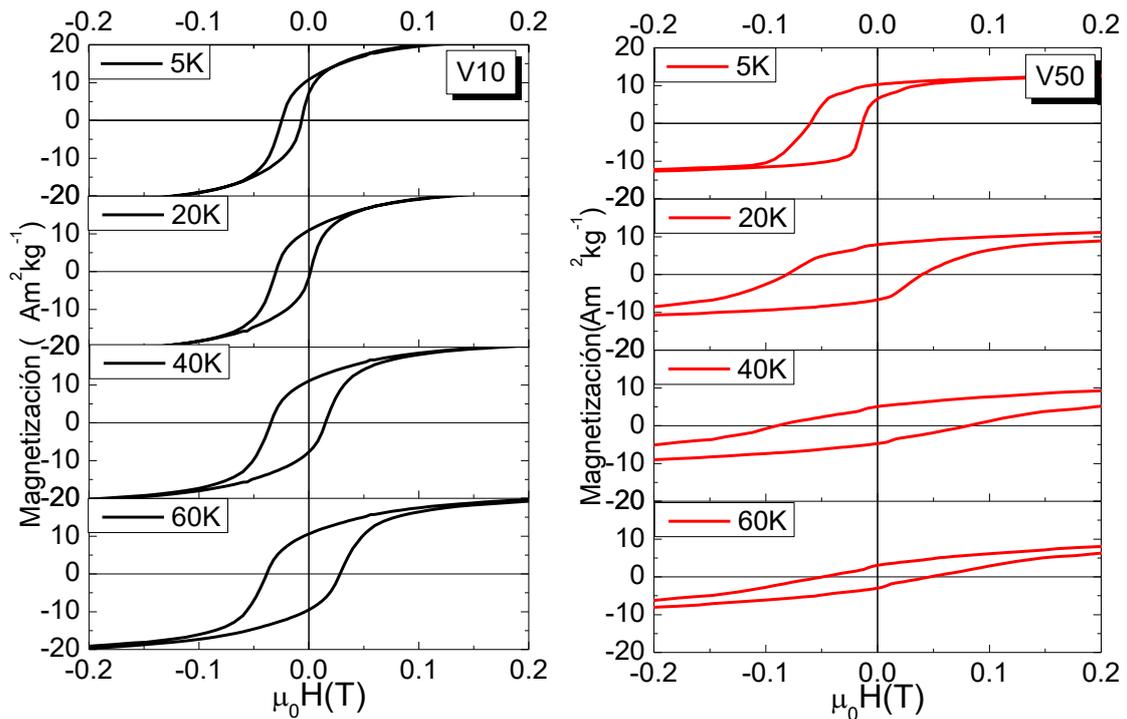


Fig. 3.21 Curvas de histéresis para v10 y v50 medidas a diferentes temperaturas en régimen FC en presencia de un campo magnético de  $\mu_0H = 2 T$ .

A partir de las curvas de histéresis magnética medidas a diferentes temperaturas, se obtienen los valores del campo de EB,  $H_E = -(H_1 + H_2)/2$  y los valores de coercitividad  $H_C = |H_1 + H_2|/2$  [23]. Donde  $H_1$  es el valor del campo magnético aplicado negativo del ciclo de histéresis y  $H_2$  es valor del campo magnético positivo cuando la magnetización es cero. En la Figura 3.22 se muestran los valores de  $H_E$  y  $H_C$  para las cintas v10, v50 y bulto a diferentes temperaturas [23]. El campo de  $H_E$  y  $H_C$  aumentan conforme aumenta la rapidez de enfriamiento, que es originada por el cambio de orden químico dentro del material observado en la fase austenita.

El valor de  $H_E$  disminuye con la temperatura al acercarse a la temperatura de bloqueo, mientras que el campo coercitivo aumenta debido a la agitación térmica y la interacción magnética dentro del material.

El  $H_C$  en las cintas v50 muestra una inflexión a los 40K, lo cual está relacionado con la temperatura de bloqueo, dicho comportamiento no se muestra para las cintas v10 y el bulto, lo cual indica que la temperatura de bloqueo está por encima de los 80 K, mostrando que la interacción FM-AFM se debilita por efecto de la perturbación térmica.

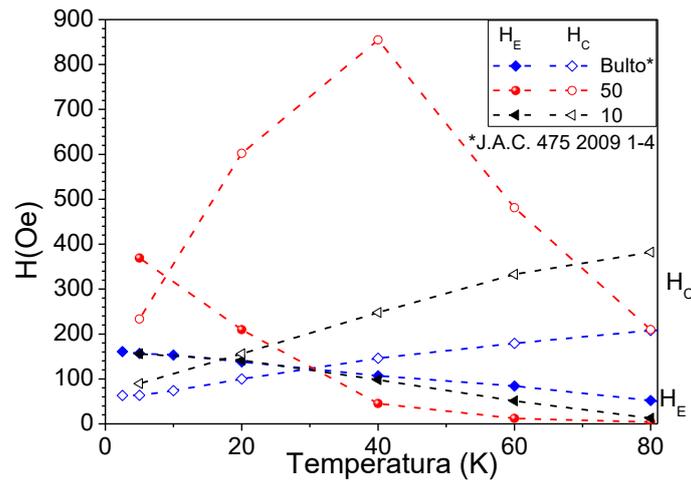


Figura 3.22 Campo magnético de  $H_E$  y  $H_c$  en función de la temperatura entre 5-80K para las cintas v10, v50 y bulto [23].

### 3.4 Discusión

A partir de los resultados de calorimetría diferencial de barrido se obtuvo que la rapidez de enfriamiento obtenida mediante la variación de la velocidad de la rueda en el proceso de solidificación rápida provoca una caída de las temperaturas de transformación martensítica ( $\Delta T_0/\Delta v = -2.3 \text{ K/ms}^{-1}$ ). Además, existe un refinamiento del tamaño de grano ( $-0.16 \mu\text{m/ms}^{-1}$ ) que es similar a los reportados en otros sistemas [119,123].

La forma de los eventos térmicos mostrados en los resultados de DSC son asimétricos principalmente durante la transformación directa (A-M), lo cual indicaría que la transformación directa e inversa no siguen los mismos caminos, modificando así el desplazamiento de las temperaturas de transformación. Las temperaturas de transformación pueden ser afectadas por la energía de almacenamiento elástico y la densidad de dislocaciones, las cuales generan fricción interna obstaculizando la TM [130,131].

La fricción interna presenta una contribución de la energía de deformación elástica “elastic strain energy” y de la fricción de frontera “boundary friction”. La energía de deformación elástica domina la cinética de transformación (durante el crecimiento de la fase martensita) y la morfología de la misma. Durante el crecimiento de las variantes de martensita, la energía elástica se incrementa, pudiéndose alcanzar un balance entre la energía de deformación elástica y la fuerza química motriz que promueve la transformación.

La fuerza motriz es consumida como deformación de la matriz para el acomodo de forma (mediante el mecanismo de deformación: maclado) y el cambio de volumen asociados con el cambio en la estructura del cristal, mientras que la energía elástica de deformación es almacenada durante la transformación una vez que haya nucleado la fase martensita en la matriz [53,132–134]. De tal forma, la energía de deformación almacenada se opone a la transformación directa,

mientras que asiste a la transformación inversa, por lo cual es necesario un mayor enfriamiento para aumentar la fuerza motriz [135,136].

La energía de deformación elástica es nula cuando el cambio de forma se lleva a cabo libremente y sin restricciones como es el caso de una interface en monocristales, cuando se presenta una interface múltiple dentro de un material policristalino las temperaturas de transformación pueden ser modificadas por efecto del aumento de la energía, como es el caso del refinamiento del tamaño de grano [130]. En el presente trabajo se encontró que el sobre enfriamiento en el proceso de solidificación rápida genera un refinamiento en el tamaño de grano, lo cual incrementa dicha energía permitiendo que las temperaturas de transformación directa (A-M) se desplacen hacia temperaturas más bajas. Y que es responsable de la asimetría de los eventos térmicos observados en DSC relacionados a la TM y que también es observado en las curvas de magnetización y temperatura a campo magnético constante (M-T).

El  $\Delta S$  térmico disminuye linealmente con la rapidez de enfriamiento durante la síntesis que afecta el orden químico del material, al pasar de  $27.7 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  a  $23 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  para v10 y v50, respectivamente. El porcentaje de la estructura L2<sub>1</sub> presente en las cintas disminuye al aumentar la velocidad de la rueda, para las cintas v40 y v50 solamente se encontró fase B2. El aumento de la rapidez de enfriamiento evita que el material tenga el tiempo y energía suficiente para que el material pueda ordenarse a una estructura tipo L2<sub>1</sub>. El orden químico del material afecta las propiedades magnéticas, las cuales dependerán directamente de la distancia entre átomos de Mn-Mn y la interacción de intercambio presente, lo cual genera un acople magnético FM-AFM. Esto explicaría la disminución de la temperatura de Curie de la fase martensita y austenita con el sobre enfriamiento, como se muestra en la figura 3.12 del diagrama de fases.

Las curvas de cambio de entropía magnética ( $\Delta S_M$ ) presentan un claro efecto producido por el orden químico, donde las aleaciones con mayor porcentaje de estructura L2<sub>1</sub> presentan mayores valores de cambio de entropía alcanzando valores hasta  $\Delta S_m^{\text{max}}=18.6 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$  para v10; mientras que las cintas con estructura tipo B2 presentan  $\Delta S_m^{\text{max}}=11.3 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  para v50 a  $\mu_0\Delta H=5T$  durante el calentamiento. Por otra parte, la energía que pueda el material intercambiar durante un proceso de refrigeración (RC) es muy similar a campos bajos (2T).

Además, los valores de  $\Delta S_m^{\text{max}}$  son mayores en el ciclo de calentamiento, mientras que los valores de RC son mayores en el enfriamiento. Esto está relacionado con el salto de magnetización ( $\Delta M$ ) y el intervalo de temperatura en el cual ocurre la transformación directa o inversa. Ya que la transformación directa (A-M) se presenta en un intervalo de temperatura mayor que en la transformación inversa (M-A). Por otro lado, el  $\Delta M$  es más abrupto y ocurre en un intervalo de temperatura menor durante la transformación martensítica inversa.

Para que se puedan obtener valores de  $\Delta S_M$  y  $\Delta T_{\text{ad}}$  reversibles durante la TM es necesario que el material tenga un ancho de histéresis térmico bajo como es el caso de la aleación  $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{33.4}\text{In}_{15.6}$

(4K) [79]. Además, que el desplazamiento de las temperaturas de transformación debido a la aplicación del campo magnético sea lo más alto posible ( $dT_0/\mu_0dH$ ) para vencer la histéresis térmica. En el caso de las cintas V10 dicho desplazamiento es de  $dT_0/\mu_0dH=-2.2 \text{ KT}^{-1}$ , cuando la fase mayoritaria es  $L2_1$ . Dicho valor se considera bajo si se compara con el sistema Ni-Mn-In-Co que logra desplazar las temperaturas de transformación por la aplicación de un campo magnético hasta  $dT_0/\mu_0dH=8 \text{ KT}^{-1}$ , lo cual permitiría obtener valores reversibles del EMC [137]. Por lo que, los valores de  $\Delta S_m$  y  $\Delta T_{ad}$  mostrados no son valores reversibles, para poder obtener valores reversibles es necesario aplicar un campo magnético de 5T, ya que la histéresis térmica es de 11K. En este sentido, al aplicar un tratamiento térmico corto, permitiría que el material se ordene químicamente, favoreciendo la presencia de la estructura  $L2_1$  y relajando los esfuerzos producidos durante el proceso de síntesis.

Para explicar la reversibilidad del EMC inverso, en la Figura 3.23 se muestra el esquema de la entropía total con respecto a la temperatura durante una transformación martensítica. La transformación tiene definidas sus temperaturas características ( $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$  y  $M_f$ ) a  $\mu_0\Delta H=0$ . Al aplicar un campo magnético, la transformación se desplaza hacia bajas temperaturas (EMC inverso), cuyas temperaturas de transformación definidas ahora como  $T_0^H$  ( $A_s^H$ ,  $A_f^H$ ,  $M_s^H$  y  $M_f^H$ ) donde  $\mu_0\Delta H \neq 0$ . El intervalo de temperatura que queda inscrito entre las temperaturas el final de la transformación inversa con campo ( $A_f^H$ ) y la temperatura final de la transformación directa sin campo magnético ( $M_f$ ) corresponde a la parte reversible del proceso.

Por ejemplo, inicialmente el material se encuentra en fase martensita  $T_1 < M_f$  y al aplicar un campo magnético se induce el cambio de fase a la temperatura  $T_1$  por lo que la transición martensítica se desplaza hasta  $T_0^H$ , a esta temperatura la TM es inducida de manera metaestable por efecto del campo magnético externo a temperaturas por debajo de  $M_f$ . Al retirar el campo magnético, el material regresa a la fase martensita ya que es la fase estable a esa temperatura, por lo que se puede ir y regresar de una fase a otra, obteniendo un efecto magnetocalórico reversible en el intervalo entre  $A_f^H$  y  $M_f$  como se muestra en la Figura 3.23.

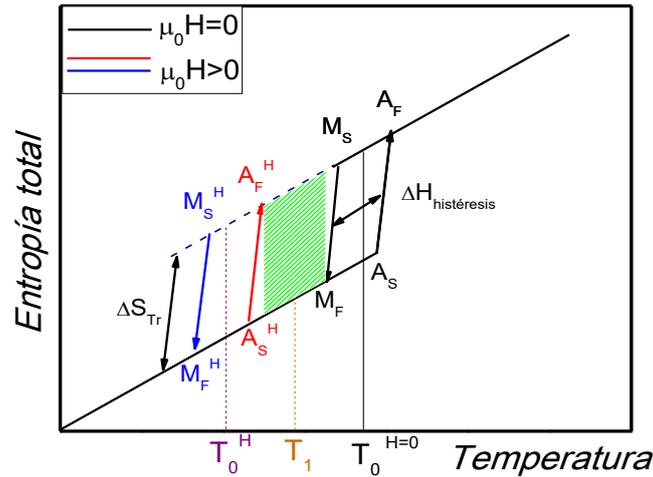


Fig. 3.23 Esquema de la entropía total Vs temperatura,  $T_0$  se desplaza a bajas temperaturas por efecto del campo magnético a  $T_0^H$  mostrando la parte reversible a  $T_1$ .

Los resultados de  $\Delta T_{ad}$  en las cintas son comparables con lo reportado en la literatura de Ni-Mn-In en bulto, mostrando que los materiales obtenidos por solidificación rápida pueden ser empleados para la refrigeración en estado sólido, ya que permiten ahorrar costos de producción al obtenerse en un sólo paso. Además, se obtiene un material monofásico al ser retenida la fase estable de alta temperatura, evitando tratamientos térmicos prolongados. También, la transferencia de calor es mayor al tener una buena relación de área superficial y volumen con respecto al bulto.

Como se había mencionado, el orden químico afecta las propiedades magnéticas del material, generando interacciones FM-AFM, lo cual se ha estudiado mediante el fenómeno de *Exchange Bias (EB)*. La histéresis magnética presenta un desplazamiento del centro del ciclo de histéresis magnético a lo largo del campo aplicado, en la Figura 3.24 (a) muestra un esquema de la interacción entre la fase FM y AFM, donde los momentos magnéticos de la fase AFM se mantienen orientados al azar al aplicar un campo magnético entre la temperatura de Néel ( $T_N$ ) y la temperatura de Curie ( $T_C$ ) de la fase AFM (Fig. 3.24 (b)). Al enfriar a una temperatura por debajo de la  $T_N$  en presencia de un campo magnético, los momentos magnéticos de la fase FM se alinean en la dirección del campo magnético, los momentos de la fase AFM contiguos a la interface AFM – FM se mantienen alineados a los momentos de la fase FM, mientras que el resto de los momentos de la fase AFM se mantienen alineados anti-paralelamente al campo magnético. Cuando el campo magnético es reorientado (Fig. 3.24 (c)), los momentos magnéticos de la fase FM se orientan en la dirección del campo magnético externo, los momentos magnéticos de la fase AFM se mantienen acoplados anti-paralelamente. Mientras que en la interface FM-AFM, los momentos magnéticos de la fase AFM tratan de mantenerse alienados a los momentos magnéticos de la fase FM manteniendo su posición original, generando una anisotropía magnética unidireccional a lo largo de toda la interface.

Para vencer dicha anisotropía magnética se requiere un campo magnético mayor que aquel que se requiere para reorientar los momentos de la fase FM. Conforme se invierte el sentido del campo magnético (Fig. 3.24 (d)), los momentos magnéticos de la fase FM se alienan en el sentido del campo magnético (sentido inverso a su posición inicial) [138].

Al aumentar la interface FM-AFM genera que tanto el campo coercitivo como el campo de *Exchange Bias* aumente, como es el caso de las cintas v10 y v50, donde los valores de ambos materiales son más altos de que el bulto, lo que se atribuye al orden químico del material que aumenta las interfaces FM-AFM.

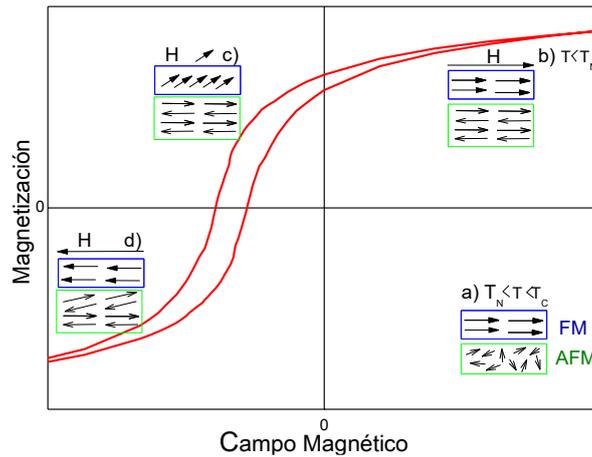


Figura 3.24 Representación esquemática del efecto EB y la configuración de la interface FM-AFM.

El desplazamiento de los ciclos de histéresis con respecto al origen del campo magnético cambia conforme se acerca a la temperatura de bloqueo. Haciendo que los momentos magnéticos FM y AFM dejan de tener ese acople, que es cada vez más débil al aumentar la temperatura debido la agitación térmica.

El aumento de la coercitividad aumenta con el incremento de la velocidad de la rueda, indicando que los momentos magnéticos dentro del material se encuentran en un orden menor, por lo que es necesario un campo magnético externo cada vez más alto para la lograr alinearlos en la dirección del mismo [23].

### 3.5 Conclusiones

- 1) Las temperaturas de transformación martensítica y la temperatura de Curie de la fase austenita disminuyen con la rapidez de enfriamiento.
- 2) Existe un refinamiento del tamaño de grano en función de la velocidad de la rueda.
- 3) Existe una disminución del cambio  $\Delta S$  medido térmicamente originado por un cambio de orden químico y el porcentaje de la estructura  $L2_1$  presente en el material.
- 4) El cambio entropía magnético máximo disminuye de  $18.6 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  a  $11.3 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  al aplicar un  $\mu_0\Delta H$  5T, relacionado con el orden atómico del material.
- 5) Se presentó por primera vez las medidas directas del EMC en cintas ( $\Delta T_{ad}$ ) en aleaciones tipo Heusler elaboradas por solidificación rápida.
- 6) El  $\Delta T_{ad}$  durante el calentamiento durante la transformación estructural se mantiene constante ( $\Delta T_{ad}=-1.1\text{K}$  a  $\mu_0\Delta H=1.9\text{T}$ ).
- 7) El  $\Delta T_{ad}$  medido durante el enfriamiento se ve afectado por el orden químico del material al pasar de 2.5K a 1.5K a  $\mu_0\Delta H=1.9\text{T}$  para v10 y v40, respectivamente.
- 8) El campo de EB es mayor cuando el material presenta una estructura tipo B2.

