



Caracterización de la aleación $\text{Ni}_{53.5}\text{-Fe}_{19.5}\text{-Ga}_{27}$ con memoria de forma ferromagnética producida por metalurgia de polvos

Luis Olmos^a, Francisco Alvarado-Hernández^{b,✉}, Omar Jiménez^c, Héctor J. Vergara-Hernández^d, Manuel Arroyo Albiter^a, Raul A. Ochoa-Gamboa^e

^aUniversidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Fco. J. Mujica s/n, Ed. C-2 C.U., Morelia, Michoacán, C.P. 58060, México. luisra24@gmail.com

^bUniversidad Autónoma de Zacatecas, Jardín Juárez, 147 Centro Histórico, Zacatecas, C.P. 98000, México

^cUniversidad de Guadalajara, José Guadalupe Zuno, 48, Los Belenes, Zapopan, Jalisco, C.P. 45100, México

^dInstituto Tecnológico de Morelia, Av. Tecnológico, 1500, Colonia Lomas de Santiaguito, Morelia, Michoacán, C.P. 58120 México

^eCentro de Investigación en Materiales Avanzados CIMA, Av. Miguel de Cervantes 120

Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, C.P. 31109, México

✉ Autor para la correspondencia: ingenierofah@gmail.com

Enviado: 27 Octubre 2014; Aceptado: 11 Febrero 2015; Publicado on-Line: 21 Abril 2015

RESUMEN: La principal desventaja de las aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas obtenidas por fundición es su fragilidad. Para superar esta desventaja la metalurgia de polvos es una técnica ideal para la consolidación de las piezas, por lo que este trabajo se orientó a estudiar el efecto generado por los procesos de molienda y sinterizado de polvos sobre la evolución de las fases cristalinas que le confieren la memoria de forma a estos materiales. Para ello se prepararon polvos de la aleación ferromagnética con memoria de forma $\text{Ni}_{53.5}\text{-Fe}_{19.5}\text{-Ga}_{27}$ a partir de un lingote fundido mediante molienda mecánica, durante dos tiempos diferentes de molienda de 30 y 60 minutos. La evolución de las fases fue estudiada mediante difracción de rayos X (DRX) a alta temperatura (HTXRD), mientras que el sinterizado fue evaluado por medio de ensayos de dilatometría. Los estudios de DRX mostraron que se pueden presentar cuatro fases diferentes en función del tamaño de partícula y de la temperatura de tratamiento térmico. Los polvos de tamaños más gruesos presentaron una estructura B2 acompañados de la fase γ mientras que los más finos presentaban una estructura L2_1 , cuando se trataron por debajo de 1173 K. Por otro lado, los polvos más finos tenían una estructura martensítica modulada M14 después del sinterizado a una temperatura superior a 1273 K. El sinterizado de los polvos fue lento y no indicó claramente un mecanismo de difusión de masa predominante.

PALABRAS CLAVE: Aleaciones con memoria de forma; Dilatometría; DRX; Molienda mecánica; Sinterización; Tamaño de partícula

Citation / Cómo citar este artículo: Olmos, L., Alvarado-Hernández, F., Jiménez, O., Vergara-Hernández, H.J., Arroyo Albiter, M., Ochoa-Gamboa, R.A. (2015) "Caracterización de la aleación $\text{Ni}_{53.5}\text{-Fe}_{19.5}\text{-Ga}_{27}$ con memoria de forma ferromagnética producida por metalurgia de polvos". *Rev. Metal.* 51(2): e040. doi: <http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.040>.

ABSTRACT: *Characterization of $\text{Ni}_{53.5}\text{-Fe}_{19.5}\text{-Ga}_{27}$ $\text{Ni}_{53.5}$ ferromagnetic shape memory alloy produced by powder metallurgy.* The main drawback of ferromagnetic shape memory alloys fabricated through casting methods are its brittleness. In order to overcome this disadvantage, powder metallurgy is an ideal technique for the consolidation of many engineering parts. This paper is focused on the study of the milling and sintering effects of metallic powders over the evolution of the crystalline phases responsibly for the shape memory effect of these materials. To achieve this objective, ferromagnetic shape memory alloy powders ($\text{Ni}_{53.5}\text{-Fe}_{19.5}\text{-Ga}_{27}$) were prepared from a cast ingot by mechanical milling at two different times of 30 and 60 minutes. The evolution of the phases was

investigated through high temperature X-ray diffraction (HTXRD), whereas sintering was analyzed with dilatometry tests. X-ray studies showed that four different phases can be present depending on the particle size and temperature at which the heat treatment was performed. Coarser powders showed a B2 structure along with a γ phase while the finer showed a L2₁ structure when treated below 1173 K. Furthermore, finer powders had a modulated M14 martensitic structure after sintering at temperatures above 1273 K. The sintering of powders was slow and a mass diffusion mechanism was not clearly observed.

KEYWORDS: Dilatometry; HTXRD; Milling; Particle size; Shape memory alloys; Sintering

Copyright: © 2015 CSIC. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-Non Commercial (by-nc) Spain 3.0 License.

1. INTRODUCCIÓN

La propiedad de producir hasta un 10% de deformación recuperable mediante la inducción de un campo magnético que presentan las aleaciones de Ni-Mn-Ga, ha atraído el interés en el campo de las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma (FSMA, por sus siglas en inglés) (Ullakko *et al.*, 1996; Müllner *et al.*, 2004). Esta gran deformación resulta de la considerable anisotropía obtenida por el cambio de fase martensítica originado por la elevada energía magnetocristalina y por la movilidad de las interfaces entre las variantes de la martensita. Debido a su posible aplicación en diferentes áreas, recientemente se han desarrollado sistemas de aleaciones FSMA como: Fe-Pd (James y Wuttig, 1998), Ni-Mn-Al (Gejima *et al.*, 1999), Fe-Pt (Kakeshita *et al.*, 2000), y Co-Ni-Al (Oikawa *et al.*, 2001; Morito *et al.*, 2002). En particular los sistemas, Ni-Fe-Ga y Co-Ni-Ga (Oikawa *et al.*, 2001) se presentan como los mejores candidatos para las FSMA. Sin embargo, las aplicaciones de este tipo de aleaciones se han visto limitadas debido a que muestran una gran fragilidad y por consiguiente es difícil conformarlas en piezas útiles y su aplicación es restringida. Con la intención de superar esta desventaja se ha intentado reducir su fragilidad con la adición de otros elementos, principalmente tierras raras, pero esto no es suficiente a pesar de que se reduce su fragilidad ya que el costo de producción se eleva debido a los elementos aleantes (Tsuchiya *et al.*, 2004; Gao *et al.*, 2006). La metalurgia de polvos es una técnica que permite consolidar materiales frágiles y ha sido utilizada ampliamente en materiales cerámicos. Recientemente algunas aleaciones con memoria de forma (Cu-Al-Mn, Ni-Mn-Ga) han sido fabricadas por esta técnica (Söderberg *et al.*, 2011, Vajpai *et al.*, 2011, Wang *et al.*, 2011). La molienda mecánica ha sido utilizada para fabricar aleaciones de Ni-Ti y Cu-Al-Mn. En ambos casos se obtuvieron nanopartículas después de largos tiempos de molienda y partiendo de elementos puros (Radev, 2010; Amini *et al.*, 2013). Para conseguir piezas consolidadas de las aleaciones con memoria de forma se han utilizado diferentes técnicas de sinterizado, por ejemplo las aleaciones de Ni-Mn-Ga y Cu-Al-Ni fueron procesadas mediante

