

Análisis de la influencia de los defectos microestructurales inducidos mecánicamente en las propiedades magnetoestructurales de una aleación con memoria de forma metamagnética Ni-Mn-In-Co.



Máster Universitario en
Ingeniería de Materiales y Fabricación

Trabajo Fin de Máster

Autor: Iñigo Labiano Iradiel

Director: Vicente Sánchez-Alarcos Gómez

Codirector: Juan Jesús Beato López

Pamplona, 28 de Junio de 2017

Índice

RESUMEN / ABSTRACT	3
1. MARCO TEÓRICO.....	5
1.1. Aleaciones con memoria de forma.....	5
1.1.1. Introducción a las aleaciones con memoria de forma.....	5
1.1.2. La transformación martensítica	6
1.1.3. Propiedades de las aleaciones con memoria de forma	9
1.2. Aleaciones Ni-Mn-X	13
1.2.1. Aleaciones de Heusler.....	13
1.2.2. Sistema Ni-Mn-X	14
1.2.3. Influencia de la composición	15
1.2.4. Influencia del orden atómico.....	15
1.2.5. Influencia de la microestructura	17
1.3. Objetivos.....	18
2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	19
2.1. Equipos empleados para la elaboración.....	19
2.1.1. Sierras	19
2.1.2. Horno de arco eléctrico	19
2.1.3. Horno vertical	20
2.1.4. Mortero de ágata.....	21
2.2. Equipos empleados para la caracterización	22
2.2.1. Microscopio óptico	22
2.2.2. Microscopio electrónico de barrido.....	22
2.2.3. Difractómetro de rayos X.....	24
2.2.4. Calorímetro diferencial de barrido (DSC).....	25
2.2.5. Magnetómetro SQUID	27
3. RESULTADOS	28
3.1. Elaboración y caracterización de la aleación “bulk”.....	28
3.1.1. Elaboración de la aleación	28
3.1.2. Caracterización microestructural.....	31
3.1.3. Caracterización magnética.....	34
3.1.4. Influencia de los tratamientos térmicos en la transformación martensítica	37
3.2. Análisis de la influencia de los defectos	40
3.2.1. Molienda mecánica.....	40
3.2.2. Análisis calorimétrico.....	43
3.2.3. Análisis de propiedades magnéticas.....	51

4. CONCLUSIONES	62
BIBLIOGRAFÍA.....	64

RESUMEN

Asociado a la aparición de una transformación martensítica entre fases magnéticamente ordenadas, las aleaciones con memoria de forma metamagnéticas presentan un efecto magnetocalórico inverso gigante (EMC), altamente interesante para el desarrollo de dispositivos de refrigeración magnética menos contaminantes y más eficaces que los actuales sistemas de gases. Hasta la fecha, las mayores variaciones de temperatura inducidas magnéticamente se han observado en aleaciones Ni-Mn-In-Co, para las cuales se ha estudiado ampliamente la influencia tanto de la composición como del orden atómico en las propiedades magnetoestructurales asociadas al EMC. El Trabajo de Fin de Máster consistirá en el estudio de la influencia de los defectos microestructurales en dichas propiedades. La introducción de defectos se realizará mediante molienda de aleaciones masivas previamente elaboradas y caracterizadas. A partir de medidas de calorimetría DSC, difracción RX y magnetometría SQUID se evaluará la influencia de la microestructura en la transformación martensítica y en las propiedades magnéticas.

ABSTRACT

Linked to the occurrence of a martensitic transformation between magnetically ordered phases, metamagnetic shape memory alloys show a giant inverse magnetocaloric (EMC) effect, highly interesting for the development of magnetic cooling devices less pollutant and more efficient than the current gases-based ones. Up to now, the largest magnetically-induced variations of the transformation temperature have been observed in Ni-Mn-In-Co alloys, for which the influence of both composition and atomic order on the magneto-structural properties associated with EMC have been widely studied. In this Master's Dissertation, a systematic study of the influence of microstructural defects on these properties has been carried out. The introduction of defects has been performed by mechanical milling of previously elaborated and characterized bulk alloys. On the other hand, the influence of the microstructure on both the martensitic transformation and the magnetic properties has been evaluated from DSC calorimetry, X-ray diffraction and SQUID magnetometry measurements. The obtained results confirms that the control of microstructural defects is an interesting alternative for the control of the multifunctional properties of these alloys.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Aleaciones con memoria de forma

1.1.1. Introducción a las aleaciones con memoria de forma

Las aleaciones con memoria de forma, SMA (del inglés, Shape Memory Alloys), son aleaciones que tienen la capacidad de cambiar sus propiedades físicas y estructurales de un modo reversible y controlable ante un estímulo externo determinado. Las SMA son aleaciones metálicas que, tras sufrir una deformación, recuperan su forma original en respuesta a diversos estímulos externos. Estos materiales pueden alcanzar deformaciones recuperables de hasta el 10%.

El mecanismo que posibilita el cambio de forma que sufren las aleaciones ante variaciones de temperatura, tensiones mecánicas o campos magnéticos es una transformación de fase estructural reversible denominada transformación martensítica. Esta transformación tiene un carácter termo-elástico en las SMA, lo cual propicia unas propiedades únicas en este tipo de materiales, tales como efecto de memoria de forma, súper-elasticidad y alta capacidad de absorber vibraciones mecánicas. Estas propiedades termo-mecánicas son consecuencia del movimiento de dominios cristalinos formados durante la transformación martensítica, denominados variantes [1-3]. Todo ello hace que estas aleaciones sean especialmente atractivas tanto por su posible aplicación práctica como sensores o actuadores como por su aporte al estudio teórico de la física del estado sólido.