### 3.6 Perspectivas

Al presentar diferente orden químico de la fase austenita ( $L2_1$  y  $B2$ ) hace suponer que la estructura de la fase martensita podría tener un cambio en la simetría de la red cristalina, debido al acomodo de los primeros vecinos dentro de la red. Se propone hacer un análisis que permita conocer si existe o no un cambio en la estructura cristalina de la fase martensita relacionada con el tipo de orden que presenta la fase austenita.

### 3.7 Publicaciones

-P. Álvarez-Alonso, C. O. Aguilar-Ortiz, J. P. Camarillo, D. Salazar, H. Flores-Zúñiga, V. A. Chernenko. Adiabatic magnetocaloric effect in  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$  ribbons. Applied Physics Letters 109, 212402 (2016). [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4968592>]

En revisión:

-Cooling rate effect on transformation behaviour and magnetocaloric effect of  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$  as-spun ribbons. C.O. Aguilar-Ortiz, J. P. Camarillo, J. Vergara, P. Álvarez-Alonso, D. Salazar, V.A. Chernenko, H. Flores-Zúñiga.

## *Capítulo 4. Efecto Elastocalórico y propiedades mecánicas de las cintas elaboradas por solidificación rápida de aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma base Ni-Fe-Ga y Ni-Mn-Sn*

### 4.1 Introducción y antecedentes

La refrigeración en estado sólido está basada en efectos calóricos, los cuales mediante una fuerza generalizada se induce un cambio de fase generando un cambio de temperatura en condiciones adiabáticas. En el efecto mecano-calórico la fuerza generalizada es una presión hidrostática o carga uniaxial para generar un cambio de volumen o deformación uniaxial, respectivamente [7,9,48,139,140]. Entre los materiales que presentan dicho efecto elastocalórico se encuentran las aleaciones con memoria de forma tipo Heusler base níquel [93,140,141] como son las aleaciones de los sistemas Ni-Mn-Sn y Ni-Fe-Ga. La aleación policristalina  $Ni_{45}Mn_{44}Sn_{11}$  presenta un efecto elastocalórico de  $\Delta T_{ad}$  de 4K a 291K durante ensayos a compresión de 242 MPa [44,71].

Por su parte, para la aleación policristalina de  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  (% at) se han reportado medidas directas del efecto elastocalórico con  $\Delta T_{ad}$  de 6K a 170 MPa en compresión, lo cual lo hace un candidato interesante para la refrigeración mecánica en estado sólido [89].

En la literatura, hasta donde sabemos, no se ha reportado estudios del efecto elastocalórico en cintas ferromagnéticas con memoria base Ni-Fe-Ga y Ni-Mn-Sn. El estudio de las propiedades elastocalóricas generaría un antecedente científico para el uso de estas aleaciones sintetizadas por solidificación rápida para su posible uso en refrigeración basada en un fenómeno mecano-calórico.

#### Objetivo:

Estudiar el comportamiento termo-mecánico de las cintas Ni-Fe-Ga y Ni-Mn-Sn obtenidas por solidificación rápida sin tratamiento térmico. La caracterización general comprende el análisis de la microestructura, estructura cristalina y propiedades mecánicas.

Estudiar el efecto elastocalórico en las aleaciones propuestas a partir del análisis del comportamiento termomecánico empleando curvas de deformación con temperatura a esfuerzo constante.

#### Hipótesis:

El método de síntesis permitirá obtener un material monofásico policristalino cuyas propiedades mecánicas hagan posible el uso de estos materiales para su uso el efecto elastocalórico.

## 4.2 Parte experimental

Se elaboraron las aleaciones de  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{16}\text{Ga}_{29}$  y  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$  (% at.) en horno de arco eléctrico en atmósfera de argón a partir de elementos puros (>99.9%). Se refundieron varias veces para garantizar la homogeneidad del material. Posteriormente se sintetizaron las cintas por la técnica de solidificación rápida “melt-spinning” utilizando una velocidad tangencial de la rueda de 20  $\text{ms}^{-1}$  y 35  $\text{ms}^{-1}$  para Ni-Fe-Ga y Ni-Mn-Sn, respectivamente. Posteriormente, se analizaron las propiedades térmicas mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (10  $\text{K min}^{-1}$ ) en el equipo Q200 de TA Instruments. Para el análisis de la microestructura se utilizó la microscopía electrónica de barrido en un microscopio SEM FEI- Quanta-200. El análisis elemental se hizo en el equipo Hitachi equipado con EDS-SEM. Para investigar la estructura cristalina se tomaron patrones de difracción a temperatura ambiente en el equipo de difracción de rayos X de polvo Bruker D8 Advance (30kV y 20 mA,  $\lambda_{\text{Cu}}=1.5418\text{\AA}$ ). Las cintas se pulverizaron a mano. El análisis de la estructura cristalina y parámetros de red de la fase austenita se llevó a cabo mediante el método de Le Bail en el programa FullProf. La caracterización mecánica se desarrolló en el equipo de análisis dinámico mecánico DMA Q800 TA Instrument empleando el modo dinámico a una rampa de 5  $\text{K min}^{-1}$  y una amplitud de deformación  $\Delta\varepsilon=0.02\%$  y una frecuencia de 1 Hz para la obtención del módulo elástico. Además se analizaron en modo estático las curvas de deformación con temperatura a esfuerzo constante, cuya rampa de calentamiento fue de 5  $\text{K min}^{-1}$  y un esfuerzo a tensión en un intervalo de 1-50MPa. Las curvas de esfuerzo-deformación isotérmicas se evaluaron a diferentes temperaturas, la rapidez con la que se aplicó el esfuerzo fue 2.5  $\text{MPa min}^{-1}$ ; después de cada medición, el material se calentó sin carga por encima de  $A_f$  entre 473K y 523K para las Ni-Fe-Ga y Ni-Mn-Sn, respectivamente.

## 4.3 Resultados

### 4.3.1 Caracterización de la transformación martensítica

En la Figura 4.1 se muestran las curvas de calorimetría diferencial de barrido para las cintas de Ni-Mn-Sn y Ni-Fe-Ga. En ambos casos, la transformación martensítica se encuentra por encima de temperatura ambiente. El resumen de las temperaturas de transformación ( $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$  y  $M_f$ ) se muestran en la Tabla 4.1; además se muestran el cambio de entalpia  $\Delta H$ , el cambio de entropía  $\Delta S$  y la histéresis medida térmicamente durante la transformación martensítica ( $\Delta H_{\text{hist}}=A_f-M_s$ ).

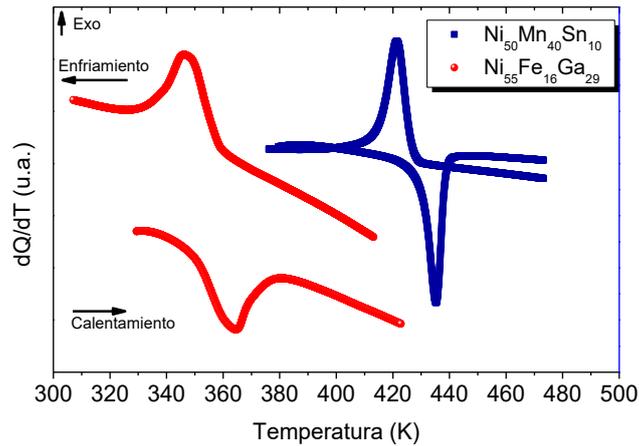


Figura 4.1. Curvas de DSC para las cintas  $Ni_{55}Ga_{29}Fe_{16}$  y  $Ni_{50}Mn_{40}Sn_{10}$  as-spun.

A partir de las curvas de calorimetría se determinaron  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  y  $\Delta H_{\text{hist}}$  para cada sistema. Las cintas de Ni-Fe-Ga tienen un  $\Delta H=4.6 \text{ Jg}^{-1}$  y  $\Delta S=12.7 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ , mientras que las cintas de Ni-Mn-Sn presentan un  $\Delta H=16.4 \text{ Jg}^{-1}$  y  $\Delta S=37.3 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Como se puede observar los valores de cambio de entropía para el sistema Ni-Mn-Sn son más altos que los valores de Ni-Fe-Ga; vale la pena señalar que dicho valor es el máximo cambio de entropía que se podrá obtener en un efecto calórico. Además, la histéresis térmica es mayor en las cintas de Ni-Fe-Ga que las cintas Ni-Mn-Sn.

#### 4.3.2 Estructura Cristalina y Parámetros de Red

En la Figura 4.2 se muestran los patrones de difracción para las cintas en polvo de Ni-Fe-Ga (R1) y Ni-Mn-Sn (R2). Dichos patrones corresponden al patrón experimental, el simulado y la diferencia entre el patrón experimental y el ajustado. En cada difractograma se encuentra un recuadro, el cual es un aumento entre  $40$  y  $48^\circ$  de  $2\theta$ , donde las principales diferencias a simple vista son la cantidad de planos que difractan en el intervalo y su posición. El patrón de difracción de R1 entre  $40$  y  $48^\circ$  de  $2\theta$  presenta seis planos de difracción característicos, mientras que R2 tiene cinco planos que difractan en dicho intervalo. El análisis de los patrones de difracción se realizó por medio del software FullProf, empleando el método de Le Bail, en el cual no se consideró un análisis del esfuerzo residual del material. Las estructuras cristalinas que se indexaron pertenecen a la fase martensita, lo cual es de esperarse considerando sus temperaturas de transformación. Además, no se encontraron segundas fases, lo cual se corroboró mediante SEM con el uso del detecto de electrones retrodispersados. La estructura cristalina indexada a temperatura ambiente para el Ni-Fe-Ga es monoclinica (grupo espacial P 2/m) con parámetros de celda:  $a=4.331 \text{ \AA}$ ,  $b=2.687 \text{ \AA}$ ,  $c=29.143 \text{ \AA}$  y  $\beta=93.00^\circ$  con modulación 7M [142]. Para las cintas de Ni-Mn-Sn se identificó la estructura como ortorrómbica (grupo espacial P222), los parámetros de red son  $a=36.42 \text{ \AA}$ ,  $b=5.93 \text{ \AA}$  and  $c=5.59 \text{ \AA}$  y modulación 6M [67].

Los resultados de los ajustes del método de Le Bail para las cintas de Ni-Fe-Ga son  $R_p= 44.7$ ,  $R_{wp}= 40.1$ ,  $R_e=35.5$  y  $\chi^2= 1.27$ . Los resultados del ajuste para las cintas de Ni-Mn-Sn son  $R_p= 37.0$ ,  $R_{wp}= 30.9$ ,  $R_e=25.6$  y  $\chi^2= 1.46$ . Se puede ver de la diferencia entre los difractogramas teóricos y experimentales que los ajustes son buenos, a pesar de que los patrones experimentales no son de alta calidad.

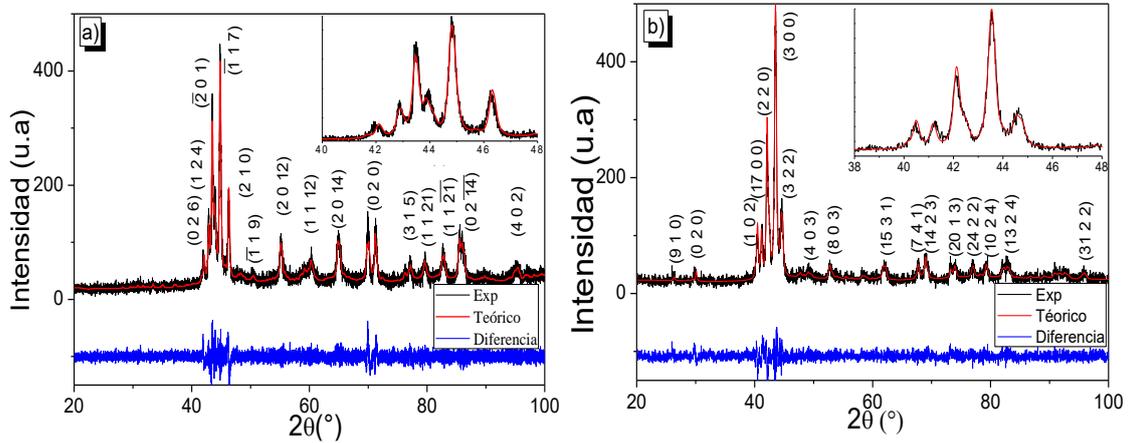


Figura 4.2. Patrones de difracción de las cintas en polvo  $Ni_{55}Ga_{29}Fe_{16}$  (a) y  $Ni_{50}Mn_{40}Sn_{10}$  (b).

### 4.3.3 Microestructura

En la Figura 4.3 (a) se presenta la microestructura en la superficie de las cintas de Ni-Fe-Ga cuyo tamaño de grano se encuentra alrededor de las  $2\ \mu\text{m}$ . Además, la microestructura que se encuentra dentro de los granos es característica de la fase martensita. En el recuadro de dicha Figura 4.3 (a) se observa a la sección transversal de la cinta, cuyo espesor está alrededor de las  $\sim 20\ \mu\text{m}$ . En la Figura 4.3 (b) se observa la microestructura en la superficie de las cintas Ni-Mn-Sn cuyo tamaño de grano se encuentra alrededor de las  $5\ \mu\text{m}$  y en el recuadro de la misma figura se presenta la sección transversal de la cinta cuyo espesor es  $\sim 10\ \mu\text{m}$ . La variación de tamaño de grano y espesor se debe a la diferencia en las condiciones de síntesis y en las propiedades intrínsecas de material que modifican la cinética de crecimiento del tamaño de grano.

El análisis de la composición química se realizó mediante la espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) sobre la cara libre de la cinta, dichos resultados se muestran en la Tabla 1.

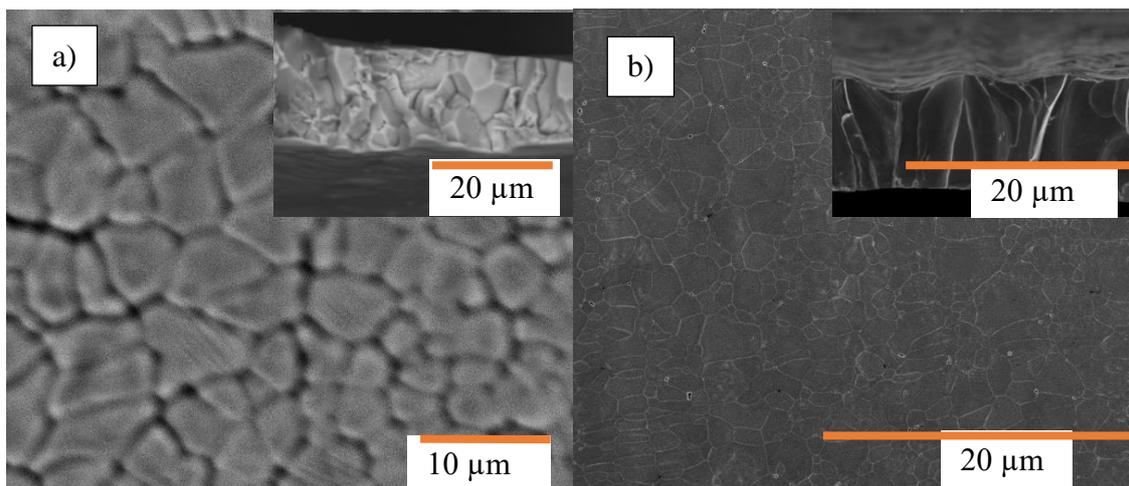


Figura 4.3. Microestructura de la superficie y sección transversal de las cintas (a)  $Ni_{55}Ga_{29}Fe_{16}$  (RI) y (b)  $Ni_{50}Mn_{40}Sn_{10}$ .

Tabla 4.1 Temperaturas de transformación, entalpía ( $\Delta H$ ), entropía ( $\Delta S$ ) e histéresis térmica ( $\Delta H_{hist}$ ) durante la transformación martensítica.

Composición Química (% at.)	$M_s$ (K)	$M_f$ (K)	$A_s$ (K)	$A_f$ (K)	$\Delta H$ (J g <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{hist}$ (K)
$Ni_{55.1}Fe_{16.2}Ga_{28.7}$	359	337	350	371	4.6	12.7	12
$Ni_{50.3}Mn_{39.7}Sn_{10.0}$	427	416	430	435	16.4	37.3	8

#### 4.3.4 Isotermas a bajo campo magnético.

Con el fin de analizar la transformación martensítica y las transiciones magnéticas se midieron curvas de magnetización con temperaturas a campo magnético constante. Los resultados de Ni-Mn-Sn se han discutido en el segundo capítulo donde se estudia el efecto de la adición de hierro al sistema Ni-Mn-Sn. En la Figura 4.4 se gráfica la curva de magnetización a 50 mT a diferentes temperaturas para las cintas de Ni-Fe-Ga, donde se puede apreciar la transformación magnética ferro-para de la fase martensita  $T_C^M$ , la cual se encuentra en 252 K. En ambos sistemas, la transformación estructural se produce de la martensita paramagnética a la austenita paramagnética, por lo que el efecto magnetocalórico resulta de poco interés.

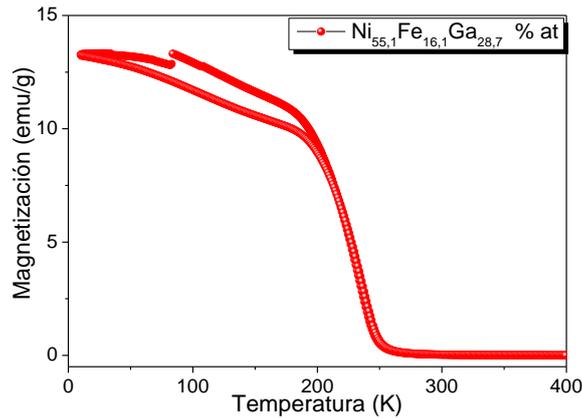


Figura 4.4. Curva de magnetización a 5mT de las cintas de Ni<sub>55.1</sub>Fe<sub>16.1</sub>Ga<sub>28.7</sub>.

### 4.3.5 Propiedades mecánicas

En el presente capítulo es evaluado el comportamiento mecánico en modo dinámico y estático durante la transformación martensítica. Se analiza el módulo de Young (módulo dinámico), la obtención de las curvas de esfuerzo deformación a diferentes temperaturas en modo estático. Además, se realizaron los ensayos de deformación en función de la temperatura durante la transformación martensítica a esfuerzo constante con el fin de evaluar indirectamente las propiedades del efecto elastocalórico del material.