Spark Plasma Sintering (SPS) (Tian *et al.*, 2011; Tian *et al.*, 2012; Portier *et al.*, 2013). El principal objetivo fue conservar las propiedades de memoria de forma de los polvos fabricados a partir de la aleación fundida y conseguir una reducción en la porosidad y por consiguiente aumentar sus propiedades mecánicas. En el caso de la aleación Ni-Mn-Ga, la ductilidad fue mejorada considerablemente (Tian *et al.*, 2011). El prensado isostático en caliente también ha sido utilizado para la fabricación de compactos de la aleación Ni-Ti, obteniendo un 95% de densidad relativa, en la cual el esfuerzo a la tensión y la elongación fueron mejorados en comparación con las aleaciones fundidas (Yen y Hwang, 2011). Por este método también fueron fabricados materiales celulares de la aleación Cu-Al-Mn con memoria de forma (Gong *et al.*, 2011). El proceso más simple y menos costoso es el sinterizado sin presión y también ha sido utilizado para consolidar polvos de la aleación Ni₄₃-Co₇-Mn₃₉-Sn₁₁ (Ito *et al.*, 2010). En este caso los tiempos de sinterizado empleados fueron muy prolongados, pero se encontró que la reducción de la porosidad tiene un impacto sobre las propiedades mecánicas y se obtuvieron muestras con propiedades comparables a las obtenidas mediante la técnica de SPS.

El objetivo de este trabajo es fabricar polvos por medio de molienda mecánica de la aleación Ni_{53,5}-Fe_{19,5}-Ga₂₇ obtenida mediante fundición en arco eléctrico, así como estudiar el comportamiento de sinterizado de los polvos mediante estudios de difracción de rayos X a alta temperatura (HTXRD) y dilatometría, para encontrar los parámetros de procesamiento por metalurgia de polvos de aleaciones con memoria de forma.

2. MATERIALES Y METODOS

Se preparó un lingote poli-cristalino de Ni_{53,5}-Fe_{19,5}-Ga₂₇ a partir de elementos con una pureza del 99,9% de Ni, Fe y Ga mediante el método de fundición por arco eléctrico bajo una atmósfera de argón. Posteriormente la aleación fue tratada térmicamente a 1073 K durante 24 horas para mejorar su homogeneidad. A continuación, la aleación fue cortada en partes pequeñas y se introdujeron en un molino de bolas de alta energía para realizar la

molienda mecánica de la aleación para dos tiempos diferentes de molienda: 30 y 60 minutos. Lo anterior fue realizado con el objetivo de obtener diferentes distribuciones de tamaño de partícula. El tamaño y forma de partícula fueron determinados mediante la medición y observación de las partículas a partir de imágenes 2D tomadas con la ayuda de un microscopio electrónico de barrido Jeol modelo JSM-5910LV. Para determinar la distribución de tamaño de partícula se midieron 500 partículas, tomando en consideración el diámetro de Ferret, debido a que la forma de las partículas es irregular como se muestra en la Fig. 1. Las mediciones fueron realizadas con la ayuda del programa ImageJ.

La fase presente en los polvos después de la molienda fue determinada mediante difracción de rayos X a temperatura ambiente con un difractómetro D8 de Bruker, que dispone de una cámara de alta temperatura que alcanza los 1873 K. A continuación se realizaron ensayos de difracción de rayos X a elevada temperatura en un intervalo entre 300 y 1173 K bajo una atmósfera de argón, para determinar las temperaturas de ordenamiento de las fases que le confieren la memoria de forma a la aleación fabricada por fundición. Para evitar que el tiempo de estancia a alta temperatura tenga efecto en la difusión, se utilizó una velocidad de calentamiento de 25 K min^{-1} y se realizaron los ensayos