A principios del siglo XX tuvieron lugar las primeras observaciones del fenómeno de memoria de forma en aleaciones de Au-Cd y Cu-Zn [4, 5]. A partir de entonces se produjeron numerosos estudios, teóricos y experimentales, que culminaron en 1962 con el desarrollo de una aleación casi estequiométrica de Ni-Ti, que poseía muy buenas propiedades mecánicas (capacidad de recuperación de grandes deformaciones y estabilidad ante el ciclado). Esta aleación fue bautizada como Nitinol [6] e inició una revolución en el estudio de estos nuevos materiales, ya que abrió las puertas a la investigación y búsqueda de nuevas aleaciones con efecto de memoria de forma, al estudio de su comportamiento mecánico y a sus posibles aplicaciones. Pese a que en la actualidad se conoce la existencia de numerosas aleaciones que presentan transformación martensítica termo-elástica, sus proporciones casi equimolares y propiedades químicas (como la alta resistencia a la corrosión, al desgaste) además de propiedades mecánicas (como ductilidad, capacidad de recuperar grandes deformaciones y de amortiguamiento) y biológicas (como la biocompatibilidad) hacen que el Nitinol siga siendo la aleación más popular y comercializada.

Por otra parte, se ha descubierto recientemente que las aleaciones que presentan transformación martensítica y además son ferromagnéticas, llamadas aleaciones con memoria de forma ferromagnética (FSMA), presentan ciertas características especiales por el acoplamiento de sus propiedades estructurales y magnéticas. Por ejemplo, se ha descubierto que en algunas aleaciones cuya temperatura de transformación es inferior a la de Curie, es posible llegar a una gran deformación macroscópica como consecuencia de la aplicación de un campo magnético externo sobre ella, debido a la redistribución de dominios cristalinos. Este fenómeno se conoce como "deformación inducida por campo magnético", y abre la puerta a un nuevo tipo de controladores-actuadores magnéticos capaces de funcionar a muy altas frecuencias y sin variación de la temperatura externa. Otra característica importante que presentan este tipo de aleaciones es el hecho de que las fases de alta y baja temperatura

tienen diferentes características magnéticas. Como consecuencia de esta diferencia, la aplicación de un campo en temperaturas próximas a la de transformación martensítica puede provocar un gran cambio de entropía magnética, obteniéndose así un efecto magnetocalórico gigante. Por esta razón, las aleaciones ferromagnéticas también pueden emplearse como componentes de sistemas refrigeradores.

La gran capacidad de deformación de las FSMA, unido a que ésta pueda provocarse mediante la aplicación de un campo magnético, y la posibilidad de obtener un efecto magnetocalórico en las proximidades de la transformación martensítica, hace que estas aleaciones estén siendo muy estudiadas en la última década, dado su gran potencial para aplicaciones tecnológicas.

1.1.2. La transformación martensítica

La transformación martensítica se define como una transformación estructural sólido-sólido, entre dos fases con diferente estructura cristalográfica, sin difusión atómica (displaciva), de primer orden y acompañada por una deformación homogénea de la red por un mecanismo de cizalla de planos atómicos. Al ser displaciva, la transformación no conlleva rotura de enlaces atómicos, por lo que los desplazamientos atómicos son menores que la distancia interatómica, con lo que la nueva fase mantiene el grado de homogeneidad composicional y el orden atómico de la fase inicial [7]. Además, por ser displaciva la transformación es independiente del tiempo y el movimiento de la interfase es muy rápido y puede ocurrir a temperaturas muy bajas, donde no es posible que ocurra ningún proceso de difusión [8].

La transformación martensítica se produce entre dos fases, una fase de alta temperatura denominada austenita, y una fase de baja temperatura y menor simetría cristalina denominada martensita. Al ser la transformación martensítica una transformación de primer orden, está asociada a un cambio de entalpía, a un cambio de volumen y existe histéresis térmica y coexistencia de fases en el intervalo de temperaturas en el que ocurre la transformación [9].

Desde el punto de vista cristalográfico, la transformación martensítica consta de dos procesos diferenciados que son la deformación homogénea de la red cristalina y la cizalladura invariante de la nueva red.

La deformación homogénea de la red es el proceso mediante el cual pasamos de una fase con estructura completamente austenítica a una nueva fase con estructura completamente martensítica, mediante la cizalladura de determinados planos atómicos [10]. Esta deformación del material conlleva la aparición de energías elásticas y superficiales en la zona transformada, que pueden condicionar la transformación, pudiendo llegar a detenerla. Por ello, para acomodar la nueva estructura y minimizar las energías producidas por las deformaciones es necesaria una deformación de la nueva red mediante cizalladura invariante. Se trata de un proceso de acomodación, sin cambio de estructura, que se puede producir bien por deslizamiento bien por maclado [11, 12], tal y como se ilustra en la Figura 1.

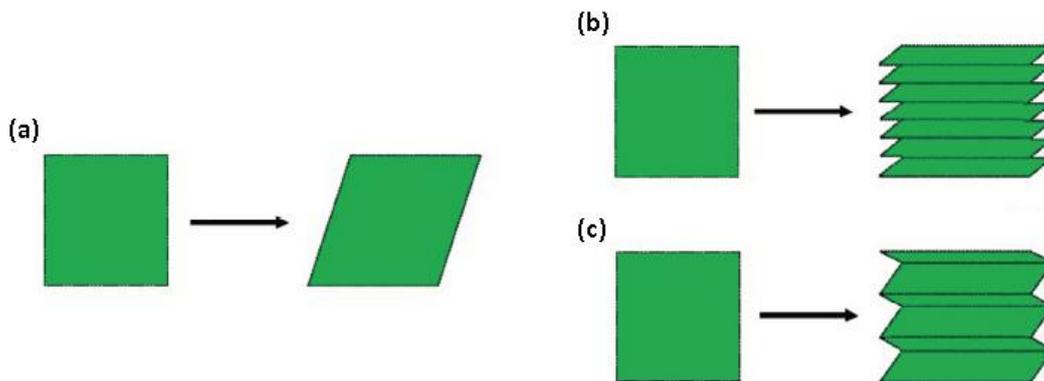


Figura 1: Representación gráfica de los mecanismos de acomodación. La figura (a) muestra el cambio de forma debido a la transformación martensítica. Las figuras (b) y (c) ilustran respectivamente la acomodación de la deformación por deslizamiento y la acomodación de la deformación por maclado.