### 4.3.6 Módulo elástico

El módulo elástico se midió en el equipo de análisis dinámico mecánico (DMA) en modo dinámico con una amplitud de deformación de  $\epsilon=0.02\%$  para Ni-Fe-Ga y  $\epsilon=0.03\%$  para las cintas de Ni-Mn-Sn, ambas en modo de tensión. En la Figura 3.5 se observa el módulo elástico medido para ambas cintas durante el calentamiento y enfriamiento, el cual tiene el mismo comportamiento observado previamente en las cintas de Ni-Fe-Al [143]. La histéresis térmica que presenta el módulo elástico es similar a la obtenida en medidas de calorimetría diferencial de barrido. En general el módulo de la fase martensita es mayor que el de la fase austenita para ambos materiales. El módulo elástico de la fase austenita ( $E^A$ ) para Ni-Fe-Ga es  $E^A=0.7$  GPa y para Ni-Mn-Sn es  $E^A=0.4$  GPa. El módulo de la fase martensita es claramente mayor para Ni-Mn-Sn ( $E^M=18.1$  GPa) que el de Ni-Fe-Ga ( $E^M=4.2$  GPa) medidos durante el calentamiento a la misma temperatura ( $\sim 340$  K). Recordando que el módulo elástico ( $E$ ) es la pendiente de la curva de esfuerzo-deformación en la región elástica,  $E=\sigma/\epsilon$ , esto indica que se requiere un esfuerzo menor para deformar la aleación de Ni-Fe-Ga.

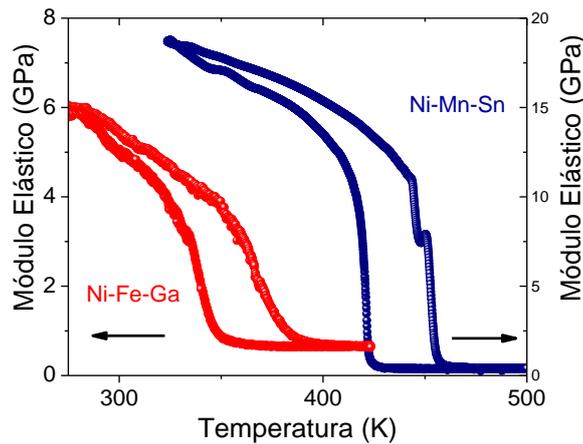


Figura 4.5. Dependencia del módulo elástico con la temperatura para las cintas de  $Ni_{55}Ga_{29}Fe_{16}$  y  $Ni_{50}Mn_{40}Sn_{10}$ .

#### 4.3.7 Curvas de esfuerzo-deformación

Se realizaron ensayos de esfuerzo-deformación ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) a diferentes temperaturas para estudiar el efecto *superelástico* en las cintas a temperaturas por encima del final de la transformación de martensita a austenita ( $A_f$ ). A esta temperatura es posible inducir la transformación martensítica por esfuerzo, permitiendo realizar medidas directas del efecto elastocalórico mediante el cambio de temperatura adiabática durante el cambio de fase.

En la Figura 4.6 se muestra la curva de esfuerzo-deformación obtenida a 363 K para Ni-Fe-Ga (el material se calentó por encima de  $A_f$  para asegurar que la muestra sólo contenga fase austenita, y después se enfrió hasta 363 K justo por encima de  $M_s$ ). Se puede observar que la parte recta al inicio del ciclo corresponde al módulo elástico de la fase austenita para dicha temperatura. Posteriormente, al llegar al esfuerzo crítico  $\sigma_c$  (53 MPa) hay un aumento en la deformación debido al inicio del cambio de fase inducido por esfuerzo a esa temperatura, dando lugar a una mezcla de fase de austenita-martensita con diferentes módulos elásticos. Al alcanzar un esfuerzo de 100 MPa, la pendiente vuelve a cambiar, indicando que dicha transformación ha finalizado. Para obtener una transformación completa de A-M a esa temperatura es necesario una deformación de 1.5% a 363 K.

Cuando el esfuerzo aplicado es retirado y cercano a cero, se puede observar que existe una deformación remanente en el material,  $\epsilon_{(R)}=1.0\%$ , que corresponde a la deformación residual producida por el esfuerzo aplicado y la martensita retenida, el cual se puede recuperar totalmente mediante el cambio de fase de martensita a austenita inducido térmicamente, esto en caso que no se haya excedido el límite elástico de la fase austenita. La deformación del  $\epsilon_{(SE)}$  es 0.8 %, que corresponde a la deformación que se puede recuperar mediante el efecto superelástico.

Cuando el esfuerzo aplicado es retirado, existe una deformación remanente en el material,  $\epsilon_{(R)}=1.0\%$ , que corresponde a la deformación residual producida por el esfuerzo aplicado y la martensita retenida, la cual se puede recuperar totalmente mediante el cambio de fase de

martensita a austenita inducido térmicamente en caso de que no se haya excedido el límite elástico de la fase austenita. La deformación del efecto superelástico  $\epsilon_{SE}$  es 0.8 %, que corresponde a la deformación que se puede recuperar mediante el efecto superelástico.

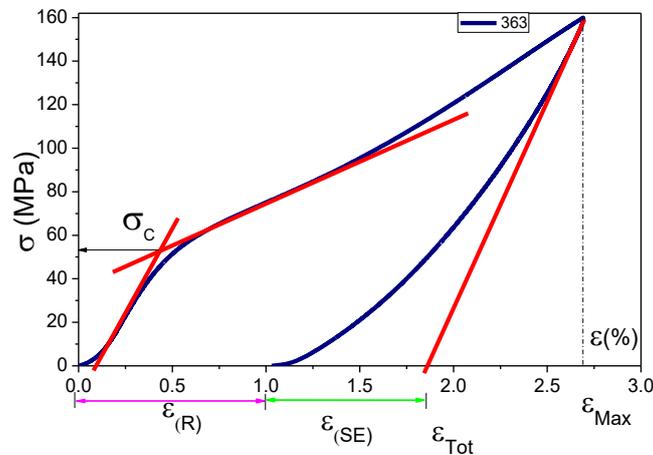


Figura 4.6. Curva esfuerzo-deformación obtenida a 363K en las cintas de  $Ni_{55}Ga_{29}Fe_{16}$

Se realizaron ensayos de  $(\sigma-\epsilon)$  a diferentes temperaturas próximas a la TM, desde 353K a 393K, como se muestra en la Figura 4.7 a un esfuerzo máximo de 180MPa. Como se puede observar al ir aumentando la temperatura de medición, la deformación residual se va reduciendo y es cercana a cero, lo cual implica que la fase inducida (M) por esfuerzo logra transformarse al retirar el esfuerzo sin la necesidad de aplicar calor para generar el cambio de fase total de M-A, como es el caso de la curva medida a 373K.

Conforme aumenta la temperatura, la deformación máxima alcanzada para el mismo esfuerzo es cada vez menor, lo cual indica que cada vez es necesario un mayor esfuerzo para inducir completamente el cambio de fase inducido por esfuerzo a esa temperatura, como es el caso de las temperaturas por encima de 383 K. Finalmente, la medición a la temperatura de 393 K se optó por aumentar el esfuerzo máximo a 180MPa para que se pudiera inducir un mayor porcentaje de fase inducida por esfuerzo.

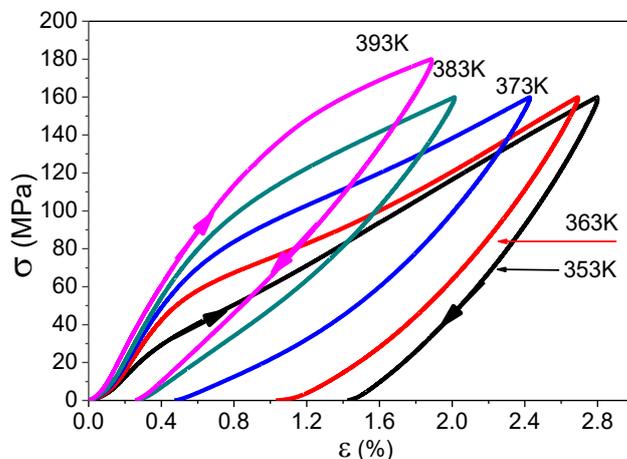


Figura 4.7. Curvas esfuerzo-deformación obtenida a diferentes temperaturas de las cintas de  $Ni_{55}Ga_{29}Fe_{16}$

En la Figura 4.8 grafican los valores de la deformación residual y la deformación relacionada con el efecto superelástico a partir del análisis de la deformación obtenida de las curvas de esfuerzo-deformación. La deformación relacionada al *SE* aumenta con la temperatura hasta alcanzar el valor máximo de 1% a 373K a un esfuerzo de 160 MPa. El esfuerzo residual disminuye con el aumento de la temperatura a partir de 353K al disminuir el porcentaje de fase retenida al retirar el esfuerzo.

El conocimiento de las condiciones de esfuerzo y temperatura necesarias al inducir el cambio de fase por esfuerzo, permite no exceder los límites elásticos del material cuando se busque una aplicación en la refrigeración en estado sólido. Además, dicha deformación se puede emplear en sensores mecánicos o micro actuadores de estos materiales.

En específico a la temperatura de 383K se puede observar que el valor de deformación  $\epsilon_{SE}$  disminuye, debido a que el esfuerzo de 160 MPa sólo logra inducir la transformación de forma parcial a esa temperatura. Para inducir completamente la TM a esa temperatura es necesario aumentar el esfuerzo.

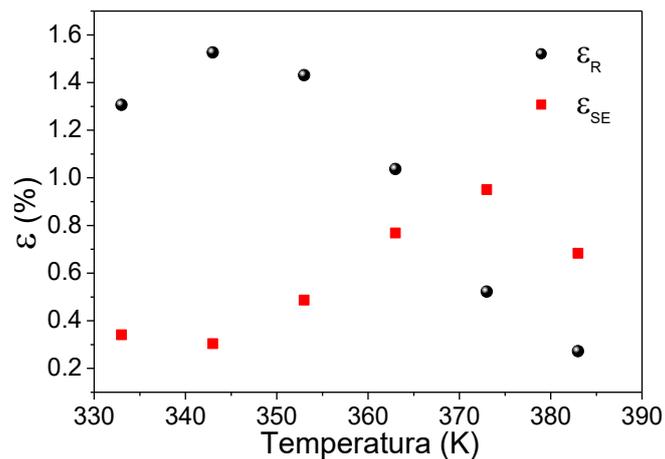


Figura 4.8. Deformación residual (*R*) y obtenida por efecto superelástico (*SE*) a diferentes temperaturas de las cintas de  $Ni_{55}Ga_{29}Fe_{16}$

Otro valor importante es el esfuerzo crítico  $\sigma_c$  necesario para inducir el cambio de fase. En la Figura 4.9 se gráfica el comportamiento de  $\sigma_c$  con la temperatura obtenido a partir del método de tangentes. Se aprecia un comportamiento lineal con la temperatura (de pendiente  $2.7MPa K^{-1}$ ) y sigue la relación de Clausius-Clapeyron.

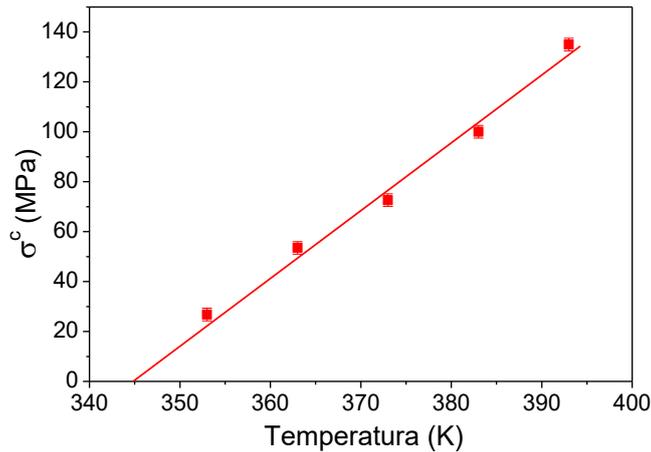


Figura 4.9 Esfuerzo crítico para inducir la transformación martensítica a diferentes temperaturas en cintas de  $Ni_{55}Ga_{29}Fe_{16}$ .

En las cintas del sistema de Ni-Mn-Sn se analizaron ensayos de  $(\sigma-\varepsilon)_T$  y  $(\varepsilon-T)_\sigma$  a bajos esfuerzos debido a la fragilidad del material. En la Figura 4.10 se muestra la curva de esfuerzo-deformación  $(\sigma-\varepsilon)$  a 423K en las cintas de aleación Ni-Mn-Sn, para realizar las medidas el material se calentó por encima de  $A_f$  (523K) y posteriormente se enfrió hasta la temperatura justo por encima de  $M_s$  (423K). En la etapa (a) al inicio de la medición, el material tiene un comportamiento típico de la fase austenita, al llegar al punto (b) comienza a inducirse el cambio de fase de austenita a martensita por esfuerzo. Durante el cambio de fase, el material se contrae longitudinalmente a lo largo de la cinta (b-c), lo cual es producido por esfuerzos residuales y se discutirá más adelante. Conforme aumenta el esfuerzo, la deformación presenta una inflexión donde el esfuerzo aplicado es aproximadamente igual al esfuerzo interno (c). Al superar el esfuerzo interno, el material presenta un comportamiento lineal relacionado con la parte elástica de la fase martensita (c-d). Posteriormente al retirar el esfuerzo aplicado (e-d) se observa una deformación remanente (e), como consecuencia de que el material después de ese historial de carga presenta una mezcla de fase austenita y martensita retenida a dicha temperatura. Dicha deformación puede ser recuperada mediante el cambio de fase inducido térmicamente. Para comprobarlo, después de haber realizado dicho ensayo, se calentó la muestra a 523K para tener el material únicamente en austenita.

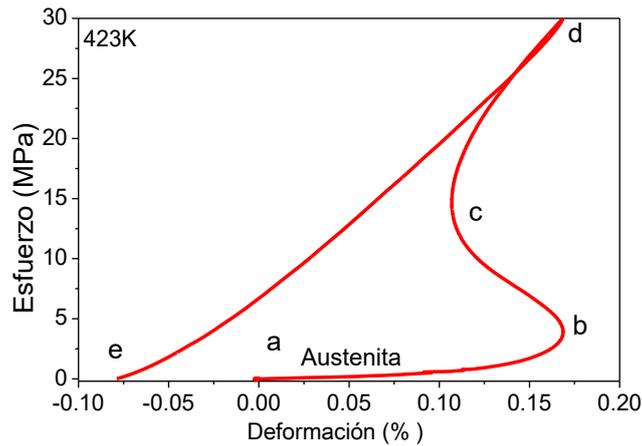


Figura 4.10 Curva de esfuerzo-deformación para  $Ni_{50.3}Mn_{39.7}Sn_{10.0}$  a 423K.

Se realizó nuevamente el mismo protocolo de medición anterior para verificar este comportamiento, y los resultados (ver Figura 4.11) muestran un comportamiento mecánico similar, por lo que el material presenta doble efecto memoria de forma generada durante el proceso de síntesis. El ciclo uno y dos no siguen exactamente el mismo camino, lo cual se debe a un reacondo de las dislocaciones debido al historial térmico

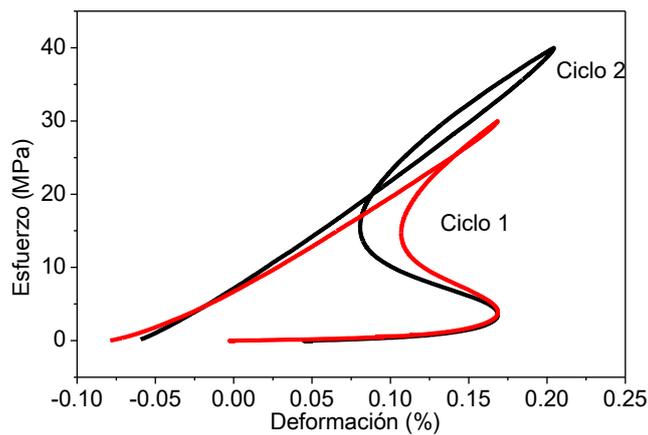


Figura 4.11 Curva de esfuerzo-deformación para  $Ni_{50.3}Mn_{39.7}Sn_{10.0}$  a 423K.

En la Figura 4.12 se presentan las curvas de esfuerzo-deformación a diferentes temperaturas para las cintas Ni-Mn-Sn; el comportamiento es similar al descrito para 413K, donde la deformación residual al retirar la carga es debida a la coexistencia de ambas fases. Sin embargo, a temperaturas muy por encima de  $A_f$  (ej. 473K) se puede observar que al retirar el esfuerzo aplicado la deformación residual es nula, puesto que no se logra inducir la transformación.

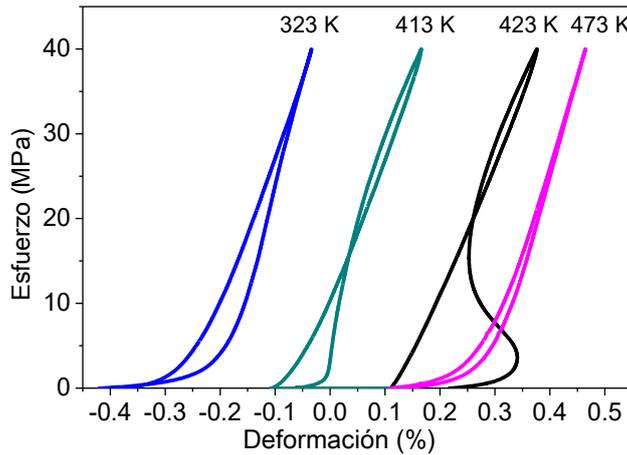


Figura 4.12 Curva de esfuerzo-deformación para  $Ni_{50.3}Mn_{39.7}Sn_{10.0}$  a diferentes temperaturas.

El comportamiento de deformación presentada a esfuerzos cercanos a los 0 MPa en las curvas ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) a 323K en los ensayos en las cintas es el mismo que los reportados en ensayos en compresión para una aleación monocristalina del sistema Ni-Fe-Ga-Co originado por la reorientación y desdoblamiento de las variantes de martensita, mientras que los ensayos a tensión muestran una forma típica de efecto súper elástico para la aleación monocristalina del mismo sistema [144].

#### 4.3.8 Curvas de deformación a esfuerzo constante a diferentes temperaturas

Con el fin de evaluar el efecto elastocalórico estimado mediante las relaciones de Maxwell, se hicieron medidas de deformación con temperatura a esfuerzo constante para ambos sistemas. En la Figura 4.13 se muestran las curvas de deformación en función de la temperatura a esfuerzo constante  $(\epsilon-T)_\sigma$  para las cintas de Ni-Fe-Ga, donde la carga uniaxial a tensión aplicadas están entre 5 y 40 MPa. En dichas curvas se observa que durante el enfriamiento al aplicar un esfuerzo de 5 MPa en tensión, la cinta se comprime al pasar de austenita a martensita (la deformación se mide en el eje de la cinta). Conforme aumenta el esfuerzo a tensión, se observa una inflexión en el sentido de la deformación alrededor de los 10 MPa. Al continuar con los ensayos a mayores esfuerzos, la deformación durante la transformación martensita aumenta en la dirección del esfuerzo aplicado, como es de esperar en ensayos a tensión en este tipo de materiales. Se ha considerado que este comportamiento puede deberse a la presencia de esfuerzos residuales y a la textura cristalina del material, que son originados por el método de síntesis. El esfuerzo interno se obtuvo al considerar que el cambio en la deformación durante la transformación inducida térmicamente a esfuerzo constante es nula, con lo que se encuentra cercana a 10 MPa.