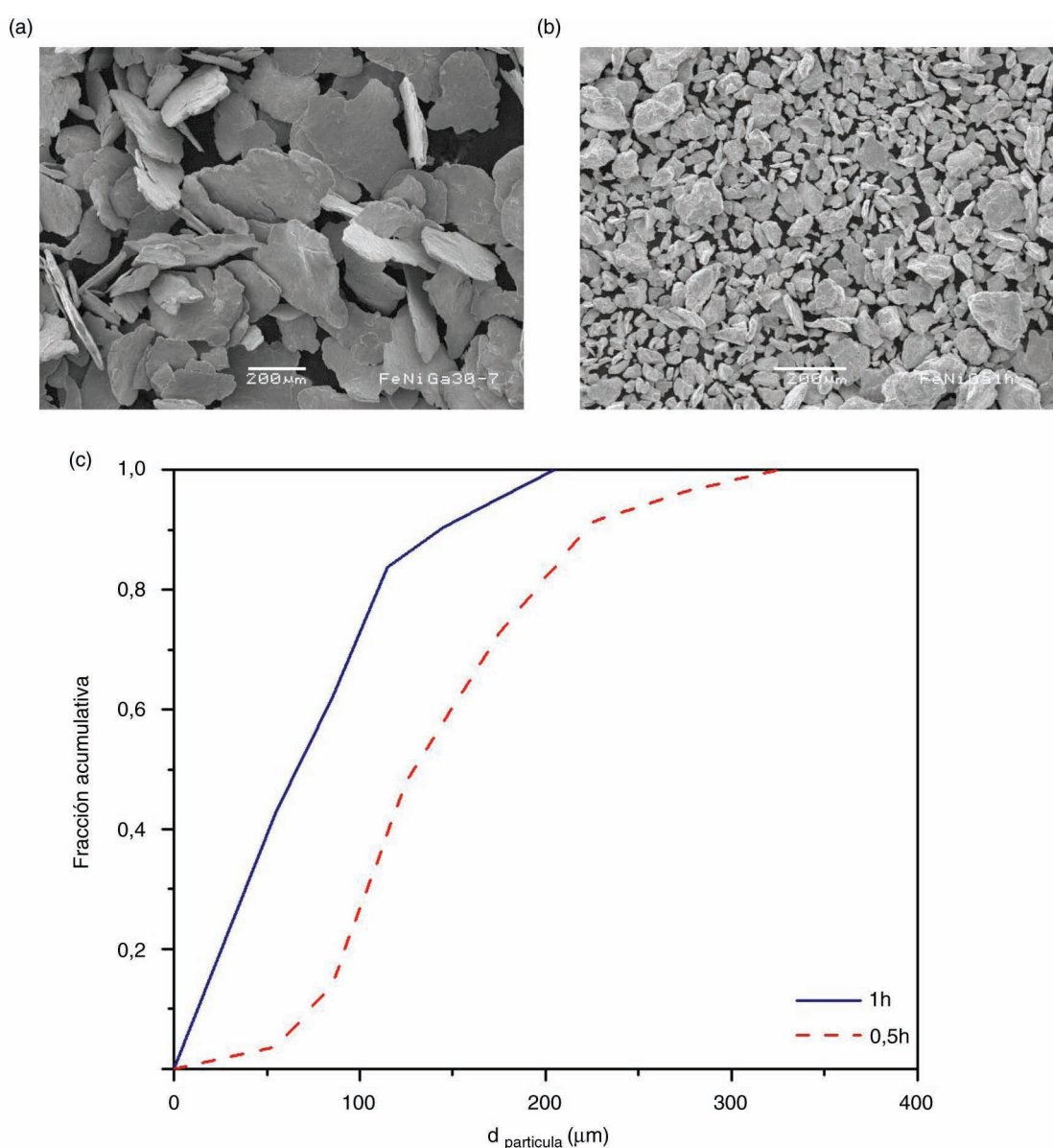


FIGURA 1. Micrografías de MEB de los polvos obtenidos mediante molienda mecánica: a) 30 minutos, b) 60 minutos y c) distribución de tamaño de partícula.

dentro de un rango corto de 2θ entre 35 y 55°, en donde se encuentran los principales picos de las fases presentes.

Con el objetivo de estudiar el comportamiento de los polvos durante el sinterizado, se fabricaron compactos de 8 mm de diámetro por 4 mm de altura mediante prensado axial en un dado de acero con una presión de 500 MPa, la cual es elevada debido a que no se utilizaron aglutinantes para evitar algún tipo de efecto durante el tratamiento de sinterizado. La sinterización de los compactos fue realizada a tres temperaturas diferentes de 1273, 1323 y 1373 K durante una hora de mantenimiento y bajo una atmósfera de argón, con la ayuda de un dilatómetro vertical Linseis L75. Finalmente, los compactos consolidados fueron caracterizados mediante difracción de rayos X a temperatura ambiente y la microestructura fue observada mediante microscopía óptica de una superficie pulida a espejo y atacada con Nital al 5%.

3. RESULTADOS

3.1. Análisis de imágenes

La Fig. 1 muestra imágenes de los polvos después de ser molidos durante 30 y 60 minutos obtenidas mediante microscopía electrónica. Adicionalmente,

se muestra la distribución de tamaño de partícula obtenida a partir del análisis de imágenes y medición del diámetro de Ferret.

En la Fig. 2 se muestran los difractogramas de la aleación después de ser fundida y recocida y de los polvos después de la molienda durante 30 y 60 minutos respectivamente. Como se esperaba, el desordenamiento atómico tiene lugar debido a los esfuerzos ocasionados por la molienda mecánica. En particular se observa que la molienda afecta al ordenamiento de la fase $L2_1$, la cual confiere las características de memoria de forma, como se muestra en la Fig. 2; adicionalmente, es evidente que los picos han desaparecido y más bien se encontró la fase γ en los polvos molidos, aunque no parece haber ningún efecto atribuible al tiempo de molienda.

3.2. Difracción de RX a alta temperatura

Los difractogramas obtenidos a diferentes temperaturas de polvos de la aleación $Ni_{53.5}-Fe_{19.5}-Ga_{27.0}$ molidos durante 30 y 60 minutos aparecen en la Fig. 3. Los experimentos fueron realizados desde la temperatura ambiente (300 K) hasta los 1173 K. El reacomodo de las fases presentes en la aleación se observa claramente para los polvos obtenidos en dos diferentes tiempos de molienda.