Con ambos mecanismos se consigue mantener la forma macroscópica. La diferencia entre ellos radica en que el deslizamiento es un proceso permanente (se produce rotura de enlaces), mientras que el maclado es un proceso de acomodación de cambios de forma de modo reversible. En este sentido, para que en una aleación se presente la memoria de forma de un modo significativo, la acomodación debe ser completamente reversible, por lo que el maclado debe ser el proceso de acomodación predominante.

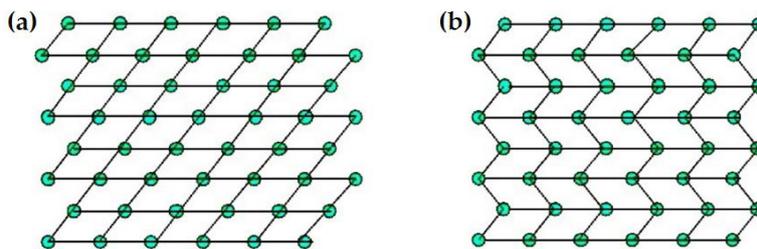


Figura 2: Representación atómica de los mecanismos de acomodación por deslizamiento (a) y por maclado (b).

Las fronteras generadas por maclado tienen una energía muy baja, y son relativamente móviles, por lo que la estabilidad de la fase martensítica no se ve afectada por el número o localización de estas fronteras.

Si aplicamos un esfuerzo a la estructura acomodada por maclado, las fronteras se moverán cómodamente en la dirección que se acomode mejor a la tensión aplicada, de modo que las variantes orientadas a favor del esfuerzo aplicado crecerán a expensas de las orientadas en otra dirección. En el caso ideal, se obtendrá una única variante si el esfuerzo aplicado es lo suficientemente grande.

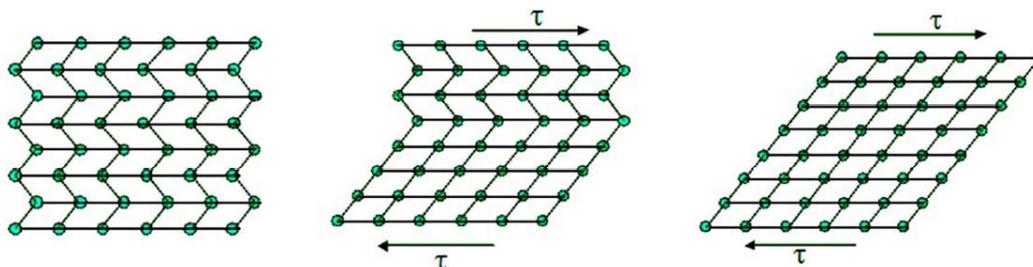


Figura 3: Variación de las fronteras de maclado frente a la aplicación de una tensión de cizalladura.

Se considerará que la transformación martensítica es totalmente reversible si la variación entre redes cristalinas de las fases austenítica y martensítica es mínima y la acomodación de la nueva fase no produce deformaciones irreversibles (si el mecanismo de acomodación predominante es el maclado). Entonces la deformación producida en la fase martensítica será totalmente recuperable al calentar la aleación e inducir la transformación martensítica inversa.

A esta transformación se le denomina transformación martensítica termoelástica, y se caracteriza por producirse mediante un crecimiento continuo de la fase martensítica durante el enfriamiento y por el hecho de que la acomodación de la nueva fase en el cristal no lleva consigo deformaciones plásticas irreversibles, por lo que se pueden considerar una transformación reversible. Esta transformación con carácter termoelástico es la que se da en las SMA [13]. Este tipo de transformación exige que la diferencia entre parámetros de red de las dos fases sea pequeña.

El mecanismo de formación de la nueva fase martensítica es nucleación y crecimiento. Al enfriar se forman placas de martensita en el seno de la fase austenítica, que continuarán nucleando y creciendo hasta que se detenga el enfriamiento. La transformación continuará al reanudar el enfriamiento. Al calentar, comenzará la transformación inversa con el retroceso de las interfases austenita-martensita formadas en la transformación directa, desapareciendo las placas de martensita en orden inverso al de formación. De esta forma, se recupera la estructura austenítica original mediante la transformación inversa.

Desde un enfoque macroscópico, la transformación queda definida por las temperaturas de formación de las distintas fases que se indican en la Figura 4.

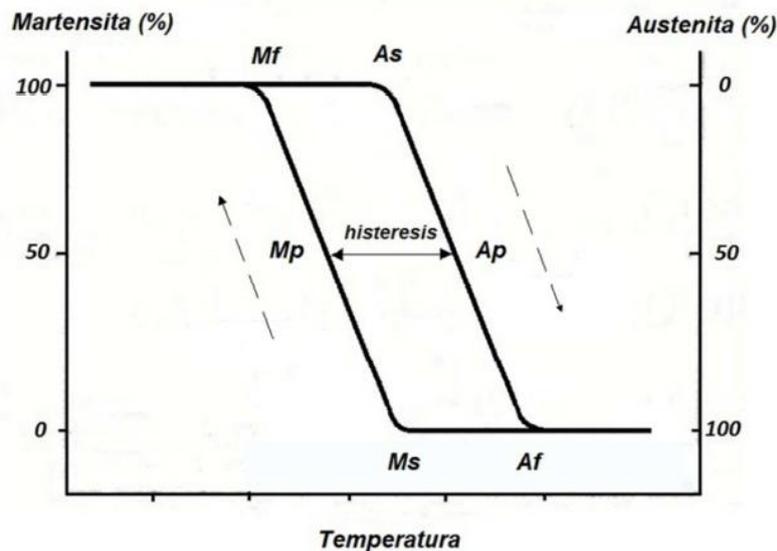


Figura 4: Representación de la transformación martensítica y sus puntos fundamentales.