En el recuadro de la Figura 4.13 se representa la derivada  $d\epsilon/dT$  a diferentes esfuerzos durante el calentamiento; para 5 MPa se presentan valores positivos en la derivada, los cuales invierten para mayores esfuerzos. Esto está relacionado el estado de estrés que ésta sujeto el material.

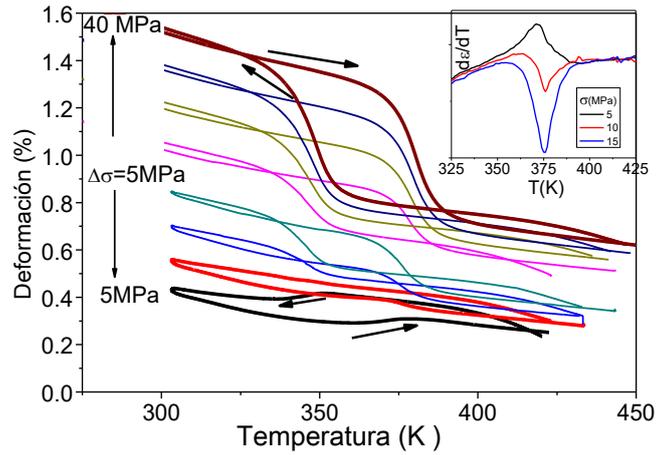


Figura 4.13 Curva de deformación con temperatura a esfuerzo constante  $(\varepsilon-T)_\sigma$  entre 5 y 40 MPa, en el recuadro se muestra la derivada  $(d\varepsilon/dT)_\sigma$  durante el calentamiento a diferentes esfuerzos de las cintas de  $Ni_{55}Ga_{29}Fe_{16}$ .

El desplazamiento de las temperaturas de transformación  $(dT_0/d\sigma)$  con el esfuerzo debe ser mayor que la histéresis térmica del material, cuando se cumple esta condición permite inducir el cambio de fase al aplicar un esfuerzo externo y obtener valores de efecto calórico reversibles. En la Figura 4.14 se muestran las temperaturas características de la TM obtenidas a partir de las curvas  $(\varepsilon-T)_\sigma$  para las cintas de Ni-Fe-Ga, las cuales aumentan con el esfuerzo externo aplicado siguiendo un comportamiento descrito por la relación de Clausius-Clapeyron. El valor de  $dT_0/d\sigma$  es  $0.52 \text{ K MPa}^{-1}$ , donde  $T_0$  está definida como el promedio de las temperaturas  $M_S$  y  $A_f$ . En el caso específico de las curvas medidas a 10 MPa no fue posible estimar las temperaturas de transformación  $M_S$  y  $M_f$  porque la deformación es casi lineal durante la transformación.

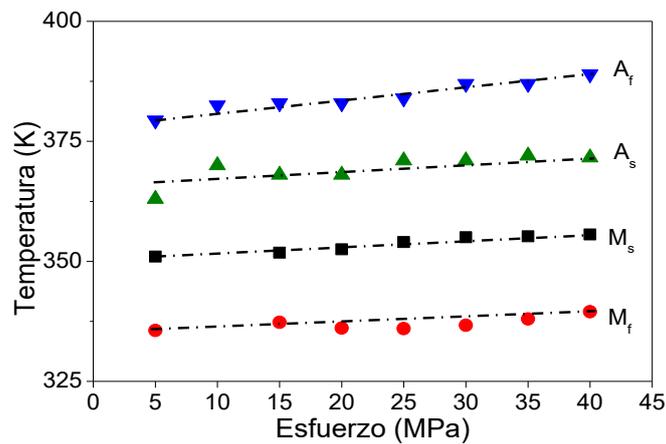


Figura 4.14 Temperaturas de transformación en función del esfuerzo aplicado para las cintas de Ni-Fe-Ga.

En la Figura 4.15 se presentan las curvas  $(\varepsilon-T)_\sigma$  para las cintas de Ni-Mn-Sn a diferentes esfuerzos entre 1 y 25 MPa. Al igual que en las cintas de Ni-Fe-Ga, durante el ciclo de enfriamiento a esfuerzo constante (de 1 a 10 MPa) se muestra una compresión del material en fase martensita. Nuevamente considerando que existe un esfuerzo interno que ocasiona un cambio en el sentido de la deformación durante la TM, estimado en 15 MPa, el cual es mayor que el presentado en las cintas de Ni-Fe-Ga que podría estar relacionado con la velocidad de la rueda durante el método de síntesis. Por encima de los 20 MPa se observa una expansión del material durante la transformación directa. En el recuadro de la Figura 4.16 se grafica la derivada de  $d\varepsilon/dT$  durante el calentamiento para diferentes esfuerzos, donde se puede observar que a bajos esfuerzos el valor de la derivada es positivo y para mayores esfuerzos es negativo.

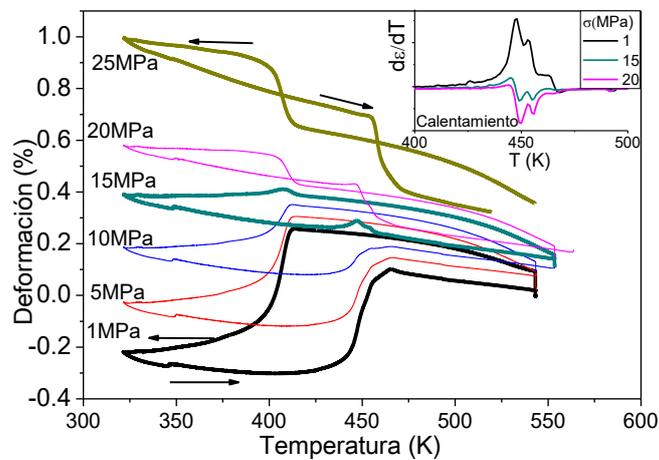


Figura 4.15 Curva de deformación con temperatura a esfuerzo constante  $(\varepsilon-T)_\sigma$  entre 1 y 25 MPa para las cintas de Ni-Mn-Sn. En el recuadro se muestra la derivada  $(d\varepsilon/dT)_\sigma$  durante el calentamiento a diferentes esfuerzos.

En la Figura 4.16 se presentan las temperaturas de transformación características a diferentes esfuerzos para las cintas de Ni-Mn-Sn, a esfuerzos por debajo de los 10 MPa disminuyen ligeramente principalmente las temperaturas de la transformación de  $A_s$  y  $A_f$ . Para esfuerzos mayores las temperaturas aumentan con el esfuerzo aplicado, principalmente  $A_s$  y  $A_f$ , las cuales aumentan más rápidamente que  $M_s$  y  $M_f$ . Lo cual genera un incremento en el ancho de histéresis térmica. El desplazamiento de las temperaturas de transformación con respecto al esfuerzo externo aplicado es  $dT_0/d\sigma=0.17 \text{ K MPa}^{-1}$ . Cuyo valor es menor al obtenido en las cintas de Ni-Fe-Ga.

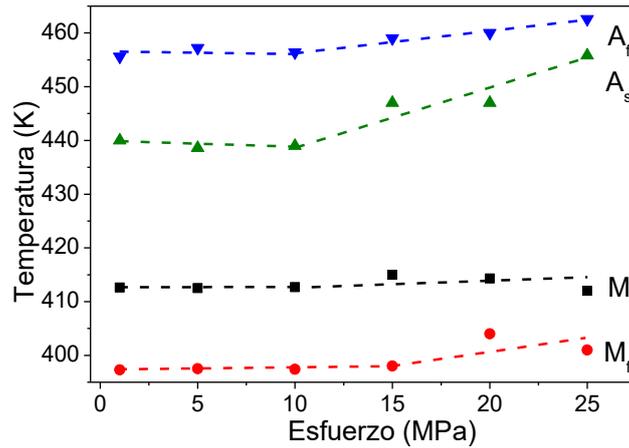


Figura 4.16. Temperaturas de transformación en función del esfuerzo aplicado en Ni-Mn-Sn.

En la Figura 4.17 se muestra la variación de la deformación máxima durante la TM a diferentes esfuerzos externos obtenida partir de las curvas de deformación-temperatura durante el calentamiento a la temperatura  $T_A$  (promedio de  $A_s$  y  $A_f$ ) para las cintas de Ni-Mn-Sn y Ni-Fe-Ga. La deformación durante la TM sigue un comportamiento lineal con el esfuerzo externo, con pendiente  $\Delta\varepsilon/\Delta\sigma$  de  $0.01 \text{ \%}\sigma^{-1}$  para Ni-Fe-Ga y  $0.03 \text{ \%}\sigma^{-1}$  para Ni-Mn-Sn, a pesar que la aleación de Ni-Mn-Sn es frágil que Ni-Fe-Ga se obtiene una mayor deformación bajo el mismo esfuerzo. Se puede observar que, a esfuerzos cercanos a 0 MPa, las cintas de Ni-Fe-Ga y Ni-Mn-Sn muestran una deformación de  $-0.4\%$  y  $-0.07\%$  respectivamente. Tal comportamiento de la deformación con el esfuerzo es similar al reportado en el sistema policristalino con textura de Ni-Mn-In-Ga midiendo la deformación durante el cambio de fase inducida térmicamente [145].

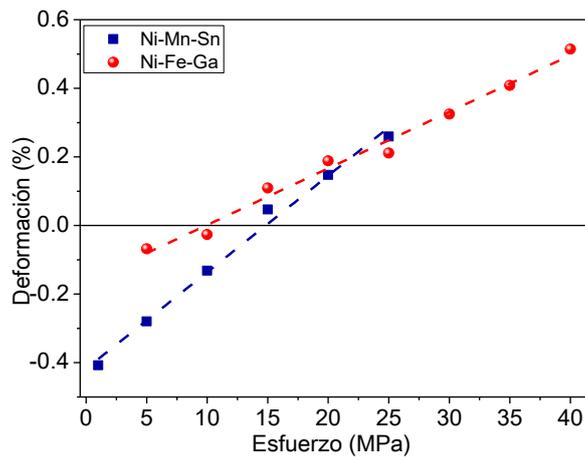


Figura 4.17 Deformación durante la transformación martensítica a diferentes esfuerzos durante el calentamiento para las cintas de Ni-Mn-Fe y Ni-Mn-Sn.

A partir de las curvas de  $(d\varepsilon/dT)_\sigma$  se determinó el cambio de entropía isotérmica inducida por esfuerzo, mejor conocido como efecto elastocalórico, estimado indirectamente mediante la relación de Maxwell correspondiente:

$$\Delta S = \frac{1}{\rho} \int_0^\sigma \left( \frac{d\varepsilon}{dT} \right)_\sigma d\sigma.$$

donde  $\rho$  es la densidad considerada para el cálculo ( $8.6 \text{ g cm}^{-3}$ ),  $\sigma$  es el esfuerzo externo aplicado,  $\varepsilon$  es la deformación durante la transformación de fase y  $T$  es la temperatura [41].

La dilatación térmica negativa en las Figuras 4.13 y 4.15 donde se gráfica la  $(d\varepsilon/dT)_\sigma$  tiene una pendiente negativa al aumentar la temperatura. Esto se debe a que la expansión térmica de las mordazas es mayor que la del material. Cuando la derivada  $(d\varepsilon/dT)_\sigma$  fuera del intervalo donde ocurre el cambio de fase presente valores significativos con respecto a los obtenidos durante la transformación, es necesario restar la contribución de la dilatación térmica y únicamente considerar la contribución de la deformación durante el cambio de fase. En la Figura 4.18 se muestra la curva de deformación con temperatura a un esfuerzo constante de 40 MPa para las cintas de Ni-Fe-Ga y la derivada de la deformación en función de la temperatura a esfuerzo constante  $\left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\sigma$ .

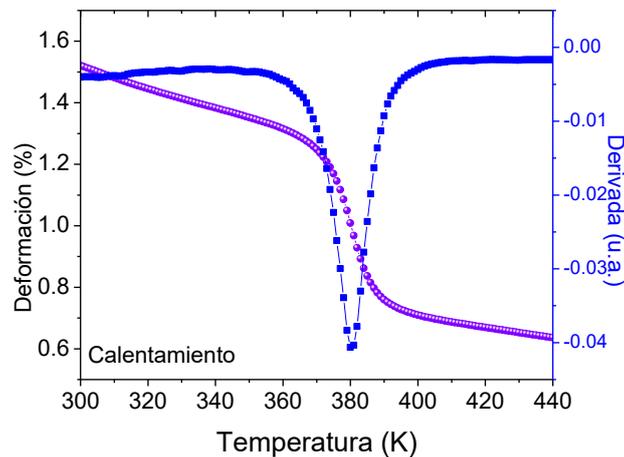


Figura 4.18 Deformación en función de la temperatura a 40 MPa y la derivada parcial de la deformación en función de la temperatura a esfuerzo constante para las cintas Ni-Fe-Ga.

Para restar la contribución de la dilatación térmica, se hace a partir de la curva de  $\left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\sigma$  y sustraer una línea base antes y después de la transición como se muestra en la Figura 4.19 a). El resultado de restar la línea base a la derivada nos permite obtener la contribución de la deformación relacionada con el cambio de fase como se muestra en la Figura 4.19 b), la contribución al cambio de entropía elástica fuera del intervalo donde ocurre el cambio de fase es cero.

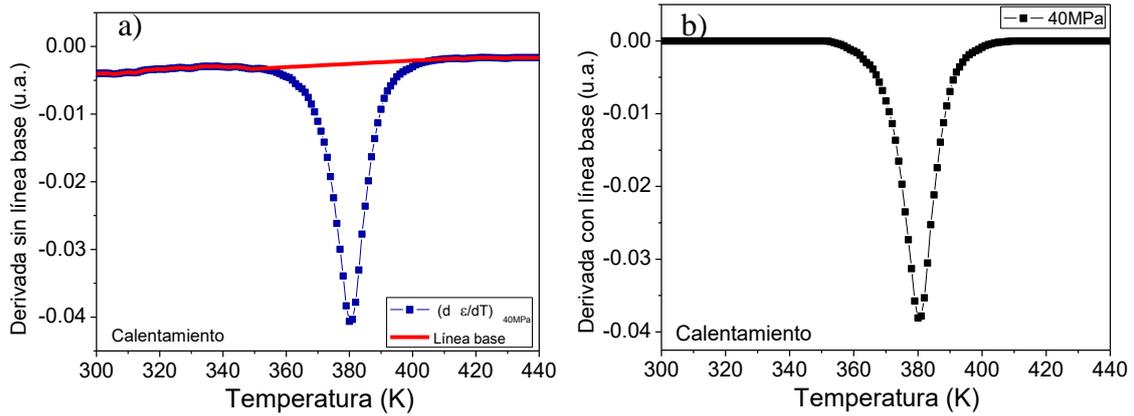


Figura 4.19 a) Derivada parcial de la deformación en función de la temperatura a 40MPa y línea base, b) resta de la derivada y línea base para las cintas Ni-Fe-Ga.

A partir de la derivada de la deformación con respecto a la temperatura a esfuerzo constante, este se realiza un cambio de variable y se integra respecto al esfuerzo para cada temperatura para obtener el cambio de entropía isotérmica. Para finalizar hay que tener en cuenta la densidad del material y correcto uso de las unidades.

En la Figura 4.20 se muestra el cambio de entropía inducido por esfuerzo para las cintas de Ni-Fe-Ga y Ni-Mn-Sn durante el calentamiento. En la cual se observa un valor positivo de  $\Delta S$  elástica a bajos esfuerzos, principalmente en las cintas de Ni-Mn-Sn, lo cual hace pensar que presentan un aparente efecto elastocalórico inverso ( $\Delta S > 0$ ) a bajos esfuerzos, seguido de un efecto convencional ( $\Delta S < 0$ ) a mayores esfuerzos, siendo más notorio en las cintas de Ni-Fe-Ga.

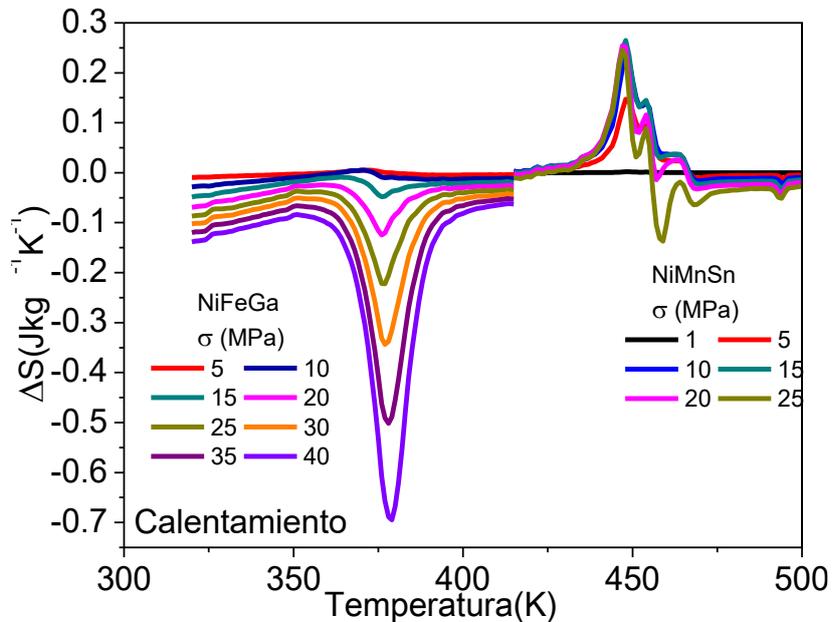


Figura 4.20 Cambio de entropía para las cintas de Ni-Fe-Ga y Ni-Mn-Sn a diferentes esfuerzos durante el calentamiento.

El cambio de entropía elástica principalmente de Ni-Mn-Sn presenta asimetría que se debe a la forma de las curvas de deformación con temperatura. En la Figura 4.21 se observa el cambio de entropía máxima ( $\Delta S_{\max}$ ) para ambas aleaciones a diferentes esfuerzos, principalmente en las cintas de Ni-Mn-Sn presentan valores positivos de  $\Delta S_{\max}$  a bajo esfuerzo.

Por otra parte, el cambio de entropía máxima negativa es más evidente en las cintas de Ni-Fe-Ga. Las líneas punteadas se emplean como guías visuales. Mostrando con ello, la aparente existencia del efecto elastocalórico convencional e inverso en el mismo material al variar el esfuerzo externo, lo cual no se había reportado en la literatura.