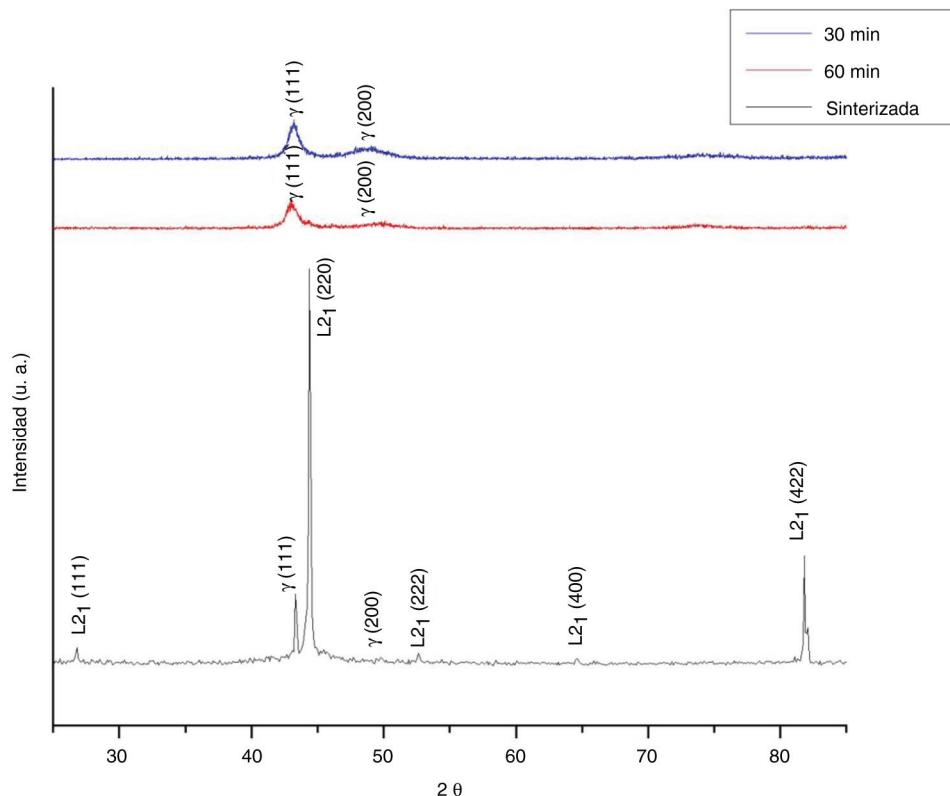


FIGURA 2. Patrones de difracción de rayos X de la aleación $Ni_{53.5}-Fe_{19.5}-Ga_{27}$, fundida y después de molienda a 30 y 60 minutos.

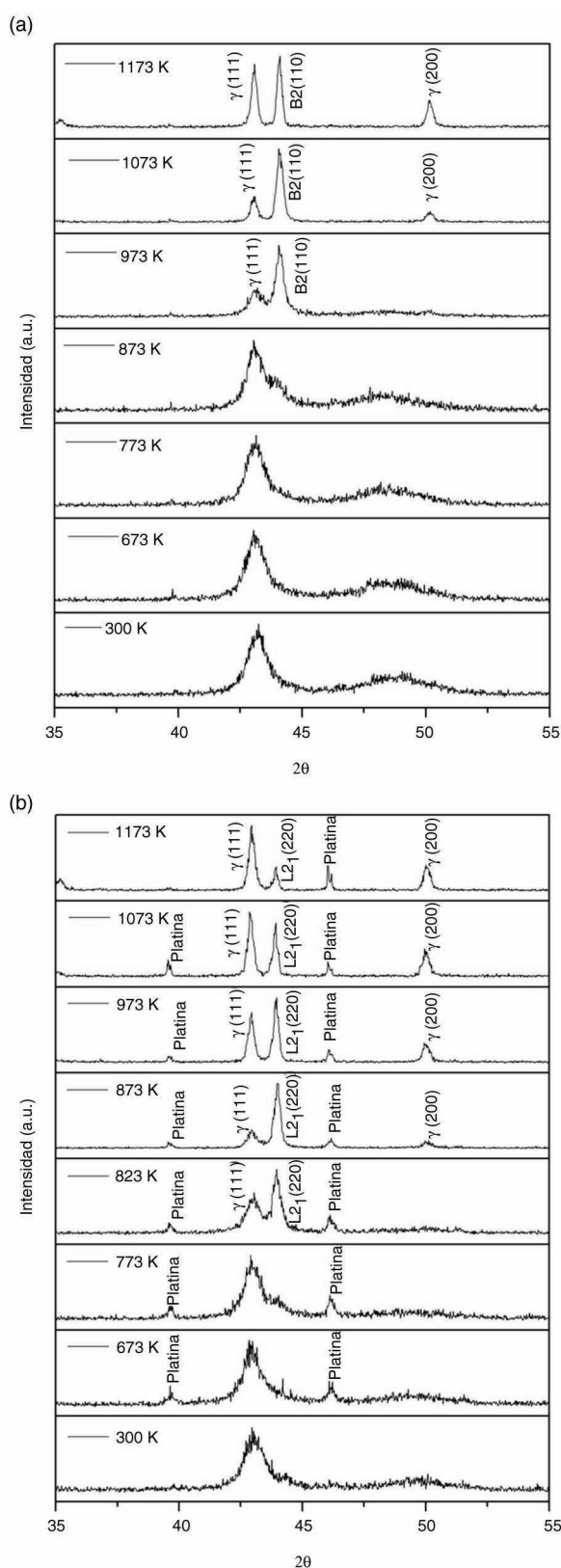


FIGURA 3. Patrones de difracción de rayos X a diferentes temperaturas de los polvos obtenidos por molienda: a) 30 y b) 60 minutos.

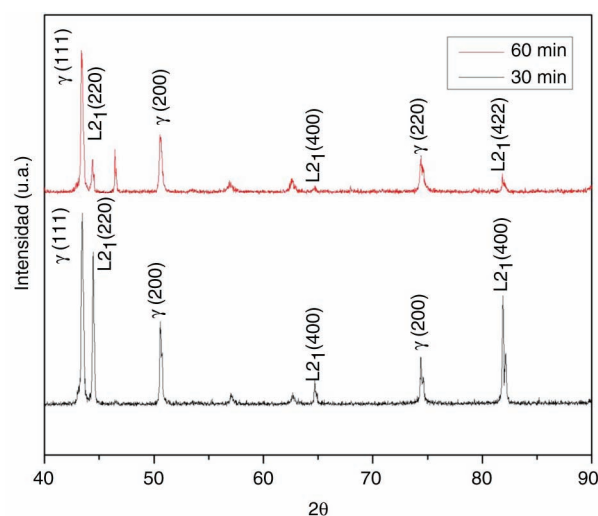


FIGURA 4. Patrones de difracción de rayos X de los polvos después del tratamiento térmico a 1173 K.

En la Fig. 4 se presentan los difractogramas de los polvos después del tratamiento térmico a 1173 K. El enfriamiento después del tratamiento térmico fue realizado a 20 K min⁻¹. Se observan ligeras diferencias entre las fases presentes después del tratamiento térmico para los polvos molidos durante 30 y 60 minutos. De manera general se encontraron las fases γ y L2₁, que están presentes en el material de inicio.

3.3. Dilatometría

El comportamiento del sinterizado de los polvos molidos durante 60 minutos fue evaluado a partir de ensayos de dilatometría y la evolución de la deformación axial se muestra en la Fig. 5 para las tres diferentes temperaturas utilizadas. La Fig. 5a muestra la deformación axial durante todo el ciclo térmico en función de la temperatura de sinterizado, en donde se puede observar el inicio y el término del ordenamiento de fase y el comienzo del sinterizado, representados por un cambio en la pendiente de deformación. La Fig. 5b muestra la evolución de la deformación axial durante el tiempo de sinterizado isotérmico para las tres temperaturas.