La transformación martensítica directa (austenita-martensita) se produce al enfriar, y comienza a una temperatura Ms (martensite start) y finaliza a una temperatura Mf (martensite finish), cuando la totalidad de la fase austenítica se ha transformado en fase martensítica. La transformación martensítica inversa ocurre al calentar, y comienza a una temperatura As (austenite start) y finaliza a una temperatura Af (austenite finish), cuando toda la fase martensítica se ha transformado en fase austenítica.

1.1.3. Propiedades de las aleaciones con memoria de forma

Las aleaciones con memoria de forma (SMA) tienen unas propiedades termo-magneto-mecánicas únicas debido al carácter reversible de la transformación martensítica y a la gran movilidad de las fronteras entre las distintas variantes. Entre estas propiedades destacan el efecto memoria de forma, la súperelasticidad y el efecto memoria de forma magnética.

Efecto memoria de forma

Cuando se le aplica una tensión a una aleación con memoria de forma que se encuentra en fase de baja temperatura se produce una deformación de la estructura en el sentido del esfuerzo externo aplicado. En el momento en que cese el esfuerzo mecánico, la deformación persistirá. Una vez producida esta deformación, si se somete a al material a un calentamiento por encima de la temperatura A_f , se producirá la transformación martensítica inversa, y con ella se recuperará la estructura cristalina y orientaciones iniciales de la fase austenítica. Una vez que la forma se ha recuperado tras superar A_f , si se lleva a cabo un enfriamiento por debajo de M_f no se producirán más cambios en la forma. La memoria de forma solo puede ser reactivada deformando la martensita de nuevo. Este fenómeno de recuperación de la forma estructural de un material deformado mediante el aumento de temperatura se denomina Efecto memoria de forma simple [14].

La dinámica del efecto de memoria de forma simple viene descrita de forma gráfica en la Figura 5.

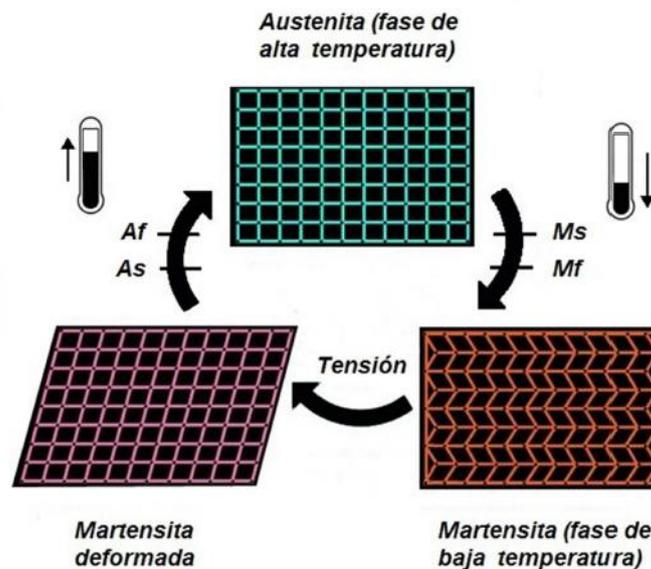


Figura 5: Representación gráfica del efecto memoria de forma.

Por un lado se pueden ver que tras la transformación martensítica directa (descenso de la temperatura por debajo de M_f) no hay variación de forma ya que la transformación se produce mediante un proceso de acomodación. Seguidamente se representa la deformación de la estructura atómica del material debido a una tensión externa, que produce tanto deformación elástica de la martensita como una reorientación favorable de las variantes en el sentido del esfuerzo externo. El ciclo se cierra con la transformación martensítica inversa (aumento de la temperatura por encima de A_f) que produce la desaparición de la deformación del material y la recuperación de la estructura inicial completando así el efecto memoria de forma.

Súper-elasticidad

Otra de las propiedades típicas de las aleaciones con memoria de forma es la superelasticidad, que consiste en la inducción de la transformación martensítica en la fase de alta temperatura mediante la aplicación de un esfuerzo externo [15].

Que la transformación martensítica se pueda llevar a cabo fuera de su rango de temperaturas habitual es posible debido a que la fuerza externa contribuye en el balance de energías que quita la transformación. El aumento de la temperatura de transformación viene determinado por las tensiones inferiores al límite elástico, en las cuales es posible una transformación termoelástica reversible a temperaturas mayores que M_s . Así, una aleación con memoria de forma exhibe superelasticidad cuando es deformada en un rango de temperaturas superior a A_f en el cual se forma martensita termoelástica bajo la aplicación de una determinada tensión mecánica. Una vez cesa el esfuerzo externo se induce la transformación martensítica inversa, por lo que la deformación desaparece y se restaura la forma inicial. En la Figura 6 se puede observar la representación gráfica de este fenómeno descrito anteriormente.

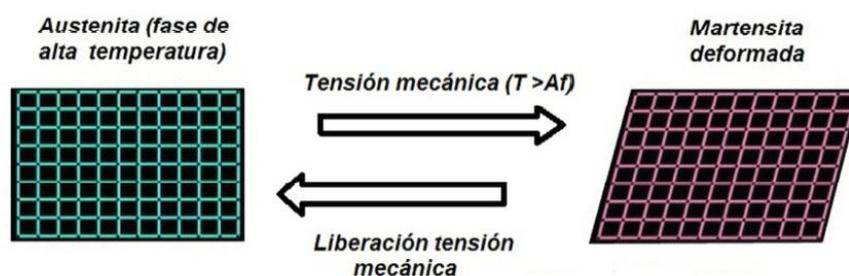


Figura 6: Representación gráfica de la propiedad súper-elástica de una SMA.

De esta manera la deformación producida en las SMA es completamente recuperable, y además las deformaciones obtenidas son mucho mayores que en materiales convencionales. Pueden llegar a obtenerse deformaciones recuperables de hasta 10% frente a valores cercanos al 1 % de los aceros convencionales.