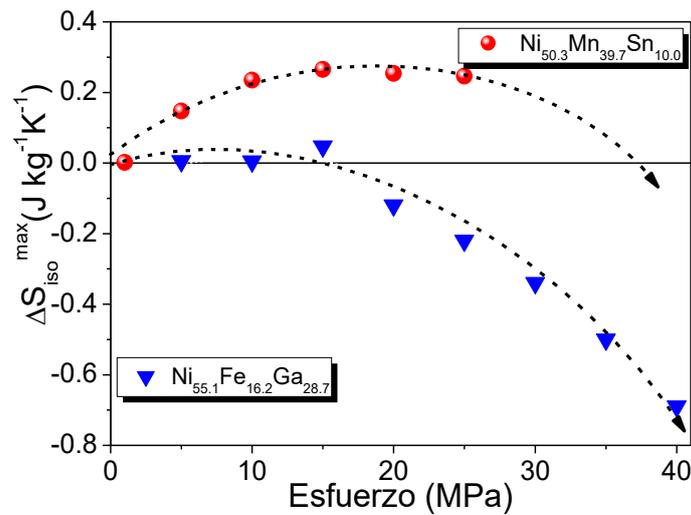


Figura 4.21 Cambio máximo de entropía isotérmica para las aleaciones Ni-Fe-Ga y Ni-Mn-Sn a diferentes esfuerzos. Las líneas punteadas son guías visuales.

## 4.4 Discusión

El comportamiento de las curvas de esfuerzo-deformación a temperatura constante y el comportamiento de las curvas de deformación con temperatura a esfuerzo constante para ambos sistemas a bajos esfuerzos muestran un comportamiento anómalo, el cual es más notorio en las curvas de deformación en función de la temperatura a esfuerzo constante para el sistema Ni-Mn-Sn, considerando que la deformación es medida a lo largo de la cinta. El material se comprime al transformar de austenita a martensita a bajos esfuerzos, lo cual es contrario a lo esperado en ensayos a tensión.

El efecto de los esfuerzos internos sobre la deformación se observa durante la TM, ya que esta se lleva a cabo mediante el mecanismo de deformación por maclado que permite obtener una elongación en la dirección preferencial al restringirse la distribución de orientaciones preferenciales de las variantes de martensita [42]. La presencia de esfuerzos internos se ha atribuido al método de síntesis que genera una alta densidad de dislocaciones [146]. Este comportamiento se ha observado en el sistema Ni-Mn-Sn donde una alta densidad de dislocaciones ocasiona esfuerzos residuales, los cuales a su vez generan una deformación inducida [44].

En otras palabras, las cintas se expande en la dirección del crecimiento columnar, que es perpendicular a la dirección en que se aplica el esfuerzo, mostrando con ello que la componente de deformación medida a lo largo de las cintas sea una contracción, como se ha observado en Ni-Mn-In-Ga [145]. Al aumentar el esfuerzo y vencer los esfuerzos residuales, las cintas presentan una elongación durante la TM en la dirección del esfuerzo aplicado debido a una reorientación y crecimiento de las variantes de martensita que se alinean en la dirección paralela al esfuerzo externo aplicado, como es de esperarse en ensayos a tensión [46].

En la Figura 4.22 se muestra el esquema del comportamiento de la deformación durante los ensayos de tensión descritos en los ensayos  $(\sigma-\varepsilon)_T$  de Ni-Mn-Sn, inicialmente se parte de la fase austenita, el cambio de fase inducido por esfuerzo externo a una temperatura por encima de  $A_f$ . Al inducir el cambio de fase al aplicar un esfuerzo externo menor al esfuerzo interno del material ( $\sigma^{\text{externo}} < \sigma^{\text{interno}}$ ), la deformación medida a lo largo de la cinta muestra una contracción durante el cambio de fase, favoreciendo las maclas que estén alineadas a la orientación del crecimiento columnar.

Al aumentar el esfuerzo externo, siendo este mayor que el esfuerzo interno, la deformación durante la TM muestra una expansión a lo largo de la cinta, donde las variantes de martensita alineadas en la dirección del esfuerzo externo ahora se ven favorecidas y crecen a expensas de las menos favorecidas.

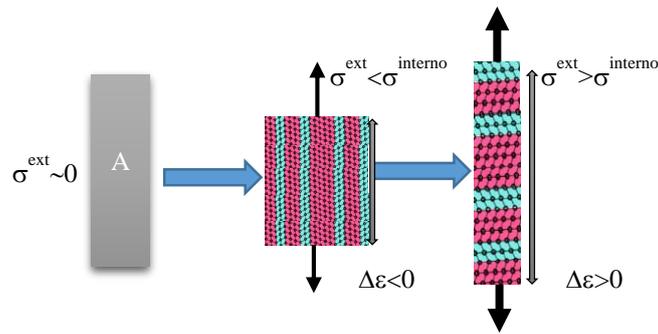


Figura 4.22 Esquema del comportamiento de la deformación durante los ensayos de tensión.

La presencia de esfuerzos internos presentes en el material podrían generar errores en la estimación del módulo elástico en modo dinámico si la medición se realiza en el intervalo donde haya una competencia de esfuerzos internos, ya que habitualmente las medias hechas en DMA reportadas en la literatura se realizan a una amplitud de  $1 \times 10^{-4}$  ( $\Delta \epsilon = 0.01\%$ ) a 1Hz [147,148]. La estimación del módulo elástico de la fase austenita de las cintas Ni-Fe-Ga a partir de la curva de esfuerzo-deformación a 363K (Fig. 4.6), muestra que el valor de la pendiente en la parte lineal de la deformación hasta antes del esfuerzo crítico es de 13.9 GPa, dicho valor no concuerda con el obtenido en modo dinámico ( $E^A = 0.7$  GPa) mostrado en la Figura 4.5; Dicha discrepancia podría originarse a la competencia de esfuerzos internos y externos al cual está sujeto el material como se mostró en los ensayos de  $(\epsilon-T)_\sigma$ , lo cual no se contempló al inicio de las mediciones y se debe tener en cuenta. Es de esperarse que si la amplitud de deformación es mayor  $5 \times 10^{-4}$ , la respuesta del módulo elástico sería menor.

Por otra parte, los esfuerzos internos modifican el comportamiento de la deformación durante la transformación martensítica como se muestra en las Figuras 4.13 y 4.15, donde la derivada de la  $(d\epsilon/dT)_\sigma$  para Ni-Fe-Ga y Ni-Mn-Sn presentan valores positivos a bajo esfuerzo y valores negativos a esfuerzos mayores.

Los resultados del cambio de entropía elástica (Fig. 4.20 y 4.21) en función de la temperatura hacen pensar que el material podría mostrar efecto elastocalórico inverso y convencional. Los valores positivos de  $\Delta S$  isotérmica son originados por los esfuerzos residuales generados por el método de síntesis, los cuales se puede observar mayormente a bajos esfuerzos. Los esfuerzos residuales se generan por la alta rapidez de enfriamiento [107,123]. En particular los esfuerzos internos son de 10 MPa y 15 MPa para Ni-Fe-Ga ( $20 \text{ ms}^{-1}$ ) y Ni-Mn-Sn ( $35 \text{ ms}^{-1}$ ), respectivamente. En el cálculo del cambio de entropía isotérmica solamente se contempló el esfuerzo externo aplicado y no el valor de la resultante del esfuerzo (interno y externo) al cual está sujeto el material.

Una forma más fehaciente para poder demostrar si se presenta un efecto calórico convencional o inverso sería mediante la medición del cambio de temperatura adiabática, lo cual no se ha podido realizar debido a la fragilidad del material.

Las diferencias entre un efecto calórico convencional y uno inverso son: el primero se caracteriza por presentar un cambio de entropía negativo, esto ocurre cuando la fase que se favorece con el estímulo externo es la martensita sobre la austenita (la fase estable de baja temperatura sobre la fase estable a alta temperatura). Es decir, la martensita se mantiene meta-estable por encima de  $A_f$  por efecto del estímulo externo y la transformación de fase se desplaza hacia altas temperaturas. Por otro lado, el efecto elastocalórico inverso, reportado en aleaciones de TiNi [149], la fase de alta temperatura se ve favorece sobre la fase de baja temperatura inducida por el estímulo externo a temperaturas por debajo de la transformación de fase sin estímulo ( $M_f$ ), proceso similar al magnetocalórico, donde el signo del cambio de entropía es positivo y las temperaturas de equilibrio con el estímulo externo disminuyen.

En general, para estimar el cambio de entropía inducido por esfuerzo es necesario la consideración del signo del esfuerzo y la deformación generada al emplear la relación de Maxwell para dicho cálculo [47,150]. Ya que, al realizar ensayos a deformación-temperatura a esfuerzos a compresión durante la fase martensita se compacta y en ensayos a tensión fase martensita se expande durante la transformación de A-M [144,151].

## 4.5 Conclusiones

- 1) La estructura cristalina encontrada a temperatura ambiente es martensita con modulación de 7 M y 6 M para Ni-Fe-Ga y Ni-Mn-Sn, respectivamente. El módulo elástico de la fase martensita es mayor para las cintas de Ni-Mn-Sn que Ni-Fe-Ga.
- 2) Las temperaturas de transformación de Ni-Mn-Sn menores a 10MPa disminuyen y aumentan al aumentar el esfuerzo aplicado.
- 3) El efecto superelástico es más evidente en Ni-Fe-Ga, mientras que se encontró un comportamiento anómalo en el Ni-Mn-Sn que se atribuyó a los esfuerzos residuales
- 4) Las curvas de  $(\varepsilon-T)_\sigma$  muestran que la fase martensita se comprime durante los ensayos a tensión, esto se atribuye hay una deformación en la dirección perpendicular al esfuerzo aplicado provocando que la cinta se contraiga longitudinalmente.
- 5) Se encontró un aparente efecto elastocalórico inverso originado por la presencia de esfuerzo residual de 10 MPa y 15 MPa para Ni-Fe-Ga y Ni-Mn-Sn, respectivamente.
- 6) Los esfuerzos residuales generan cambios de entropía positivos y negativos, que hacen pensar en un efecto elastocalórico convencional e inverso en el mismo material nunca reportado.

#### 4.7 Perspectivas:

Realizar medidas directas del efecto elastocalórico para corroborar que efectivamente el material presenta un efecto calórico inverso producido por esfuerzos internos.

#### 4.8 Publicación

P. Álvarez-Alonso, C.O. Aguilar-Ortiz, E. Villa, A. Nespoli, H. Flores-Zúñiga, V.A. Chernenko  
Conventional and inverse elastocaloric effect in Ni-Fe-Ga and Ni-Mn-Sn ribbons. Scripta  
Materialia 128 (2017) 36–40

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.09.033>

Memoria en extenso de Congreso Internacional:

E. Villa, C.O. Aguilar-Ortiz, P. Álvarez-Alonso, J.P. Camarillo, G.A. Lara-Rodríguez, H. Flores-Zúñiga and V.A. Chernenko Shape memory behavior of Ni-Fe-Ga and Ni-Mn-Sn ribbons. MATEC Web of Conferences, Volume 33, 2015 ESOMAT 2015 – 10<sup>th</sup> European Symposium on Martensitic Transformation.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1051/mateconf/20153305009>



## *Capítulo 5: Comportamiento de la transformación martensítica y efectos calóricos inversos en la aleación con memoria de forma magnética $Ni_{44-x}Cu_xCo_6Mn_{39}Sn_{11}$ elaborada por solidificación rápida.*

Este trabajo se hizo en colaboración con:

Wójcik, W. Maziarz, M.J. Szczerba y J. Dutkiewicz del Instituto de Metalurgia y Ciencia de Materiales, Polonia.

M. Sikora y A. Żywczak del Centro Académico de Materiales y Nanotecnología, AGH Universidad de Ciencias y Tecnología, Polonia.

E. Cesari del Departamento de Física, Universitat de les Illes Balears, España.

### 5.1 Introducción y antecedentes

La aleación  $Ni_{50}Mn_{39}Sn_{11}$  presenta un efecto magnetocalórico inverso relacionado con la transformación martensítica, y un efecto convencional asociado a la transición magnética de la fase austenita [64,70,71,152].

La adición de un cuarto elemento como Fe, Co o Cu al sistema Ni-Mn-Sn permite desplazar las temperaturas de equilibrio de la TM. En el caso del dopado con Fe se observa una disminución de las temperaturas de transformación, mientras que la adición de Cu un aumento de las mismas. La adición de un cuarto elemento se realiza para incrementar las propiedades magnéticas, en particular el salto de magnetización durante la TM [153,154]. Recientemente, se ha reportado que la sustitución de Ni por Cu genera una disminución de las temperaturas de transformación martensítica, mientras que las propiedades del EMC y la temperatura de Curie de la fase austenita se mantienen constantes [155].

Así mismo se ha observado que la adición de Co permite separar la transformación estructural y la transición magnética de la fase austenita ( $T_C^A$ ), desplazando a altas temperaturas la  $T_C^A$ , siendo de -26K/%at. Co en el caso de  $Ni_{50-x}Co_xMn_{38}Sn_{12}$ . Este hecho permite ajustar las temperaturas de transformación a un intervalo de interés en función de la adición de un cuarto elemento [74,77,156].

### Objetivo:

Determinar la influencia de la adición de cobre sobre las propiedades micro estructural, magnéticas y termoelásticas, así como evaluar la capacidad para el desarrollo de los efectos MC y eC de las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma  $\text{Ni}_{44-x}\text{Cu}_x\text{Co}_6\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  ( $x=1-4$  % at.).

### Hipótesis:

La incorporación de Cu a la aleación  $\text{Ni}_{44-x}\text{Cu}_x\text{Co}_6\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  ( $x=1-4$  % at. Cu) permitirá modificar las temperaturas de la transformación martensítica y modificar la distancia entre átomos de Mn-Mn mejorando la interacción magnética entre los mismos, mejorando las propiedades magnetocalóricas de la aleación  $\text{Ni}_{44}\text{Co}_6\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ .

## 5.2 Experimental:

Se elaboraron las aleaciones policristalinas en un horno de arco eléctrico en atmosfera de argón a partir de elementos puros (>99,9%) de  $\text{Ni}_{44-x}\text{Cu}_x\text{Co}_6\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  ( $x=0, 1, 2, 3$  y  $4$  % at.). Las cuales se nombran a partir de este momento como Cu0, Cu1, Cu2, Cu3 y Cu4 para  $x=0, 1, 2, 3$ , y  $4$  % at Cu, respectivamente. Las aleaciones se refundieron varias veces para garantizar la homogeneidad del material. Posteriormente, se sintetizaron las cintas por la técnica de solidificación rápida, a una velocidad tangencial de la rueda de  $30\text{ms}^{-1}$  en atmosfera de argón, la presión de la cámara fue 0.8 bar y la de inyección  $\Delta P=0.25$  bar. El análisis de la microestructura de las cintas se analizó mediante microscopía electrónica de barrido en el equipo Philips XL30, que está equipado con un detector de dispersión de energía de rayos X (EDS-SEM) para hacer análisis químico elemental. El análisis de la estructura cristalina y parámetros de red se realizó a partir de los resultados hechos en cintas obtenidos en el equipo de difracción de rayos X Bruker A8 medidos a 430K (30kV, 20 mA,  $\lambda_{\text{Co}}=1.7889$  Å). El análisis de los parámetros de red de la fase austenita se llevó a cabo mediante el método de Le Bail en el programa FullProf [66].

Las temperaturas y la entalpía de la transformación se determinaron mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido en el equipo DSC Mettler 823, con rampas de calentamiento y enfriamiento de  $10\text{ K min}^{-1}$ .

Las medidas necesarias para la caracterización magnética se llevaron a cabo en un magnetómetro de muestra vibrante (LakeShore 7407). El campo magnético se aplicó a lo largo de las cintas para evitar el campo desmagnetizante. La temperatura de Curie y las temperaturas de transformación se estimaron mediante el uso de convencional de tangentes [99].

La caracterización mecánica se desarrolló en el equipo de análisis dinámico mecánico DMA Q800 TA Instrument mediante la obtención de las curvas de deformación con temperatura a esfuerzo constante en tensión en modo estático. En este caso la rampa de calentamiento y enfriamiento fue de  $5\text{ K min}^{-1}$ .

## 5.3 Resultados

### 5.3.1 Microestructura y estructura cristalina

En la Figura 5.1 se muestra la microestructura para las cintas de Cu1, donde se observa una distribución con dos tipos de granos diferentes, los primeros son granos equiaxiales con un tamaño de grano entre 1 y 2  $\mu\text{m}$ . El segundo grupo de granos son de mayor tamaño y presentan distintas formas alargadas. El resto de las cintas estudiadas presentan una morfología similar a la mostrada en Cu1, concordando con la microestructura observada anteriormente en cintas de  $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{39.5}\text{Sn}_{12.5-x}\text{Al}_x$  [158].

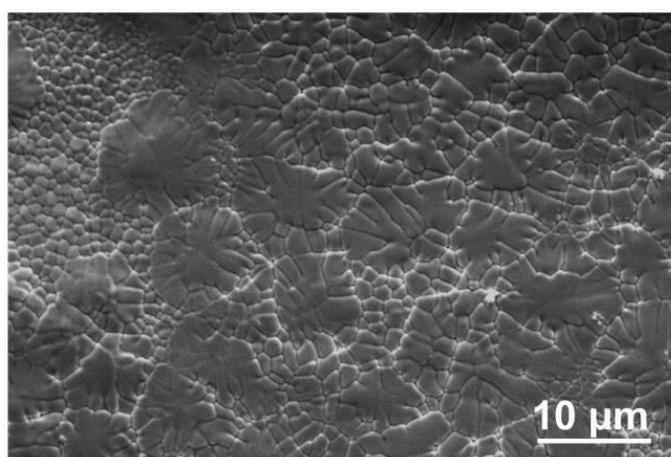


Figura 5.1 Microestructura de la superficie de la cara libre para la muestra Cu1.

Los resultados del valor promedio del análisis químico elemental medido en varias cintas sobre la cara libre se muestran en la Tabla 5.1. En general la composición química es cercana a la nominal, presentando una desviación estándar es menor al 0.9 % atómico como en el caso del níquel en las cintas Cu0.

Tabla 5.1. Composición químico elemental (% at.) de las cintas de  $\text{Ni}_{44-x}\text{Cu}_x\text{Co}_6\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  ( $x=1$  a 4 % at.) y e/a.

Cintas	Ni	Cu	Co	Mn	Sn	e/a
Cu0	44.5±0.9	-	6.1±0.1	38.7±0.7	10.7±0.7	8.15
Cu1	42.4±0.2	1.3±0.1	6.1±0.1	39.6±0.2	10.6±0.2	8.13
Cu2	42.0±0.4	2.4±0.2	6.0±0.2	39.0±0.4	10.7±0.3	8.16
Cu3	41.0±0.4	3.3±0.1	6.2±0.2	38.7±0.3	10.7±0.3	8.16
Cu4	40.0±0.2	4.3±0.1	5.9±0.1	39.0±0.4	11.0±0.2	8.17

A partir de la composición químico elemental se calculó la concentración electrónica por fórmula química (e/a), al considerar que Ni: 10 electrones, Mn: 7 electrones, Sn: 4 electrones, Co: 9

electrones y Cu: 11 electrones [61,104]. En general la relación e/a aumenta con la adición de cobre al pasar de 8.15 para Cu0 a 8.17 para Cu4; de manera particular la relación e/a para la aleación de Cu1 es menor a lo esperado de acuerdo al comportamiento mostrado por las demás aleaciones, lo cual está relacionado con una variación en la composición química en las cintas.

En la Figura 5.2 se muestran los patrones de difracción medidos a temperatura ambiente para las aleaciones con diferentes contenidos de Cu, la fuente que se empleó para la generación de los rayos X es de Co. En general se observa que los patrones de difracción pertenecen a una estructura tipo L2<sub>1</sub> en fase austenita, cuya primera reflexión corresponde al plano cristalino (111). En los difractogramas de Cu1 y Cu2 se pueden apreciar algunas reflexiones que pertenecen a la fase martensita alrededor de 50°.