A partir de los datos de dilatometría se puede estimar la energía de activación del sinterizado, lo que permite conocer el o los mecanismos activos para el transporte de masa durante el sinterizado isotérmico. La energía de activación del sinterizado durante el periodo isotérmico es estimada a partir de la Ec. (1), la cual fue utilizada por Panigrahi y Godkhindi (2006) para el sinterizado de la aleación Ti-50Ni.

$$\ln \alpha = \ln C - \frac{nQ}{RT} + nlt \quad (1)$$

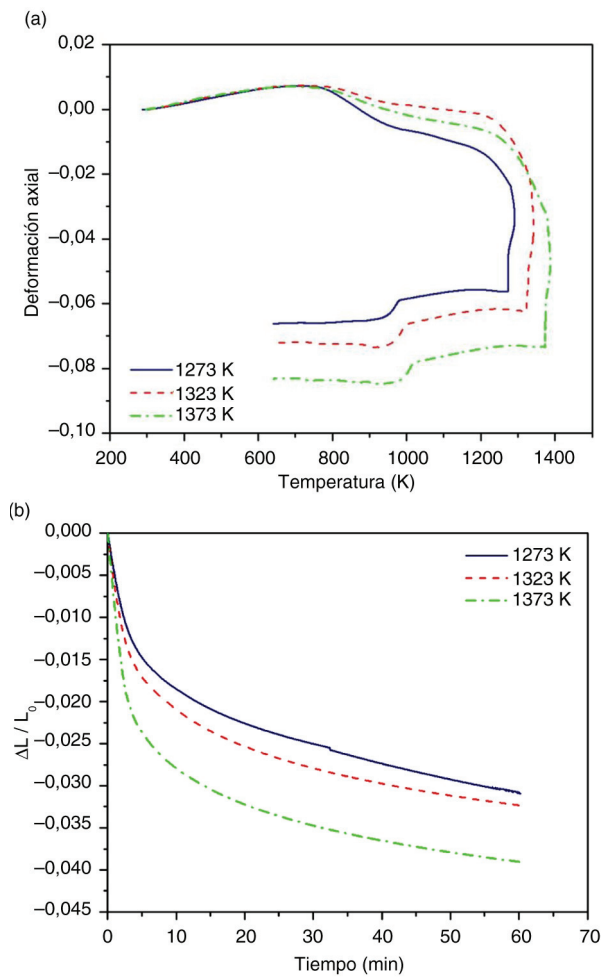


FIGURA 5. Comportamiento de sinterizado de los polvos molidos durante 60 minutos: a) deformación axial en función de la temperatura y b) deformación axial en función del tiempo a la temperatura isotérmica de sinterizado.

donde α es la velocidad de deformación, Q la energía de activación, R la constante universal de los gases, C es una constante del material, T la temperatura de sinterizado, t el tiempo y n el exponente del tiempo. El valor de nQ/R representa la pendiente de la recta obtenida al representar el $\ln(\alpha)$ en función del inverso de la temperatura ($1/T$), (Fig. 6a), mientras que el valor de n representa la pendiente de la recta que se obtiene al representar $\ln(\alpha)$ en función de $\ln(t)$ (Fig. 6b). Se puede observar, que los valores obtenidos para la temperatura de 1373 K quedan entre los valores de 1273 K y 1323 K, respectivamente. Esto es debido a que se realizó una mayor contracción durante la etapa de calentamiento para la temperatura más alta, ya que el sinterizado es activado antes de llegar a la temperatura isotérmica. El valor de n varía entre 0,72 y 0,79 para las tres temperaturas de sinterizado, como se indica en la Fig. 6b. Con el valor de la pendiente (nQ/R)

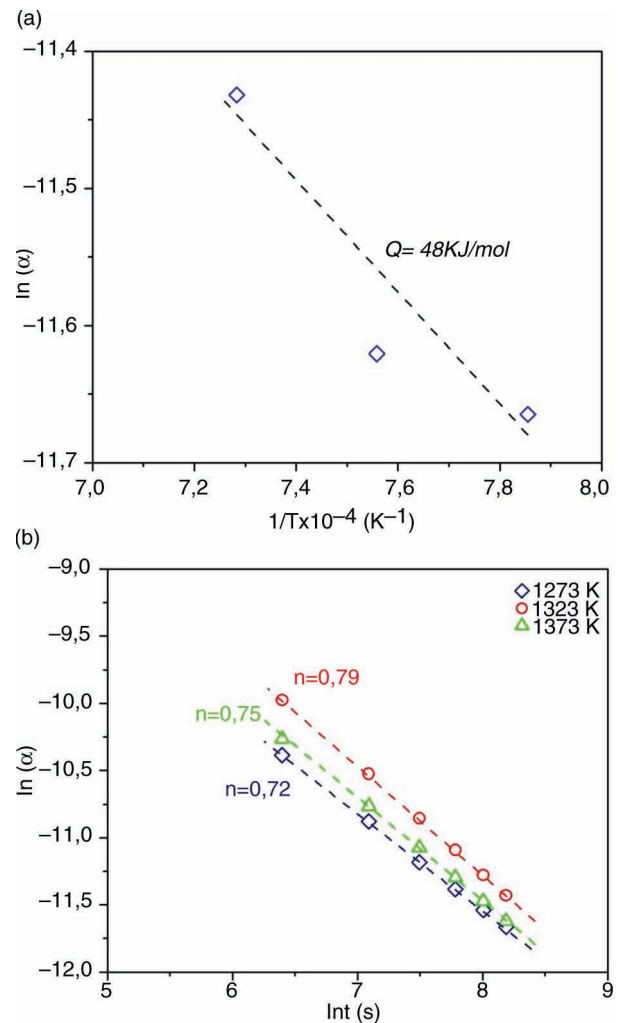


FIGURA 6. a) Gráfica de Arrhenius y b) gráfica logarítmica de la velocidad de deformación y del tiempo durante el sinterizado isotérmico.

obtenido en la gráfica de Arrhenius, Fig. 6a, y a partir de los valores ya calculados de n , se calculó Q , encontrando un valor de $48 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

En la Fig. 7 se muestran microfografías obtenidas con el microscopio óptico de la superficie interna de los compactos sinterizados a diferentes temperaturas y se observa una disminución de la cantidad de poros a medida que la temperatura aumenta. También se encontró que los cuellos interparticulares son ligeramente más grandes a medida que la temperatura de sinterizado se incrementó. Sin embargo, los cuellos son pequeños debido a la forma y sobre todo al tamaño de las partículas.