Efecto de memoria de forma magnética

Además de las propiedades anteriormente nombradas, las aleaciones con memoria de forma que además son ferromagnéticas (FSMA) tienen la capacidad sufrir deformaciones en su estructura atómica mediante la aplicación de un campo magnético e incluso inducir la transformación martensítica a temperaturas superiores a M_s . Esta propiedad es conocida como efecto de memoria de forma magnética [16].

La existencia de esta propiedad en las FSMA está relacionada con el hecho de que la transformación martensítica hace que aparezca una estructura de dominios magnéticos ligada a la estructura de variantes. La aplicación de un campo magnético en la fase de baja temperatura puede provocar la redistribución de los momentos magnéticos, y por tanto, la redistribución de variantes.

En la Figura 7 se ilustra la dinámica del efecto de memoria magnética.

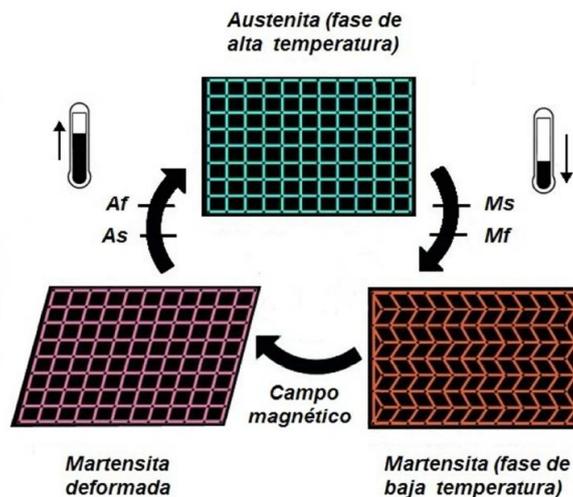


Figura 7: Representación gráfica de la deformación estructural de la martensita debido a la aplicación de un campo magnético externo.

Cuando se aplica un campo magnético externo a un material ferromagnético, la imanación tiende a rotar desde unas determinadas direcciones cristalográficas (direcciones de fácil imanación) hacia la dirección favorable al campo magnético externo aplicado. Si la energía de anisotropía del material es alta, estas imanaciones estarán fuertemente ligadas a las orientaciones cristalográficas de cada variante. Si dicha energía de anisotropía es mayor que la energía de movimiento de las fronteras de variante, la aplicación de un campo magnético creará una diferencia de energía magnética que ejercerá una presión sobre la frontera. Esto producirá el movimiento de fronteras entre variantes, reorientando las mismas, y haciendo que crezcan aquellas que estén orientadas favorablemente al campo magnético externo aplicado. Esta redistribución de dominios cristalinos supone una deformación macroscópica del material. En este caso la deformación no desaparece al dejar de aplicar el campo magnético como ocurría en la superelasticidad al retirar la tensión mecánica, sino que persiste.

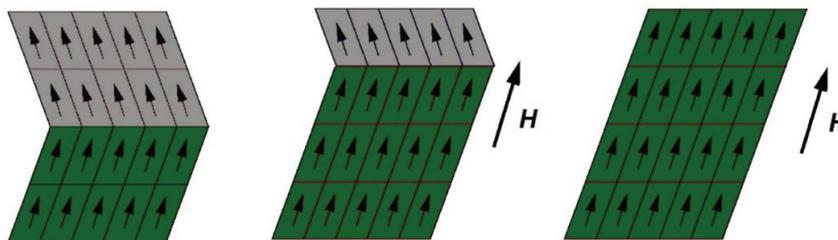


Figura 8: Reorientación de variantes de martensita termoelástica a causa de la aplicación de un campo magnético

La deformación inducida por campo magnético (MFIS) obtenida en las FSMA ha sido muy estudiada en estos últimos años. Inicialmente se desconocía el nivel de deformación que se podía obtener mediante este efecto. Mediante la aplicación de campo magnético, se esperaba llegar a un nivel de deformación en martensitas ferromagnéticas similar al de las deformaciones asociadas al efecto memoria de forma [17], lo cual se pudo conseguir de forma experimental en el año 1996 [16].

La mayor deformación inducida mediante campo magnético conseguida hasta la fecha en una aleaciones FSMA se ha logrado en aleaciones del sistema Ni-Mn-Ga, con deformaciones de hasta el 10%. Al ser las primeras aleaciones que presentaron memoria de forma magnética, y al presentar grandes deformaciones bajo campo magnético, estas aleaciones ya han sido ampliamente estudiadas y suelen ser tomadas como referencia y ejemplo de FSMA.

Efecto magneto-calórico (MCE)

El efecto magneto-calórico (MCE, del inglés, Magneto-Caloric Effect) fue observado por primera vez en 1881 cuando el físico alemán Warburg observó cómo al colocar una pieza de metal cerca de un imán fuerte este se calentaba. El MCE consiste básicamente en el cambio reversible que experimenta un material magnético en la entropía magnética (ΔS_m) o en la temperatura (ΔT_{ad}) al ser sometido respectivamente a una variación isoterma o adiabática de un campo magnético externo. Es una propiedad intrínseca de todos los materiales magnéticos.

Ambos fenómenos se reflejan en un diagrama T-S en la figura, donde se representa la dependencia de la entropía con la temperatura en un sistema magnético que presenta MCE en función del campo magnético aplicado. Se puede ver como a una temperatura T_0 , la presencia de MCE puede provocar en el sistema isoterma de entropía magnética $\Delta S_m = S_1 - S_0$ o un cambio adiabático de temperatura $\Delta T_{ad} = T_1 - T_0$.