Además, no se hay reflexiones que indiquen la presencia de segundas fases, como caría esperar ya que la variación de los radios atómicos entre los átomos de Ni y Cu es del 0.03Å (2.4%), Al considerar que el radio atómico del Ni es 0.125 nm y del Cu es 0.128 nm [64,105].

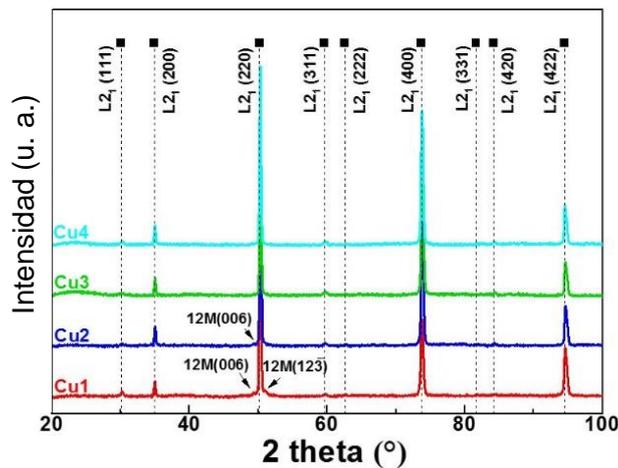


Figura 5.2 Patrones de difracción de las cintas de Ni<sub>44-x</sub>Cu<sub>x</sub>Co<sub>6</sub>Mn<sub>39</sub>Sn<sub>11</sub> (x=1, 2, 3, 4 at.) a temperatura ambiente.

Se hizo una segunda medición a 430K para analizar el efecto de la adición del quinto elemento sobre el parámetro de red de la fase austenita. Los resultados del ajuste de los parámetros de red en función de la adición de Cu se muestran en la Figura 5.3, siendo el error de los parámetros de red menor a  $\pm 0.2 \times 10^{-4}$  nm. Los valores iniciales de los parámetros de red y el tipo de estructura cristalina indexada para la aleación Cu0 se tomaron de acuerdo a lo reportado en la literatura para el sistema cuaternario de Ni<sub>44</sub>Co<sub>6</sub>Mn<sub>38</sub>Sn<sub>12</sub> [156].

En general, la adición de Cu aumenta el parámetro de red de la fase austenita, por consecuente hay un aumento en volumen de la celda cúbica. Esto se debe a una sustitución parcial de los átomos de níquel por los átomos de cobre dentro de la estructura L2<sub>1</sub>. Este aumento en el volumen

de la estructura cristalina podría mejorar las propiedades magnéticas, al aumentar la distancia interatómica entre los átomos de Mn-Mn, posiblemente modificando el acople antiferromagnético a ferromagnético, lo cual se verá más adelante.

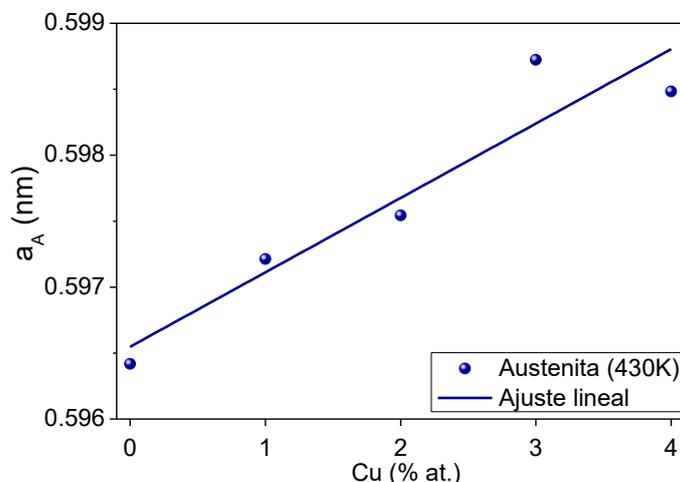


Figura 5.3 Parámetros de red ( $a_A$ ) de la fase austenita a 430K en función del contenido de Cu.

### 5.3.2 Temperaturas de TM

En la Figura 5.4 se muestran las curvas de calorimetría diferencial de barrido durante el intervalo de 175 a 400K. Al aumentar el contenido de Cu, las temperaturas de transformación martensítica se desplazan hacia bajas temperaturas; mientras que la transición magnética de la fase austenita se mantiene constante alrededor de los 385 K.

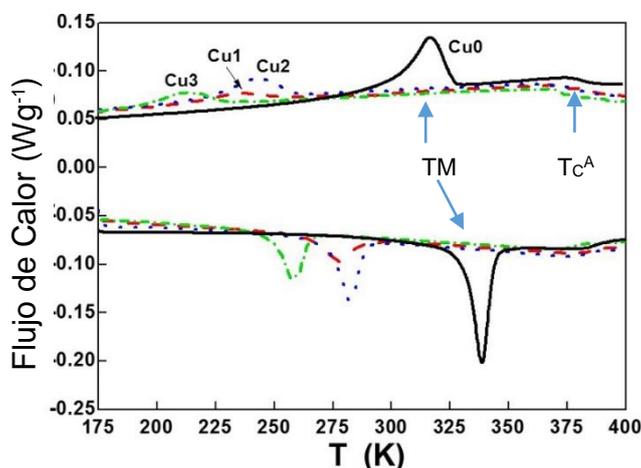


Figura 5.4. Curvas de calorimetría diferencial de barrido para las cintas de  $Ni_{44-x}Cu_xCo_6Mn_{39}Sn_{11}$  ( $x=0, 1, 2, 3$  % at.)

La histéresis térmica, definida como  $\Delta H_{hist} = A_f - M_s$ , aumenta con el contenido de Cu en la aleación  $Ni_{44-x}Cu_xCo_6Mn_{39}Sn_{11}$  (Ver Tabla 5.2) al pasar de 16 K para Cu0 a 37 K para Cu3.

Como se discutió en capítulos anteriores, para obtener valores reversibles de cambio de entropía magnética y de cambio de temperatura adiabática es necesario que la histéresis térmica sea lo más pequeña posible. En este sentido, la adición de Cu al sistema de  $Ni_{44-x}Cu_xCo_6Mn_{39}Sn_{11}$  podría ser perjudicial para su aplicación como refrigeración en estado sólido.

La entropía de transformación medida térmicamente disminuye con el contenido de Cu al pasar de  $27.7 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  para Cu0 a  $13.3 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  para Cu3. Resulta interesante conocer el cambio de entropía medido térmicamente, ya que será el valor máximo de entropía que se pueda inducir magnéticamente.

### 5.3.3 Caracterización magnética

En la Figura 5.5 se muestran las curvas de magnetización a campo constante (20 mT) a diferentes temperaturas para a) Cu1, b) Cu2, c) Cu3 y d) Cu4. Las mediciones se hicieron siguiendo el protocolo FC y FH. En el proceso de calentamiento, se observa un aumento en la magnetización relacionado con la transición estructural; al seguir aumentando la temperatura hay una caída en la magnetización por la transición magnética ferro-para de la fase austenita.

Durante el enfriamiento (FC), hay un aumento en la magnetización asociado a la transición magnética para-ferro de la fase austenita y en seguida hay una caída en la magnetización durante la transformación martensítica. Las curvas de magnetización en el calentamiento y enfriamiento no siguen el mismo camino debido a una histéresis térmica del material.

La temperatura de Curie de la fase austenita, medida a partir de las curvas de magnetización en función de la temperatura, disminuye con el aumento contenido de Cu, pasando de 399 K para Cu1 a 384 K para Cu4 (ver Tabla 5.2).

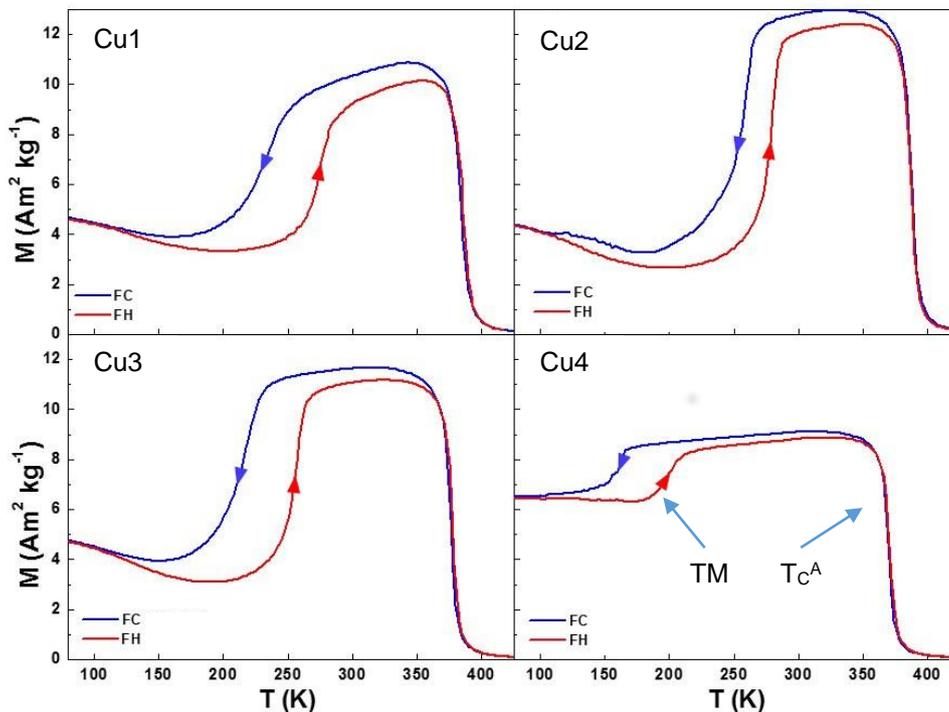


Figura 5.5 Curvas de magnetización a diferentes temperaturas a campo constante de 20 mT para las cintas de  $\text{Ni}_{44-x}\text{Cu}_x\text{Co}_6\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ .

Las temperaturas de inicio y final de la transformación se obtuvieron mediante el método de las tangentes a partir de las curvas de magnetización en función de la temperatura (a 20mT) están

resumidas en la Tabla 5.2 y muestran congruencia con las determinadas mediante las curvas de DSC.

A manera de resumen las temperaturas de transformación definidas como  $T_A = (A_s + A_f)/2$  y  $T_M = (M_s + M_f)/2$  obtenidas a partir de las curvas de magnetometría a campo constante se muestran en la Figura 5.6. Como se puede observar la dependencia de las temperaturas de transformación estructural con la adición del contenido de Cu se ajusta a un comportamiento lineal, presentando una variación de  $-34.8 \text{ K/\% at. Cu}$  y  $-40.1 \text{ K/\% at. Cu}$  en la temperatura de transformación inversa y directa, respectivamente. Por lo tanto, la histéresis térmica aumenta de  $26^\circ$  para Cu1 a  $46^\circ$  para Cu4 debido a que las transformaciones directa e inversa no siguen el mismo camino durante el cambio de fase. Las temperaturas de TM para Cu1 se descartaron porque quedan fuera del comportamiento esperado asociado a una variación en la composición químico elemental.

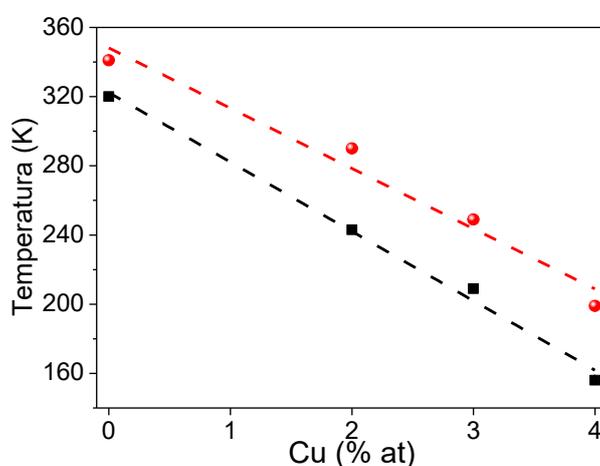


Figura 5.6 Temperaturas de transformación  $T_A$  y  $T_M$  en función de la adición de Cu en el sistema  $Ni_{44-x}Cu_xCo_6Mn_{39}Sn_{11}$ .

El poder inducir la transformación martensítica mediante la aplicación de un campo magnético resulta interesante desde el punto de vista industrial debido a que permitirá su futura aplicación en microactuadores o sensores magnéticos. En la Figura 5.7 se muestran las curvas de magnetización a diferentes valores de campo magnético hasta 1.5 T a temperatura constante durante la transformación martensítica en el calentamiento. Las curvas de magnetización con campo magnético a temperatura constante se estudiaron en el intervalo de temperaturas de 248 a 199K, 242 a 302K, 216 a 288K y 165 a 210K para Cu1, Cu2, Cu3 y Cu4, respectivamente. El salto de la temperatura es de 3K entre cada ciclo de M-H.

Debido a la histéresis de la transformación de primer orden es necesario realizar un protocolo de medición que permita determinar la entropía magnética relacionada con la TM partiendo siempre del mismo estado de equilibrio. El protocolo de medición para obtener las medidas mostradas en el Figura 5.7 se base en partir siempre del estado térmicamente desmagnetizado, en estado paramagnético, por lo que se enfría el material en ausencia de campo magnético por debajo de  $M_s$ , asegurando que se tenga el material en fase martensita totalmente. Posteriormente, se calienta el material hasta la temperatura de medición, la cual se encuentra en el intervalo donde ocurre la

TM y se aplica el campo magnético hasta llegar al valor máximo de 1.5 T retirándolo posteriormente. A continuación, se enfría el material en ausencia de campo magnético, para partir nuevamente del estado inicial, es decir del material en fase martensita.

Tabla 5.2. Temperaturas de transformación martensítica durante el calentamiento ( $T_A$ ,  $T_{as}$ ,  $T_{af}$ ) y durante el enfriamiento ( $T_M$ ,  $T_{ms}$ ,  $T_{mf}$ ) determinadas mediante curvas de DSC y medidas magnéticas, histéresis térmica ( $\Delta T$ ), temperatura de Cure de la fase austenita ( $T_C^A$ ), el promedio de entalpía ( $\Delta H$ ) y entropía ( $\Delta S$ ) durante la transformación martensítica para las cintas de  $Ni_{44-x}Cu_xCo_6Mn_{39}Sn_{11}$  ( $x=0, 1, 2, 3, 4$  % at.).

Cinta	Método	$T_{ms}$ (K)	$T_{mf}$ (K)	$T_M$ (K)	$T_{as}$ (K)	$T_{af}$ (K)	$T_A$ (K)	$\Delta H_{hist}$ (K)	$T_C^A$ (K)	$ \Delta H $ (J g <sup>-1</sup> )	$ \Delta S $ (J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
Cu0	DSC	329	301	315	332	345	339	16	-	9.3	27.7
	VSM	332	308	320	331	351	341	19	399	-	-
Cu1	DSC	251	209	230	263	284	274	33	-	2.2	8.2
	VSM	251	205	230	259	286	273	35	393	-	-
Cu2	DSC	260	209	235	281	292	287	32	-	3.8	13.8
	VSM	267	218	243	287	293	290	26	393	-	-
Cu3	DSC	230	192	211	236	267	252	37	-	3.3	13.3
	VSM	230	187	209	232	265	249	35	384	-	-
Cu4	DSC	-	-	-	187	208	198	-	-	-	-
	VSM	166	145	156	187	211	199	45	376	-	-

A una temperatura cercana a la TM es posible inducir el cambio de fase al aplicar un campo magnético. Esto se puede observar en la Figura 5.7 (b) como un salto de la magnetización al aumentar la intensidad del campo magnético. Al inducir un cambio de fase mediante la aplicación de un campo magnético, se puede observar que los trayectos al aplicar y remover el H no siguen el mismo camino. Este hecho se debe a que la fase inducida mediante campo magnético no regresa al mismo estado inicial al retirar el campo magnético debido a la histéresis térmica del material.

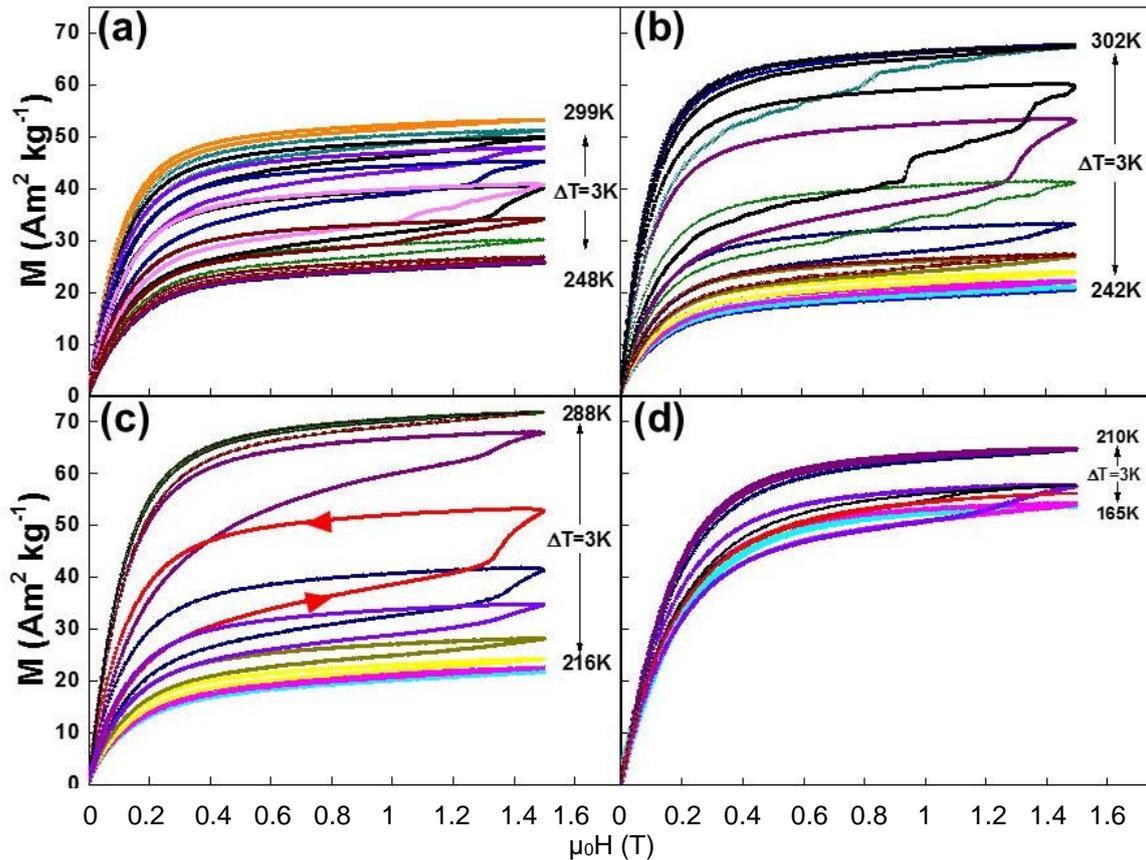


Figura 5.7 Curvas de magnetización medidas a diferentes temperaturas durante la transformación martensítica en las cintas (a) Cu1, (b) Cu2, (c) Cu3 y (d) Cu4.