Los difractogramas de los compactos sinterizados a las tres diferentes temperaturas se presentan en la Fig. 8. En este caso los ensayos de difracción de rayos X se llevaron a cabo a temperatura ambiente después del sinterizado y se observa que muestran una estructura martensítica M14.

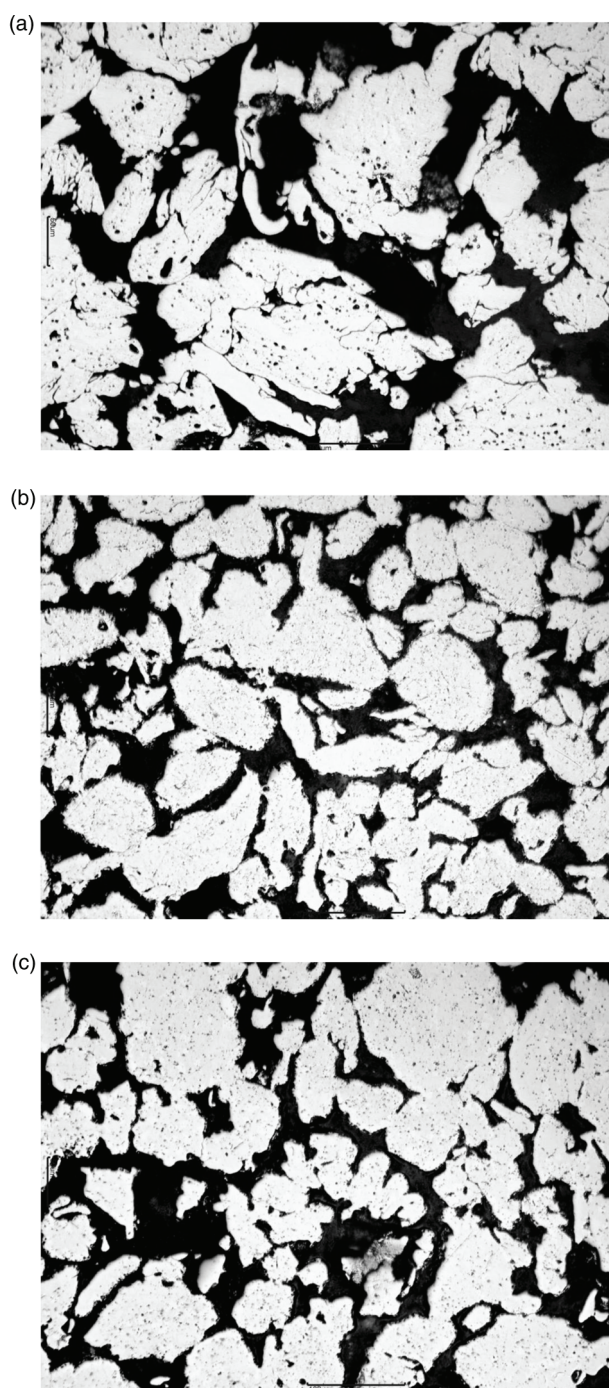


FIGURA 7. Micrografías ópticas de la superficie interna de las muestras sinterizadas durante 1 hora: a) 1273 K, b) 1323 K y c) 1373 K.

4. DISCUSIÓN

La forma de las partículas obtenidas después de la molienda es de tipo hojuela con un espesor delgado en ambos casos. Sin embargo, cuando la aleación fue molida durante 60 minutos el tamaño de las

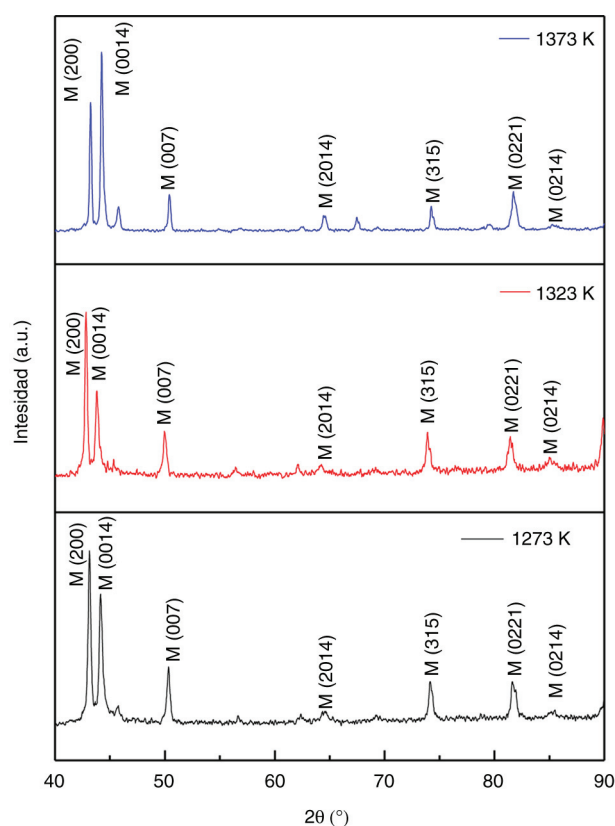


FIGURA 8. Patrones de difracción de rayos X de las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas.

partículas es menor (Fig. 1b). El tamaño medio d_{50} se reduce de 129 μm para 30 minutos de molienda a 66 μm para 60 minutos, es decir, a la mitad cuando se utiliza el doble de tiempo de molienda. Para medir la dispersión del tamaño de partícula se calculó el valor del “span” definido como $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$, y que ha sido utilizado como valor estadístico para medir la dispersión de los tamaños de partículas y poros (Olmos *et al.* 2014). A medida que el valor del span se acerca a 1, se observa una menor dispersión de datos. En este caso encontramos que a medida que se incrementa el tiempo de molienda la dispersión de tamaños aumenta ya que el valor del span cambia de 1,14 a 1,58. Esto era de esperar, ya que en la Fig. 1b se observa que coexisten partículas grandes y pequeñas en los polvos obtenidos, a diferencia de la Fig. 1a, en donde se observan partículas de aproximadamente el mismo tamaño.