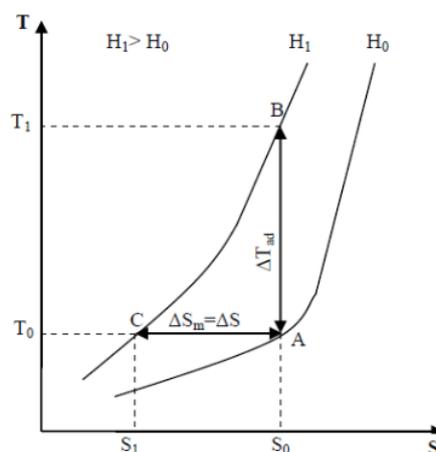


Figura 9: Dependencia térmica de la entropía en función del campo magnético aplicado en un material ferromagnético.

El MCE está totalmente determinado por los valores ΔT_{ad} y ΔS_m , que dependen a su vez de la temperatura inicial T_0 y del campo magnético H aplicado.

La entropía total de un material magnético es un parámetro fundamental a la hora de caracterizar el MCE dado que es una medida de orden en el sistema magnetotérmico. Una entropía baja significará un alto grado de orden, y una entropía alta significará un alto grado de desorden. La aplicación de un campo magnético en un material ferromagnético origina la ordenación magnética de espín de las moléculas. Los spines se orientan en la misma dirección que el campo magnético aplicado y la entropía del sistema disminuye. La temperatura también influye en la entropía total del sistema. Al disminuir la temperatura se consigue un sistema con menor agitación térmica y más ordenado.

La entropía total de un sistema magnético a presión constante, se puede expresar como la suma de la entropía magnética (S_m), la entropía de red (S_r) y la entropía electrónica (S_e):

$$S_T = S_m(H, T) + S_r(T) + S_e(T)$$

La entropía de red y la entropía electrónica son independientes del campo magnético y sólo dependen de la temperatura. Por el contrario, la entropía magnética sí depende del campo magnético, así como de la temperatura. Si se aplica un campo magnético en una muestra de material ferromagnético en condiciones adiabáticas, la entropía total permanecerá constante durante el proceso de magnetización. Al aplicarse un campo magnético, se producirá el ordenamiento de los espines y disminuirá la entropía magnética S_m . Para compensar esta pérdida y mantener la entropía total constante, aumentarán la entropía de red y la electrónica, lo cual provocará un incremento de la temperatura (ΔT_{ad}). Este incremento es función de la intensidad de campo magnético aplicado (H). Cuando se elimina el campo H , los espines magnéticos vuelven a su alineación original, captando energía desde la red. Esto disminuye la entropía de red y electrónica y la muestra recupera la temperatura original. Por otro lado, si se aplica campo magnético sobre la muestra de material ferromagnético de forma isoterma, la entropía total desciende al hacerlo la entropía magnética, ya que la entropía de red y electrónica no varían al no hacerle la temperatura.

En los últimos años se han desarrollado nuevas tecnologías de refrigeración magnética basadas en el MCE que constituyen una alternativa a los sistemas de refrigeración basados en la compresión de gases, los cuales son dañinos para el medio ambiente. Esta tecnología permite reducir los costes de operación y mantenimiento en comparación con los sistemas de compresión de gases. Además se trata de una tecnología verde que no emite gases contaminantes, no emite ruidos al no necesitar compresor de gases, es energéticamente muy eficiente, el diseño de las máquinas es simple y tiene un bajo coste de mantenimiento.

1.2. Aleaciones Ni-Mn-X

En este apartado se van a describir las principales características de las aleaciones Ni-Mn-X. Como ya se ha comentado, en este trabajo se va a estudiar la influencia de los defectos microestructurales en las propiedades magnéticas de una aleación con composición $Ni_{45}Mn_{36}In_{14}Co_5$ (%at).

1.2.1. Aleaciones de Heusler

Las aleaciones de Heusler son aleaciones ferromagnéticas compuestas por elementos magnéticos y no magnéticos. Estas aleaciones presentan una estructura cristalina cúbica tipo $L2_1$ y tienen la peculiaridad de que pueden llegar a presentar carácter ferromagnético aunque ninguno de sus componentes lo sea. Esta característica ha generado un enorme interés por este tipo de aleaciones desde que fueron descubiertas en 1903 por el ingeniero y químico alemán Fritz Heusler [18].

Dentro de estas aleaciones existen algunas que presentan transformación martensítica termoelástica y por tanto efecto memoria de forma. Entre ellas destaca la aleación Ni-Mn-Ga, en la cual el campo magnético puede llegar a inducir deformaciones de hasta el 10%. Por otro lado, las aleaciones Heusler de tipo Ni-Mn-X han sido una de las familias más estudiadas debido a las propiedades que presentan y a las posibilidades que tienen por presentar ferromagnetismo en fase martensítica. Esta característica permite inducir en ellas el efecto memoria de forma mediante la aplicación de un campo magnético.

1.2.2. Sistema Ni-Mn-X

Dentro de las aleaciones Heusler ferromagnéticas, una de las familias más interesantes es la de las aleaciones Ni-Mn-X. En ellas se sabe que el momento magnético se localiza principalmente en los átomos de Mn [19]. Esto hace que el carácter magnético de la aleación dependa de la posición de los átomos de Mn en la red cristalina. Por otro lado la familia de aleaciones Heusler de composición Ni-Mn-X tendrá diferentes propiedades en función de cuál sea el elemento X.

Unas de las más estudiadas han sido las aleaciones Ni-Mn-In, en donde se ha demostrado que la temperatura de transformación martensítica y la temperatura de Curie dependen de la composición y del grado de orden atómico [20, 21]. Entre las aleaciones metamagnéticas recientemente se ha descubierto que las basadas en Ni-Mn-In-Co son las que presentan mayores desplazamientos de las temperaturas de la transformación martensítica, efecto magnetocalórico inverso y una magnetoresistencia gigante. Si se añade Co a la aleación Ni-Mn-In, los átomos de éste se colocan en las posiciones del níquel, lo cual produce un aumento de la magnetización (momento magnético) de la austenita y una disminución de la imanación de la martensita. Esto provoca un aumento tanto de la temperatura de Curie como de la imanación de saturación, teniendo como consecuencias una mejora del efecto magnetocalórico y una mayor deformación por el campo magnético [22].