A partir de las curvas M-H a diferentes temperaturas, se estimó el cambio de entropía magnética mediante la correspondiente relación de Maxwell. Los resultados obtenidos (Figura 5.8) muestran un cambio de la entropía magnética cercano a temperatura ambiente para las cintas de Cu1, Cu2 y Cu3 hasta un campo magnético máximo de 1.5 T. El cambio de entropía magnético es un efecto calórico inverso que ésta relacionado con la TM, debido a que la transición estructural se encuentra alejada de la transición magnética no se observa un cambio negativo en la entropía magnética como se observó en los resultados de las aleaciones de Ni-Mn-Sn-Fe y Ni-Mn-In. El cambio de entropía magnética aumenta de  $2.9 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  (345K) para Cu0 a  $6.3 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  (293K) para Cu2, el resto de los valores se pueden ver en la Tabla 5.3. El  $\Delta S_M$  para Cu4 no se muestra aquí porque es despreciable dicho valor.

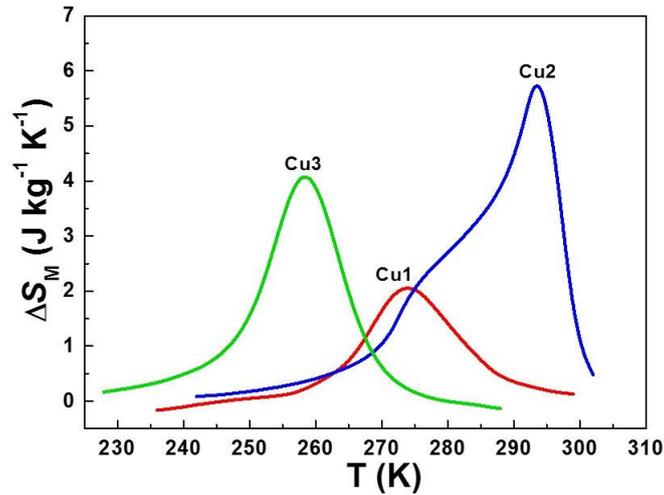


Figura 5.8 Cambio de entropía magnética en función de la temperatura a 1.5 T para las cintas de Cu1, Cu2 y Cu3.

La capacidad de refrigeración definida previamente se obtuvo a partir de las curvas de cambio de entropía magnética. Sin embargo, para determinar el valor efectivo de la capacidad de refrigeración efectiva ( $RC_{eff}$ ) se debe tener en cuenta las pérdidas relacionadas con la histéresis de la transformación (*hysteresis loss* HL) que se pueden determinar para cada temperatura a partir de los ciclos M-H (Fig. 5.7).

De los valores obtenidos (Tabla 5.3) se puede concluir que la capacidad de refrigeración efectiva aumenta con la adición de Cu. Este hecho está relacionado con el ensanchamiento de la curva de cambio de entropía magnética, y por lo tanto con el intervalo de temperatura en el que ocurre la transformación de martensítica.

Cabe destacar que el valor de  $\Delta S_M$  es mayor para la aleación Cu2, mientras que los valores de  $RC_{eff}$  son altos para las aleaciones Cu2 y Cu3, destacando que estas últimas se encuentran cercanas a temperatura ambiente.

Tabla 5.3 Cambio de entropía magnética ( $\Delta S_M$ ) y capacidad efectiva de refrigeración ( $RC_{eff}$ ) para las cintas de  $Ni_{44-x}Cu_xCo_6Mn_{39}Sn_{11}$  ( $x=0, 1, 2, 3, 4$  % at.).

<b>Cu</b>	$\Delta S_M$ ( $Jkg^{-1}K^{-1}$ )	$RC_{eff}$ ( $Jkg^{-1}$ )
<b>0</b>	2.9	19
<b>1</b>	2.1	31.4
<b>2</b>	6.3	41.9
<b>3</b>	4.3	50.8

### 5.3.4 Curvas de deformación con temperatura

En la Figura 5.9 se muestran los ensayos de deformación en función de la temperatura a tensión constante en torno a la transformación martensítica para las cintas Cu0 y Cu2. Debido a la fragilidad de las mismas, solamente se realizaron los ensayos hasta 30MPa. La pendiente negativa de la deformación en función de la temperatura está relacionado con la rapidez de deformación de los mordazas es mayor que el del material de estudio.

En la Figura 5.9 a) durante el calentamiento al aplicar un esfuerzo de 1MPa entre 330 a 370K se muestra un incremento en la deformación debido al cambio de fase de martensita a austenita. En el enfriamiento, se observa una contracción durante la transformación de austenita a martensita. Este tipo de comportamiento se observó también en las cintas Ni-Mn-Sn y Ni-Fe-Ga, el cual no es el esperado en ensayos a tensión, donde la deformación esperada es expansión del material durante la TM directa.

El intervalo de temperatura donde ocurre el cambio de fase durante el calentamiento es menor para la aleación con Cu2 (20 K) que para Cu0 (35 K) observado a un esfuerzo de 1MPa. Por lo tanto, es de esperarse que al evaluar el cambio de entropía elástica sea mayor para Cu2 debido a que el cambio en la deformación del material ocurre en un intervalo de temperatura menor que en Cu0; lo cual es congruente con lo observado mediante los resultados de DSC.

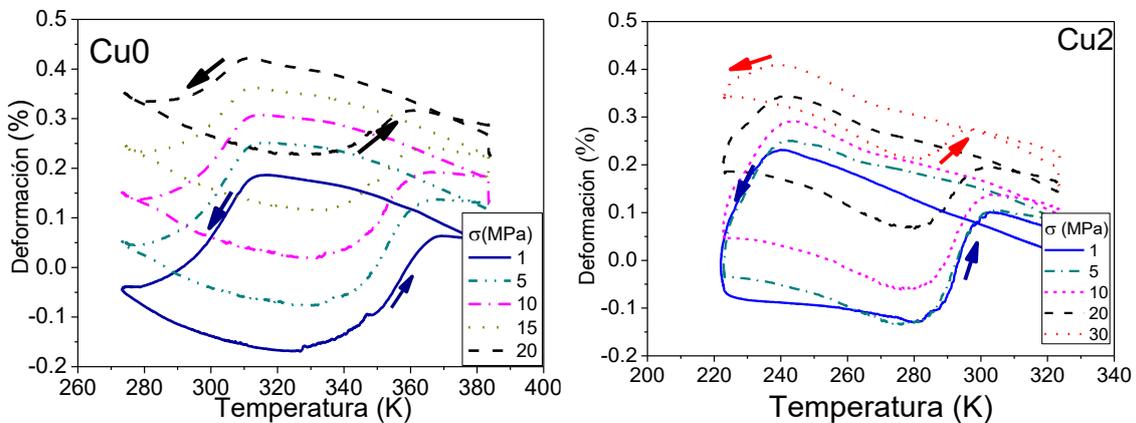


Figura 5.9 Curvas de deformación en función de la temperatura bajo esfuerzo constante para Cu0 y Cu2.

A partir de estas curvas de deformación se obtuvo el comportamiento de la temperatura de transformación  $T_A$  en función del esfuerzo externo ( $\sigma$ ) medidas mediante el método de tangentes. En la Figura 5.10 se muestra como las temperaturas de transformación se desplazan hacia bajas temperaturas al ir aumentando el esfuerzo externo, presentando una dependencia lineal con una constante de proporcionalidad  $T_A/\sigma=-0.25 \text{ KMPa}^{-1}$  y  $T_A/\sigma=-0.09 \text{ KMPa}^{-1}$  para Cu0 y Cu2, respectivamente. El desplazamiento de las temperaturas de transformación con el esfuerzo es mayor para la aleación sin cobre. Este comportamiento ya ha sido observado en aleaciones de Ti-Ni y se ha relacionado con el efecto elastocalórico inverso a bajos esfuerzos, observado mediante medidas directas e indirectas [149].

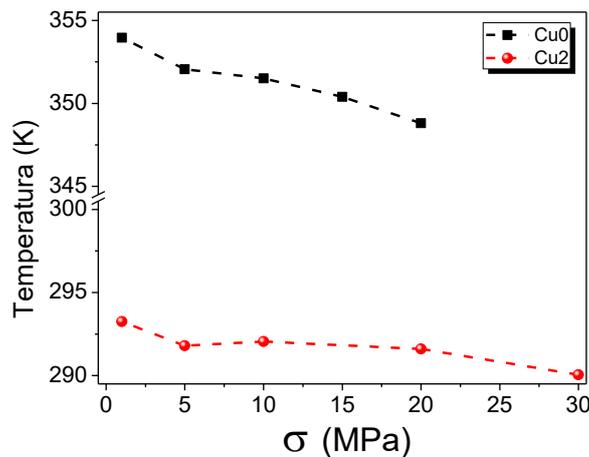


Figura 5.10 Temperaturas de transformación durante el calentamiento ( $T_A$ ) en función del esfuerzo aplicado para Cu0 y Cu2.

En la Figura 5.11 se muestra la deformación durante la transformación a esfuerzo constante, cuyos valores se consideran valores negativos ya que al ir aumentando la tensión la deformación tiende a cero. Lo esperado al aplicar un esfuerzo a tensión durante la transformación directa (A-M), haya un aumento en la longitud final del material debido a su mecanismo de deformación (maclado), donde las variantes de martensita se orientan y crecen en la dirección del esfuerzo aplicado. En consecuencia, al inducirse el cambio de fase se observan deformaciones macroscópicas en la dirección del esfuerzo aplicado.

La deformación relacionada con la TM durante el calentamiento a 1 MPa para Cu0 y Cu2 es de  $\Delta\varepsilon=0.23\%$  y disminuye conforme aumenta el esfuerzo externo. Extrapolando el comportamiento de la deformación, el esfuerzo donde la deformación es cercana a cero se considera el esfuerzo interno, siendo éste de 31MPa y 39MPa para Cu0 y Cu2, respectivamente. Estos esfuerzos internos son producidos durante la síntesis y se encuentran en sentido opuesto al esfuerzo externo como se observó en el capítulo anterior.

La deformación a bajo esfuerzo es similar a la reportada en aleaciones policristalinas de Ni-Mn-In-Ga [145].

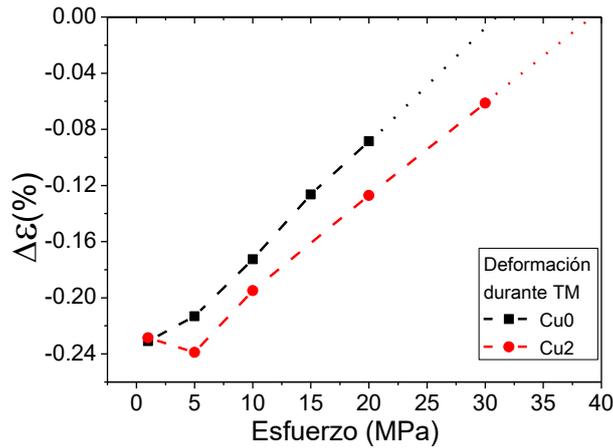


Figura 5.11 Deformación a diferentes esfuerzos durante el cambio de fase de martensita a austenita para Cu0 y Cu2.

A partir de las curvas de deformación en función de la temperatura a esfuerzo constante se determinó el cambio de entropía elástica mediante la relación de Maxwell correspondiente. En la Figura 5.12 se presenta el cambio de entropía elástica para Cu0 y Cu2 durante el enfriamiento y el calentamiento, respectivamente. El valor máximo de  $\Delta S$  se obtuvo a  $\sigma=20$  MPa es de  $0.22 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  y  $0.43 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  para Cu0 y Cu2, respectivamente. Lo cual se puede explicar análogamente al EMC, el aumento del cambio de entropía es inversamente proporcional al intervalo de temperatura en el que ocurre el cambio de fase, el cual es menor para Cu2.

El cambio de entropía isotérmica tiene valores positivos, lo cual indica que aparentemente existe un efecto elastocalórico inverso producido por esfuerzos residuales. El eCE inverso se ha reportado en aleaciones de Ti-Ni [149].

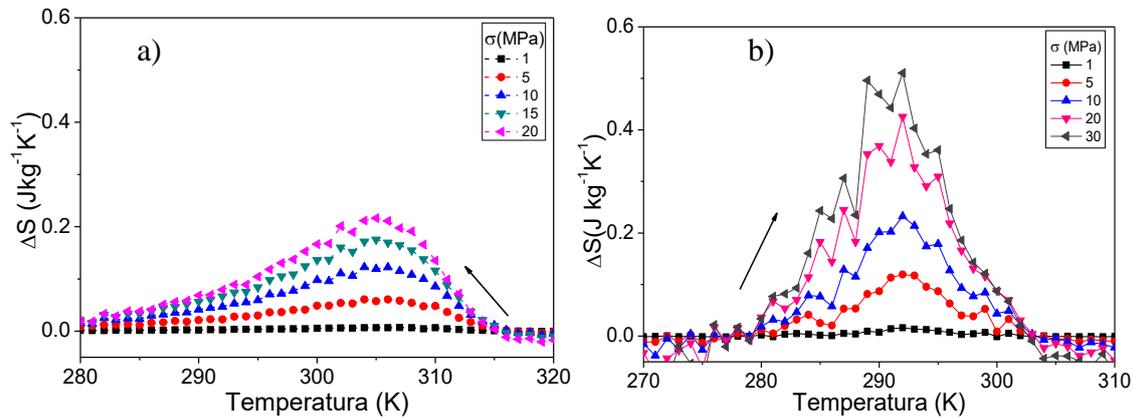


Figura 5.12 Cambio de entropía isotérmica en función de la temperatura para Cu0 durante el enfriamiento y Cu2 durante el calentamiento.

Para estimar el efecto elastocalórico a partir del cambio de entropía isotérmica es necesario tener en cuenta el signo del esfuerzo aplicado, considerando negativo en ensayos a compresión y positivo cuando se realizan a tensión. En el cálculo del  $\Delta S$  elástica se tuvo únicamente en cuenta

el signo del esfuerzo externo. Sin embargo, la resultante del esfuerzo total tiene componentes externas e internas, por lo que se puede ver afectado la dirección en la que se deforma el material. Una característica del efecto elastocalórico inverso es que las temperaturas de transformación disminuyen al aplicar el esfuerzo externo, este comportamiento es análogo al EMC. En el material se encontró que presenta un aparente eCE inverso y que las temperaturas de transformación disminuyen con el esfuerzo. Se recomienda hacer medidas directas para ver el comportamiento del efecto a bajos esfuerzos.

## 5.4 Conclusión:

Se ha estudiado el efecto de la sustitución de Ni por Cu sobre las propiedades magnéticas y termomecánicas de la aleación  $\text{Ni}_{44-x}\text{Cu}_x\text{Co}_6\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  ( $x=0, 1, 2, 3, 4$  % at.) y las conclusiones son las siguientes:

1. Las temperaturas de transformación martensítica en general disminuyen con la adición de Cu.
2. La adición de Cu genera un aumento en la histéresis térmica pasando de 16K para Cu0 a 45K para Cu4.
3. Las aleaciones estudiadas presentan el efecto magnetocalórico inverso durante la transformación martensítica para los diferentes contenidos de Cu.
4. La adición de Cu genera un aumento en el cambio de entropía magnética máxima de  $2.9 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  para Cu0 a  $6.3 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  para Cu2 a 1.5T.
5. Las cintas presentan un aparente efecto elastocalórico inverso en la vecindad de la transformación martensítica por efecto de la presencia de esfuerzos residuales producidos por el método de síntesis.
6. El máximo cambio de entropía elástica relacionada con el efecto elastocalórico es  $\Delta S=0.5 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  a 30 MPa para la cintas de Cu2.

## 5.5 Publicación:

A. Wójcik, C. Aguilar-Ortiz, W. Maziarz, M.J. Szczerba, M. Sikora, A. Żywczak, P. Álvarez-Alonso, E. Villa, H. Flores-Zúñiga, E. Cesari, V.A. Chernenko. Transformation behavior and inverse caloric effects in magnetic shape memory  $\text{Ni}_{44-x}\text{Cu}_x\text{Co}_6\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  ribbons.

Estatus: enviado.