Al estudiar mediante difracción de RX la muestra molida durante 30 minutos, a temperatura ambiente, se observa que presenta una textura producto de la molienda, lo que no permite identificar con exactitud la estructura presente, sin embargo, cuando se eleva la temperatura hasta los 673 K, aparece ya una clara estructura tipo B2. Al incrementar la temperatura más allá de los 923 K se observa una

segunda fase γ , la cual no presenta transformación martensítica, sin embargo se ha documentado que esta fase mejora la ductilidad de este tipo de aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas.

Por otro lado, la muestra molida durante 60 minutos también presenta textura a temperatura ambiente, sin embargo, al aumentar la temperatura hasta los 673 K esta aleación cambia a una estructura ordenada tipo $L2_1$ Heusler, a diferencia de la muestra molida durante 30 minutos que presenta, como se dijo anteriormente, una estructura parcialmente ordenada tipo B2. De igual manera tanto la muestra molida durante 30 minutos como la de 60 minutos presentan la fase γ al aumentar la temperatura por encima de los 923 K. Así, cuando las muestras son molidas durante 60 minutos, compactadas y después tratadas térmicamente para el sinterizado a 1273, 1323 y 1373 K presentan una estructura martensítica modulada M14 observándose algunos picos que hasta el momento no ha sido posible identificarlos, pudiéndose tratar de otra fase complementaria que sería la $L2_1$.

Estos resultados permiten establecer que los polvos sin sinterizar muestran una fase austenítica, mientras que los que sí han sido sinterizados muestran una fase martensítica. Esto da como resultado que al tratar térmicamente los polvos, la temperatura de transformación martensítica aumenta.

El comportamiento de sinterizado de los polvos molidos durante 60 minutos fue evaluado a partir de la deformación axial ocurrida durante todo el ciclo térmico a las diferentes temperaturas. En la Fig. 5a se observa una expansión inicial hasta los 800 K, la cual es debida a la dilatación térmica. A esta temperatura se observa un cambio repentino de la pendiente por una contracción, lo cual es debido al inicio del ordenamiento de la fase $L2_1$, que termina alrededor de los 1000 K. Esta temperatura es coherente con lo discutido en la Fig. 3. A continuación, a 1150 K se encuentra otro cambio negativo de la pendiente, que indica el inicio del sinterizado hasta llegar a la temperatura isotérmica, en donde se observa una contracción constante durante todo el tiempo de residencia. Este comportamiento es el mismo para las tres temperaturas de sinterizado utilizadas, aunque se observa una mayor deformación axial cuando la temperatura es mayor, lo cual era de esperar. Finalmente, durante el enfriamiento, se observa un cambio reversible de fase, que comienza a los 1000 K, coincidiendo con el final de la transformación durante el calentamiento.

Para observar mejor el efecto de la temperatura sobre el sinterizado isotérmico, se representó únicamente la deformación axial a la temperatura de sinterizado en función del tiempo de residencia, observándose que en los primeros cinco minutos se logra la mayor deformación. Aproximadamente el 60% de la deformación máxima se alcanza a los

60 minutos de residencia a la temperatura isotérmica. Se ha observado también, que la deformación aumenta un 30% al aumentar la temperatura a 1373 K en comparación con la obtenida a 1273 K. A partir de los datos obtenidos durante el sinterizado isotérmico se determinó que la energía de activación es de 48 kJ mol^{-1} . Este valor es la mitad del esperado para el mecanismo de difusión en límites de grano del Ni, que es de 108 kJ mol^{-1} y está aún más alejado del valor del Fe, que es de 210 kJ mol^{-1} . Este valor tan bajo indica que la difusión atómica puede estar controlada por la combinación de varios mecanismos que ocurren al mismo tiempo o también que pudiera presentarse una pequeña cantidad de líquido debido a la formación de un eutéctico, lo que es posible debido a la presencia del Ga. Lo anterior, ha sido también sugerido para el caso de aleaciones de Ti50-Ni (Panigrahi y Godkhindi, 2006).

5. CONCLUSIONES

Ha sido estudiada la posibilidad de fabricar materiales de la aleación $\text{Ni}_{53.5}\text{-Fe}_{19.5}\text{-Ga}_{27.0}$ con memoria de forma mediante metalurgia de polvos y el efecto del procesamiento sobre la evolución de las fases, obteniéndose las siguientes conclusiones:

- Se encontró que gracias a la fragilidad de la aleación, la fabricación de polvos es posible de manera fácil mediante molienda mecánica; sin embargo, los esfuerzos a los que se somete la aleación durante este proceso provocan que la estructura cristalina sufra cambios, los cuales son reversibles con la ayuda de un tratamiento térmico.
- Se determinó que el tamaño de partícula tiene un efecto sobre la temperatura y la estructura de fases de la aleación, encontrando que el ordenamiento ocurre con 100 K menos para los polvos más finos. Asimismo se encontró una fase $L2_1$ mientras que para los polvos más gruesos el ordenamiento derivó en una fase B2, partiendo de la misma aleación fundida.
- Se estableció que la temperatura de sinterizado ocurre alrededor de 1150 K y se estimó la energía de activación, de cuyo valor se puede deducir que no hay ningún mecanismo predominante en la sinterización, por lo que se asumió que pudiera existir alguna reacción química provocando la formación de un eutéctico. Adicionalmente, el proceso de compactación y sinterización produce un cambio microestructural, ya que a temperatura ambiente se encontró en las muestras una fase martensítica M14.
- La aleación $\text{Ni}_{53.5}\text{-Fe}_{19.5}\text{-Ga}_{27.0}$ es muy sensible a la temperatura y al tamaño de las partículas, originando diversos arreglos atómicos que favorecen el ordenamiento de cuatro fases distintas, lo que generará propiedades diferentes partiendo de la misma aleación.