A modo de ejemplo, en la Figura 10 se muestra la respuesta magnética de dos aleaciones con diferente carácter magnético. Por un lado se muestra el comportamiento de la aleación Ni-Mn-Ga (gráfica a), cuyo momento magnético de la fase martensítica es mayor que el de la fase austenítica. Estas aleaciones sufren una transformación martensítica directa "ferro-ferro", ya que durante el enfriamiento se pasa de una fase austenítica ferromagnética a una fase martensítica más ferromagnética. Esta alta magnetización de la fase martensítica permite inducir deformaciones en el material mediante la aplicación de campos magnéticos externos e incluso inducir la transformación martensítica a través de la redistribución de variantes y dominios magnéticos.

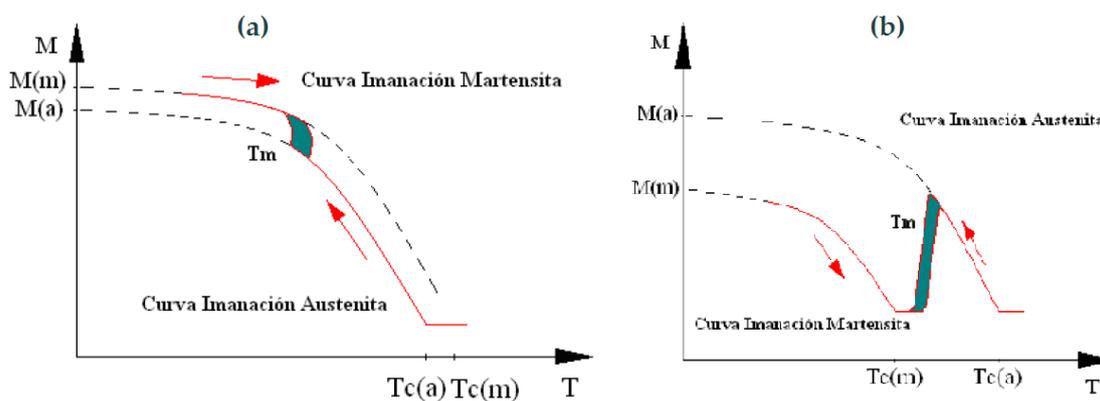


Figura 10: Gráfica explicativa del comportamiento del sistema Ni-Mn-Ga (a) y del sistema Ni-Mn-In (b). La figura (a) muestra transformación desde una fase austenita ferromagnética a una fase martensita ferromagnética mientras que (b) desde una fase austenita ferromagnética a una fase martensita paramagnética.

Por otro lado se muestra el comportamiento de la aleación Ni-Mn-In (gráfica b). Se trata de una aleación metamagnética en donde la transformación martensítica directa se da durante el enfriamiento. Numerosos estudios de las propiedades estructurales y magnéticas de las aleaciones Ni-Mn-In [23, 24, 25] han demostrado que, al contrario que en el sistema Ni-Mn-Ga, los momentos magnéticos de la fase martensítica son menores que los de la fase austenítica

[20]. Esto implica que la transformación martensítica se da entre una fase austenítica ferromagnética y una fase martensítica paramagnética. Debido a esto, mediante la aplicación de un campo magnético externo se puede llegar a disminuir la temperatura de transformación martensítica y llegar a inducir la transformación martensítica inversa.

1.2.3. Influencia de la composición

En la aleación Ni-Mn-In se ha demostrado que la temperatura de transformación aumenta conforme disminuye el porcentaje de indio en la composición [23]. Esta dependencia composicional puede ser establecida en función de la concentración de electrones en la banda de conducción.

En 1999 se estableció de forma empírica la relación entre las temperaturas de transformación y el número de electrones por átomo (e/a) [26]. Para calcular esta relación, hay que tener en cuenta los electrones de las capas externas. El Ni ($3d^84s^2$) contribuye con 10 electrones, el Mn ($3d^54s^2$) contribuye con 7, el In ($4d^{10}5s^25p^1$) contribuye con 13 y el Co ($3d^74s^2$) contribuye con 9. El número de electrones por átomo se calcularán según la expresión siguiente:

$$\frac{e}{a} = \frac{10(Ni_{at\%}) + 7(Mn_{at\%}) + 13(In_{at\%}) + 9(Co_{at\%})}{Ni_{at\%} + Mn_{at\%} + In_{at\%} + Co_{at\%}}$$

La Figura 11 muestra la influencia del número de electrones por átomo (e/a) en las temperaturas M_s y T_c . Puede observarse cómo al aumentar e/a se produce un aumento de M_s , mientras que T_c disminuye de forma moderada. A partir del punto en que los valores de M_s y T_c coinciden la aleación deja de ser ferromagnética.

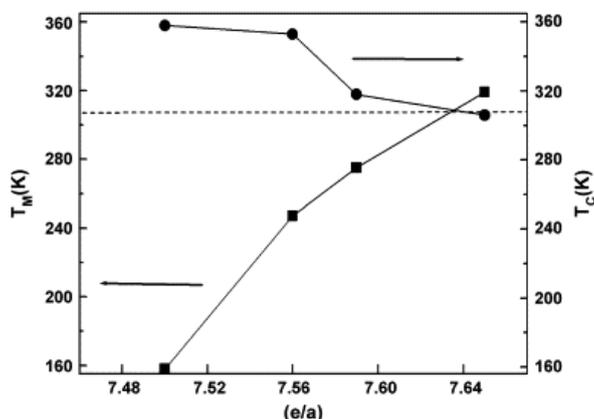


Figura 11: Representación de M_s y T_c en función de los valores de e/a .

1.2.4. Influencia del orden atómico

Por otro lado, se ha demostrado que la variación de las temperaturas de transformación martensítica y de las propiedades magnéticas en las aleaciones Ni-Mn-In son dependientes del orden atómico.