## Bibliografía

- [1] Chauhan A, Patel S, Vaish R, Bowen CR. *MRS Energy Sustain* 2015;2:E16.
- [2] Gschneider Jr., K.a. Perchasky V. K., Perchasky A. O. *ZCB. Mater Sci Forum* 1999;317:69.
- [3] Kitanovski A. *Magnetocaloric Energy Conversion*. n.d.
- [4] Pecharsky V, Gschneiderjr K. *Int J Refrig* 2006;29:1239.
- [5] Moya X, Kar-Narayan S, Mathur ND. *Nat Mater* 2014;13:439.
- [6] Mañosa L, Planes A. *Adv Mater* 2017;1603607.
- [7] Jun Cui, Yiming Wu, Jan Muehlbauer, Yunho Hwang RR, Fackler, Sean ManfredWuttig and IT. *Appl Phys Lett* 2012;101:1.
- [8] Castillo-Villa PO, Soto-Parra DE, Matutes-Aquino JA, Ochoa-Gamboa RA, Planes A, Mañosa L, González-Alonso D, Stipcich M, Romero R, Ríos-Jara D, Flores-Zúñiga H. *Phys Rev B* 2011;83:174109.
- [9] Planes A, Stern-Taulats E, Castán T, Vives E, Mañosa L, Saxena A. *Mater Today Proc* 2015;2:S477.
- [10] Crossley S, Mathur ND, Moya X. *AIP Adv* 2015;5.
- [11] Xu S, Huang HY, Xie J, Takekawa S, Xu X, Omori T, Kainuma R. *APL Mater* 2016;4.
- [12] Planes A, Mañosa L, Acet M. *J Phys Condens Matter* 2009;21:233201.
- [13] Gschneider Jr. KA, Pecharsky VK, Tsokol AO. *Reports Prog Phys* 2005;68:1479.
- [14] Franco V, Bl JS. n.d.
- [15] Tishin AM, Spichkin YI. *Physics (College Park Md)* n.d.
- [16] Castillo-Villa PO, Mañosa L, Planes A, Soto-Parra DE, Sánchez-Llamazares JL, Flores-Zúñiga H, Frontera C. *J Appl Phys* 2013;113:53506.
- [17] Mañosa L, González-Alonso D, Planes A, Barrio M, Tamarit J-L, Titov IS, Acet M, Bhattacharyya A, Majumdar S. *Nat Commun* 2011;2:595.
- [18] de Oliveira N a., von Ranke PJ. *Phys Rep* 2010;489:89.
- [19] Liu J, Gottschall T, Skokov KP, Moore JD, Gutfleisch O. *Nat Mater* 2012;11:620.
- [20] Tegus O, Brück E, Buschow KHJ, de Boer FR. *Nature* 2002;415:150.
- [21] Yu B., Gao Q, Zhang B, Meng X., Chen Z. *Int J Refrig* 2003;26:622.
- [22] Zhang Y, Zhang L, Zheng Q, Zheng X, Li M, Du J, Yan A. *Sci Rep* 2015;5:11010.
- [23] Jing C, Chen J, Li Z, Qiao Y, Kang B, Cao S, Zhang J. *J Alloys Compd* 2009;475:1.
- [24] Caron L, Ou ZQ, Nguyen TT, Thanh DTC, Tegus O, Br E. 2009;321:3559.
- [25] Xuan HC, Han PD, Wang DH, Du YW. *J Alloys Compd* 2014;582:369.
- [26] Gschneider KA, Pecharsky VK. *Internet Compd Princ Pract vol 3 Pract* 2002;3.
- [27] Gschneider K a, Pecharsky VK. 2000:387.
- [28] Pecharsky V. *J Magn Magn Mater* 1999;200:44.
- [29] Moya X, Mañosa L, Planes A, Aksoy S, Acet M, Wassermann EF, Krenke T. *Phys Rev B* 2007;75:184412.
- [30] Sandeman KG. *Scr Mater* 2012;67:566.
- [31] Acet M. *Appl Phys Lett* 2016;202404:191.
- [32] Pecharsky VK, Gschneider, Jr. KA. *Phys Rev Lett* 1997;78:4494.
- [33] Bruck E, Tegus O, Camthanh D, Trung N, Buschow K. *Int J Refrig* 2008;31:763.
- [34] Huang L, Cong DY, Ma L, Nie ZH, Wang MG, Wang ZL, Suo HL, Ren Y, Wang YD. *J Alloys Compd* 2015;647:1081.
- [35] Guillou F, Porcari G, Yibole H, Dijk N Van, Brück E. 2014:2671.
- [36] Gutfleisch O, Willard M a, Brück E, Chen CH, Sankar SG, Liu JP. *Adv Mater* 2011;23:821.
- [37] Stern-Taulats E, Planes A, Lloveras P, Barrio M, Tamarit JL, Pramanick S, Majumdar S, Frontera C, Mañosa L. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 2014;89.
- [38] Xiao F, Fukuda T, Kakeshita T, Jin X. *Acta Mater* 2015;87:8.
- [39] Gschneiderjr K, Pecharsky V. *Int J Refrig* 2008;31:945.
- [40] Ossmer H, Lambrecht F, Gultig M, Chluba C, Quandt E, Kohl M. *Acta Mater* 2014;81:9.
- [41] Li Y, Zhao D, Liu J. *Sci Rep* 2016;6:25500.
- [42] Feng Y, Chen H, Gao L, Wang H, Bian X, Gong M. *Mater Charact* 2016;122:170.
- [43] Schmidt M, Schutze A, Seelecke S. *Int J Refrig* 2015;54:88.
- [44] Sun W, Liu J, Lu B, Li Y, Yan A. *Scr Mater* 2016;114:1.
- [45] Bowen, C., Chauhan, A., Patel S RVR. *MRS Energy Sustain A Rev J* 2015:1.
- [46] Soto-parra D, Vives E, Mañosa L, Flores-zúñiga H, Planes A. 2016;71902:3.
- [47] Bonnot E, Romero R, Mañosa L, Vives E, Planes A. *Phys Rev Lett* 2008;100:125901.
- [48] Nikitin SA, Myalikgulyev G, Annaorazov MP, Tyurin AL, Myndyev RW, Akopyan SA. *Phys Lett A* 1992;171:234.
- [49] Kanomata T, Yasuda T, Sasaki S, Nishihara H, Kainuma R, Ito W, Oikawa K, Ishida K, Neumann K, Ziebeck KRA. 2009;321:773.
- [50] Miyamoto T, Ito W, Umetsu RY, Kainuma R, Kanomata T, Ishida K. *Scr Mater* 2010;62:151.
- [51] Christian JW, Olson GB, Cohen M, Road P, Avenue M. *J Phys I* 1995;5:3.
- [52] Otsuka K, Ren X. *Prog Mater Sci* 2005;50:511.
- [53] Barmina E, Kosogor A, Khovaylo V, Gorshenkov M, Lyange M, Kuchin D, Dilmieva E, Koledov V, Shavrov V, Taskaev S, Chatterjee R, Varga LK. *J Alloys Compd* 2017;696:310.
- [54] Chernenko V a., Villa E, Besseghini S, Barandiaran JM. *Phys Procedia* 2010;10:94.
- [55] Santamarta R, Cesari E, Pons J, Goryczka T. 2004;35:761.

- [56] Cederstrom J, Shape P, Alloys M, Syst P, Pacific T. *Power* 1996;1:936.
- [57] Liu Y, Mahmud A, Kursawe F, Nam TH. *J Alloys Compd* 2008;449:82.
- [58] Sutou Y, Koeda N, Omori T, Kainuma R, Ishida K. *Acta Mater* 2009;57:5759.
- [59] Barandiaran JM, Chernenko V a., Cesari E, Salas D, Lazpita P, Gutierrez J, Orue I. *Appl Phys Lett* 2013;102:71904.
- [60] 2015.
- [61] Zheng H, Wang W, Xue S, Zhai Q, Frenzel J, Luo Z. *Acta Mater* 2013;61:4648.
- [62] Brown PJ, Gandy a P, Ishida K, Ito W, Kainuma R, Kanomata T, Neumann KU, Oikawa K, Ouladdiaf B, Sheikh a, Ziebeck KR a. *J Phys Condens Matter* 2010;22:96002.
- [63] Righi L, Albertini F, Villa E, Paoluzi a., Calestani G, Chernenko V, Besseghini S, Ritter C, Passaretti F. *Acta Mater* 2008;56:4529.
- [64] Zheng H, Wang W, Xue S, Zhai Q, Frenzel J, Luo Z. *Acta Mater* 2013;61:4648.
- [65] Liu J, Woodcock TG, Scheerbaum N, Gutfleisch O. *Acta Mater* 2009;57:4911.
- [66] Rodríguez-Carvajal J. *Phys B Phys Condens Matter* 1993;192:55.
- [67] Tian HF, Lu JB, Ma L, Shi HL, Yang HX, Wu GH, Li JQ. *J Appl Phys* 2012;33904:1.
- [68] Krenke T, Acet M, Wassermann E, Moya X, Mañosa L, Planes A. *Phys Rev B* 2005;72:14412.
- [69] Wang BM, Liu Y, Xia B, Ren P, Wang L. *J Appl Phys* 2012;111:43912.
- [70] Krenke T, Acet M, Wassermann EF, Moya X, Mañosa L, Planes A. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 2005;72:1.
- [71] Krenke T, Duman E, Acet M, Wassermann EF, Moya X, Mañosa L, Planes A. *Nat Mater* 2005;4:450.
- [72] Titov I, Acet M, Farle M, González-Alonso D, Mañosa L, Planes A, Krenke T. *J Appl Phys* 2012;112.
- [73] Han ZD, Wang DH, Zhang CL, Xuan HC, Zhang JR, Gu BX, Du YW. *Mater Sci Eng B* 2009;157:40.
- [74] Cong DY, Roth S, Pötschke M, Hürrieh C, Schultz L. *Appl Phys Lett* 2010;97:21908.
- [75] Wang DH, Zhang CL, Han ZD, Xuan HC, Gu BX, Du YW. *J Appl Phys* 2008;103:33901.
- [76] Fukushima K, Sano K, Kanomata T, Nishihara H, Furutani Y, Shishido T, Ito W, Umetsu RY, Kainuma R, Oikawa K, Ishida K. *Scr Mater* 2009;61:813.
- [77] Krenke T, Duman E, Acet M, Moya X, Mañosa L, Planes A. *J Appl Phys* 2007;102:33903.
- [78] Wu Z, Liu Z, Yang H, Liu Y, Wu G, Woodward RC. *Intermetallics* 2011;19:445.
- [79] Stern-Taulats E, Castillo-Villa PO, Mañosa L, Frontera C, Pramanick S, Majumdar S, Planes A. *J Appl Phys* 2014;115.
- [80] Kazakov AP, Prudnikov VN, Granovsky AB, Zhukov AP, Gonzalez J, Dubenko I, Pathak AK, Stadler S, Ali N. *Appl Phys Lett* 2011;98.
- [81] Ghahremani M, Elbidweihy H, Bennett LH, Della Torre E, Zou M, Johnson F. *J Appl Phys* 2013;113.
- [82] Álvarez-Alonso P, López-García J, Daniel-Perez G, Salazar D, Lázpita P, Camarillo JP, Flores-Zuñiga H, Rios-Jara D, Sánchez-Llamazares JL, Chernenko V a. *Key Eng Mater* 2015;644:215.
- [83] Mañosa L, González-Alonso D, Planes A, Bonnot E, Barrio M, Tamarit J-L, Aksoy S, Acet M. *Nat Mater* 2010;9:478.
- [84] Kumar S, Babu PD, Biswas A, Siruguri V. *J Alloys Compd* 2016;670:281.
- [85] Barandiarán JM, Gutiérrez J, Lázpita P, Chernenko V a., Seguí C, Pons J, Cesari E, Oikawa K, Kanomata T. *Mater Sci Eng A* 2008;478:125.
- [86] Righi L, Lázpita P, Gutierrez J, Barandiaran JM, Chernenko V a., Calestani G. *Scr Mater* 2010;62:383.
- [87] Efsthathiou C, Sehitoglu H, Carroll J, Lambros J, Maier HJ. *Acta Mater* 2008;56:3791.
- [88] Santamarta R, Cesari E, Font J, Muntasell J, Pons J, Dutkiewicz J. *Scr Mater* 2006;54:1985.
- [89] Xu Y, Lu B, Sun W, Yan A, Liu J. *Appl Phys Lett* 2015;106.
- [90] Pataky GJ, Ertekin E, Sehitoglu H. *Acta Mater* 2015;96:420.
- [91] Krenke T, Duman E, Acet M, Wassermann EF, Moya X, Manosa L, Planes A. *Nat Mater* 2005;4:450.
- [92] Kitanovski A, Plaznik U, Tomc U, Poredos A. *Int J Refrig* 2015;57:288.
- [93] Huang YJ, Hu QD, Bruno NM, Chen J, Karaman I, Ross JH. *Acriteria Mater* 2015;105:42.
- [94] Techapiesanchaorenkij R, Kostamo J, Allen SM, O'Handley RC. *J Magn Magn Mater* 2011;323:3109.
- [95] Jing C, Li Z, Zhang HL, Chen JP, Qiao YF, Cao SX, Zhang JC. *Eur Phys J B* 2009;67:193.
- [96] Chatterjee S, Giri S, De SK, Majumdar S. *J Alloys Compd* 2010;503:273.
- [97] Passamani EC, Xavier F, Favre-Nicolin E, Larica C, Takeuchi a. Y, Castro IL, Proveti JR. *J Appl Phys* 2009;105:33919.
- [98] Passamani EC, Córdoba C, Alves a L, Moscon PS, Larica C, Takeuchi a Y, Biondo a. *J Phys D Appl Phys* 2009;42:215006.
- [99] Petrovský ED, Kapicka A. *J Geophys Res Solid Earth* 2006;111:1.
- [100] Tkatch VI, Limanovskii AI, Denisenko SN, Rassolov SG. *Mater Sci Eng A* 2002;323:91.
- [101] Yu HJ, Jiang XD, Fu H, Zu XT. *J Alloys Compd* 2010;490:326.
- [102] Liu HS, Zhang CL, Han ZD, Xuan HC, Wang DH, Du YW. *J Alloys Compd* 2009;467:27.
- [103] Li H, Feng S, Ren J, Zhai Q, Fu J, Luo Z, Zheng H. *J Magn Magn Mater* 2015;391:17.
- [104] Chernenko VA. 1999;40:523.
- [105] Cordero B, Gómez V, Platero-Prats AE, Revés M, Echeverría J, Cremades E, Barragán F, Alvarez S. *Dalt Trans* 2008:2832.
- [106] Singh S, Barman SR, Pandey D. *Cryst Mater* 2015;230:13.
- [107] Wang W, Yu J, Zhai Q, Luo Z, Zheng H. *Intermetallics* 2013;42:126.
- [108] Koyama K, Watanabe K, Kanomata T, Kainuma R, Oikawa K, Ishida K. *Appl Phys Lett* 2006;88:132505.
- [109] C.O. Aguilar-Ortiz, D. Soto-Parra, P. Álvarez-Alonso, P.Lázpita DS, P.O. Castillo-Villa HF-Z. *Acta Mater*

- 2016;107:9.
- [110] Krenke T, Acet M, Wassermann EF, Moya X, Mañosa L, Planes A. *Phys Rev B* 2006;73:174413.
- [111] Alloys M, Metals O. 1987;65:76.
- [112] Kustov S, Corro ML, Pons J, Cesari E. *Appl Phys Lett* 2009;94:191901.
- [113] Recarte V, Pérez-Landazábal JI, Sánchez-Alarcos V, Zablotksii V, Cesari E, Kustov S. *Acta Mater* 2012;60:3168.
- [114] Paramanik T, Das I. *J Alloys Compd* 2016;654:399.
- [115] Chen L, Hu FX, Wang J, Bao LF, Zheng XQ, Pan LQ, Yin JH, Sun JR, Shen BG. *J Alloys Compd* 2013;549:170.
- [116] Gao ZY, Dong GF, Cai W, Sui JH, Feng Y, Li XH. *J Alloys Compd* 2009;481:44.
- [117] Feng Y, Sui JH, Gao ZY, Zhang J, Cai W. *Mater Sci Eng A* 2009;507:174.
- [118] Huang YJ, Hu QD, Liu J, Zeng L, Zhang DF, Li JG. *Acta Mater* 2013;61:5702.
- [119] Quintana-Nedelcos a., Llamazares JLS, Ríos-Jara D, Lara-Rodríguez a. G, García-Fernández T. *Phys Status Solidi* 2013;210:2159.
- [120] Krenke T, Moya X, Aksoy S, Acet M, Entel P, Mañosa L, Planes a., Elerman Y, Yücel a., Wassermann EF. *J Magn Magn Mater* 2007;310:2788.
- [121] Moya X, Manosa L, Planes a, Krenke T, Acet M, Wassermann E. *Mater Sci Eng A* 2006;438–440:911.
- [122] Ma SC, Shih CW, Liu J, Yuan JH, Lee SY, Lee YI, Chang HW, Chang WC. *Acta Mater* 2015;90:292.
- [123] Das R, Saravanan P, Arvindha Babu D, Perumal a., Srinivasan a. *J Magn Magn Mater* 2013;344:152.
- [124] Greer AL. *Acta Metall* 1982;30:171.
- [125] Cai W, Feng Y, Sui JH, Gao ZY, Dong GF. *Scr Mater* 2008;58:830.
- [126] Zhao XG, Hsieh CC, Lai JH, Cheng XJ, Chang WC, Cui WB, Liu W, Zhang ZD. *Scr Mater* 2010;63:250.
- [127] Wang W, Li H, Ren J, Fu J, Zhai Q, Luo Z, Zheng H. *J Magn Magn Mater* 2015;374:153.
- [128] Khovaylo V V., Skokov KP, Gutfleisch O, Miki H, Takagi T, Kanomata T, Koledov V V., Shavrov VG, Wang G, Palacios E, Bartolomé J, Burriel R. *Phys Rev B* 2010;81:214406.
- [129] Khovaylo V V., Skokov KP, Gutfleisch O, Miki H, Kainuma R, Kanomata T. *Appl Phys Lett* 2010;97:52503.
- [130] Sánchez-Alarcos V, Pérez-Landazábal JI, Recarte V, Urdiaín a. *J Phys D Appl Phys* 2015;48:445006.
- [131] Pelton AR, Huang GH, Moine P, Sinclair R. *Mater Sci Eng A* 2012;532:130.
- [132] Jordi Ortn, A. Planes LD. *elsevier* 2006;III:50023.
- [133] Wang W, Chen J, Liu Z, Wu G, Zhan W. 2001;65:23.
- [134] Wang M, Jiang M, Liao G. 2012;22:130.
- [135] Saikrishna CN, Ramaiah K V., Bhagyaraj J, Gouthama, Bhaumik SK. *Mater Sci Eng A* 2013;587:65.
- [136] R.J. Salzbrenner MC. *ACTA Metall* 1979;27:739.
- [137] Gottschall T, Skokov KP, Frincu B, Gutfleisch O. *Appl Phys Lett* 2015;106.
- [138] Nogués J, Schuller IK. *J Mag Mag Mater* 1999;192:203.
- [139] Schmidt M, Sch?tz A, Seelecke S. *Int J Refrig* 2015;54:88.
- [140] Millán-Solsona R, Stern-Taulats E, Vives E, Planes A, Sharma J, Nayak AK, Suresh KG, Mañosa L. *Appl Phys Lett* 2014;105.
- [141] Lu B, Zhang P, Xu Y, Sun W, Liu J. *Mater Lett* 2015;148:110.
- [142] Sutou Y, Kamiya N, Omori T, Kainuma R, Ishida K, Oikawa K. *Appl Phys Lett* 2004;84:1275.
- [143] Chernenko VA, Kanth BR, Mukhopadhyay PK, Kaul SN, Villa E, Gambardella A, Besseghini S. *Appl Phys Lett* 2008;93:3.
- [144] Panchenko E, Chumlyakov Y, Maier HJ, Timofeeva E, Karaman I. *Intermetallics* 2010;18:2458.
- [145] Yu SY, Gu AJ, Kang SS, Hu SJ, Li ZC, Ye ST, Li HH, Sun JJ, Hao RR. *J Alloys Compd* 2016;681:1.
- [146] Ni T. 2000.
- [147] Chernenko V a., Kanth BR, Mukhopadhyay PK, Kaul SN, Villa E, Gambardella a., Besseghini S. *Appl Phys Lett* 2008;93:141904.
- [148] Kosogor A, L'vov V a., Chernenko V a., Villa E, Barandiaran JM, Fukuda T, Terai T, Kakeshita T. *Acta Mater* 2014;66:79.
- [149] Xiao F, Fukuda T, Kakeshita T. *Scr Mater* 2016;124:133.
- [150] Millán-Solsona R, Stern-Taulats E, Vives E, Planes A, Sharma J, Nayak AK, Suresh KG, Mañosa L. *Appl Phys Lett* 2014;105.
- [151] Chumlyakov Y, Panchenko E, Kireeva I, Karaman I, Sehitoglu H, Maier H, Tverdokhlebova a, Ovsyannikov a. *Mater Sci Eng A* 2008;481–482:95.
- [152] Zhang Y, Zheng Q, Xia W, Zhang J, Du J, Yan A. *Scr Mater* 2015;104:41.
- [153] Wang DH, Zhang CL, Xuan HC, Han ZD, Zhang JR, Tang SL, Gu BX, Du YW. *J Appl Phys* 2007;102:13909.
- [154] Li Z, Jing C, Zhang HL, Qiao YF, Cao SX, Zhang JC, Sun L. *J Appl Phys* 2009;106:83908.
- [155] Dan NH. *J Alloys Compd* 2015;622:535.
- [156] Jing C, Li Z, Zhang HL, Chen JP, Qiao YF, Cao SX, Zhang JC. *Eur Phys J B* 2009;67:193.
- [157] Hernando B, Llamazares JLS, Santos JD, Sánchez ML, Escoda L, Suñol JJ, Varga R, García C, González J. *J Magn Magn Mater* 2009;321:763.
- [158] Czaja P, Maziarz W, Przewoźnik J, Zywczak A, Ozga P, Bramowicz M, Kulesza S, Dutkiewicz J. *Intermetallics* 2014;55:1.