AGRADECIMIENTOS

Los Autores agradecen a PROMEP/103.5/13/6992 y a la Coordinación de la Investigación Científica de la UMSNH la financiación y las facilidades dadas para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- Amini, R., Mousavizad, S.M.M., Abdollahpour, H., Ghaffari, M., Alizadeh, M., Okyay Ali, K. (2013). Structural and microstructural phase evolution during mechano-synthesis of nanocrystalline/amorphous CuAlMn alloy powders. *Adv. Powder Technol.* 24, 1048–1053. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apt.2013.03.005>.
- Gao, L., Cai, W., Liu, A.L., Zhao, L.C. (2006). Martensitic transformation and mechanical properties of polycrystalline Ni₅₀Mn₂₉Ga_{21-x}Gdx ferromagnetic shape memory alloys. *J. Alloys Compd.* 425, 314–317. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.01.037>.
- Gejima, F., Sütou, Y., Kainuma, R., Ishida, K. (1999). Magnetic Transformation of Ni₂AlMn Heusler-Type Shape Memory Alloys. *Metall. Mater. Trans. A* 30, 2721–2723. <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-999-0312-5>.
- Gong, S., Li, Z., Xu, G.Y., Liu, N., Zhao, Y.Y., Liang, S.Q. (2011). Fabrication, microstructure and property of cellular CuAlMn shape memory alloys produced by sintering–evaporation process. *J. Alloys Compd.* 509, 2924–2928. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.157>.
- Ito, K., Ito, W., Umetsu, R.Y., Karaman, I., Ishida, K., Kainuma, R. (2010). Mechanical and shape memory properties of Ni₄₃Co₇Mn₃₉Sn₁₁ alloy compacts fabricated by pressureless sintering. *Scripta Mater.* 63, 1236–1239. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.08.046>.
- James, R.D., Wuttig, M. (1998). Magnetostriction of martensite. *Philos. Mag. A* 77, 1273–1299. <http://dx.doi.org/10.1080/01418619808214252>.
- Kakeshita, T., Takeuchi, T., Fukuda, T., Saburi, T., Oshima, R., Muto, S., Kishio, K. (2000). Magnetic field-induced martensitic transformation and giant magnetostriction in Fe-Ni-Co-Ti and ordered Fe₃Pt shape memory alloys. *Mater. T. JIM*, 41 (8), 882–887.
- Morito, H., Fujita, A., Fukamichi, K., Kainuma, R., Ishida, K., Oikawa, K. (2002). Magnetocrystalline anisotropy in single-crystal Co-Ni-Al ferromagnetic shape-memory alloy. *Appl. Phys. Lett.* 81 (9), 1657–1659. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1503851>.
- Müllner, P., Chernenko, V.A., Kosterz, G. (2004). Large cyclic magnetic-field-induced deformation in orthorhombic (14M) Ni-Mn-Ga martensite. *J. Appl. Phys.* 95, 1531–1536. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1639144>.
- Oikawa, K., Wulff, L., Iijima, T., Gejima, F., Ohmori, T., Fujita, A., Fukamichi, K., Kainuma, R., Ishida, K. (2001). Promising ferromagnetic Ni-Co-Al shape memory alloy system. *Appl. Phys. Lett.* 79 (20), 3290–3292. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1418259>.
- Oikawa, K., Ota, T., Gejima, F., Ohmori, T., Kainuma, R., Ishida, K. (2001). Phase Equilibria and Phase Transformations in New B2-type Ferromagnetic Shape Memory Alloys of Co-Ni-Ga and Co-Ni-Al Systems. *Mater. Trans.* 42 (11), 2472–2475. <https://www.jim.or.jp/journal/epdf3/42/11/2472.pdf>.
- Olmos, L., Bouvard, D., Salvo, L., Bellet, D., Di Michiel, M. (2014). Characterization of the swelling during sintering of uniaxially pressed copper powders by in situ X-ray microtomography. *J. Mater. Sci.* 49, 4225–4235. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-014-8117-3>.
- Panigrahi, B.B., Godkhindi, M.M. (2006). Dilatometric sintering study of Ti–50Ni elemental powders. *Intermetallics* 14, 130–135. <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2005.04.020>.
- Portier, R.A., Ochin, P., Pasko, A., Monastyrsky, G.E., Gilchuk, A.V., Kolomytsev, V.I., Koval, Y.N. (2013). Spark plasma sintering of Cu–Al–Ni shape memory alloy. *J. Alloys Compd.* 577, S472–S477. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.02.145>.
- Radev, D.D. (2010). Mechanical synthesis of nanostructured titanium–nickel alloys. *Adv. Powder Technol.* 21, 477–482. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apt.2010.01.010>.
- Söderberg, O., Brown, D., Aaltio, I., Oksanen, J., Syrén, J., Pulkkinen, H., Hannula, S.P. (2011). Microstructure and properties of Ni–Mn–Ga alloys produced by rapid solidification and pulsed electric current sintering. *J. Alloys Compd.* 509, 5981–5987. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.166>.
- Tian, X.H., Sui, J.H., Zhang, X., Feng, X., Cai W. (2011). Martensitic transformation, mechanical property and magnetic-field-induced strain of Ni-Mn-Ga alloy fabricated by spark plasma sintering. *J. Alloys Compd.* 509, 4081–4083. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.001>.
- Tian, X.H., Sui, J.H., Zhang, X., Zheng, X.H., Cai, W. (2012). Grain size effect on martensitic transformation, mechanical and magnetic properties of Ni-Mn-Ga alloy fabricated by spark plasma sintering. *J. Alloys Compd.* 514, 210–213. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.11.077>.
- Tsuchiya, K., Tsutsumi, A., Ohtsuka, H., Umemoto, M. (2004). Modification of Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloy by addition of rare earth elements. *Mater. Sci. Eng. A* 378, 370–376. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2003.11.076>.
- Ullakko, K., Huang, J.K., Kanter, C., O’Handley, R.C., Kokorin, V.V. (1996). Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals. *Appl. Phys. Lett.* 69, 1966–1968. <http://dx.doi.org/10.1063/1.117637>.
- Vajpai, S.K., Dube, R.K., Sangal, S. (2011). Microstructure and properties of Cu–Al–Ni shape memory alloy strips prepared via hot densification rolling of argon atomized powder preforms. *Mater. Sci. Eng. A* 529, 378–387. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2011.09.046>.
- Wang, Q., Cui, C., Wang, Q., Yan, N. (2011). Fabrication of a porous CuAlMn shape memory alloy by the sintering–dissolution process. *Mater. Lett.* 65, 2735–2738. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2011.05.092>.
- Yen, F.C., Hwang, K.S. (2011). Shape memory characteristics and mechanical properties of high-density powder metal TiNi with post-sintering heat treatment. *Mater. Sci. Eng. A* 528, 5296–5305. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2011.03.028>.