Este tipo de aleaciones presentan dos tipos de estructuras de orden que se muestran en la Figura 12. Por un lado, en la imagen (A), está representada la estructura $L2_1$, siendo esta una estructura FCC. El Ni aparece de color negro ocupando la posición central del cubo mientras que los átomos de Mn e In, representados en color verde y gris respectivamente, se alternan

en los vértices de manera ordenada. Esta es la estructura que se observa a bajas temperaturas. Por otro lado, a altas temperaturas se forma la microestructura B2 mostrada en la imagen (B). En esta estructura los átomos de Ni, representados en color negro, se encuentran en el centro de las celdas y los átomos de Mn e In, de color amarillo, ocupan las subredes de los vértices de forma aleatoria. Esta estructura B2 es más desordenada que la estructura L2₁.

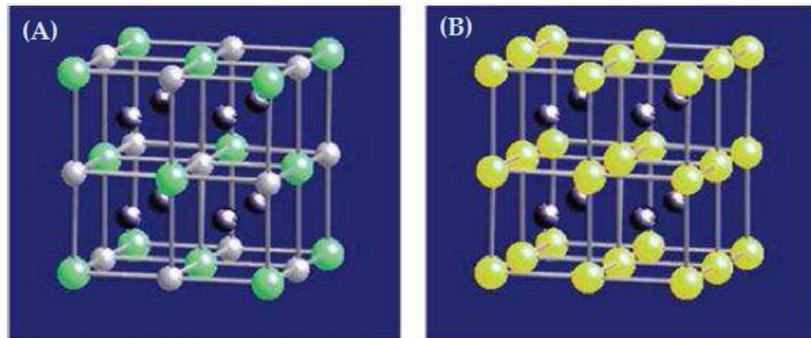


Figura 12: Por un lado (A) se observa la estructura L2₁ (baja temperatura) del sistema Ni-Mn-In y por otro lado (B) la estructura tipo B2 (alta temperatura) del sistema Ni-Mn-In, la cual es más desordenada.

El orden atómico puede ser modificado cambiando la composición de la aleación o bien sometiendo a la misma a tratamientos térmicos. En el caso de la composición, cuando hay un exceso de átomos de un componente, éstos no tienen por qué ocupar el lugar de los átomos del material que se encuentra por defecto. Por ejemplo, cuando hay un exceso de átomos de Mn estos se posicionarán en el lugar del In o bien, como se ha comentado en el apartado 1.2.2, si se introducen átomos de Co estos se colocarán en las posiciones del Ni. En cuanto a los tratamientos térmicos, si enfriamos muy rápidamente la muestra obtendremos un grado de orden menor que si la enfriamos lentamente. Por un lado el enfriamiento lento llevará a la muestra a presentar una estructura L2₁ mientras que tras un enfriamiento rápido la aleación alcanzará una estructura desordenada más próxima a la estructura B2.

En la Figura 13 se representa de forma esquemática la evolución del grado de orden L2₁ en función de la temperatura, tanto para una muestra recién templada AQ ("*as quenched*") como para una muestra recocida y enfriada lentamente. Observando la figura se puede ver que a temperatura ambiente RT ("*room temperature*") el orden de la muestra AQ es menor que el orden de la muestra enfriada lentamente. Además se muestran dos temperaturas relevantes, por un lado la temperatura que separa las estructuras B2 y L2₁ (700 °C aprox.) y la temperatura de máximo orden atómico L2₁ alcanzable (300 °C aprox.) [27, 30].

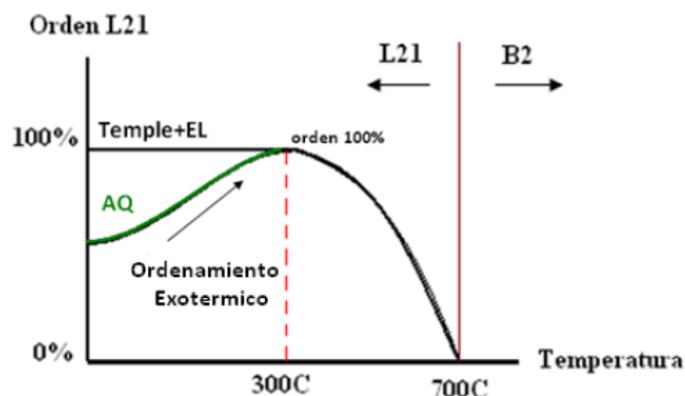


Figura 13: Representación del orden atómico según la temperatura y el tratamiento térmico.

Como podemos observar en la Figura 13, la aleación Ni-Mn-In presenta una estructura atómica tipo B2 a alta temperatura (por encima de 700 °C). Al enfriar lentamente desde alta temperatura, se produce una transición de orden atómico B2-L2₁, que es reversible. El orden atómico L2₁ aumenta al disminuir la temperatura, hasta que se alcanza el máximo orden permitido por la estequiometría, a unos 300 °C. Por contra, si en lugar de enfriar lentamente la muestra se temple, se retiene a temperatura ambiente un grado de orden atómico menor en la muestra (situación metaestable). Si esa muestra templada se calienta a temperaturas a las cuales se empieza a producir difusión atómica, se produce un proceso de ordenamiento exotérmico hasta alcanzar el máximo orden permitido por la estequiometría.

Varios estudios basados en la variación del orden atómico mediante tratamientos térmicos han demostrado su influencia en las propiedades estructurales y magnéticas. Por ejemplo, en el sistema Ni-Mn-In, la temperatura de transformación martensítica disminuye al aumentar el grado de orden atómico de la estructura L2₁, mientras que la temperatura de Curie aumenta [31,32]. Además, se ha relacionado el orden atómico de la estructura L2₁ con la ubicación de los átomos de manganeso en la red cristalina. Cuando los átomos de Mn se sitúan en su correspondiente subred (aumento del grado de orden atómico L2₁) se ve afectada la imanación de la muestra, ya que los átomos de Mn se acoplan ferromagnéticamente incrementando el momento magnético [31]. En caso contrario, cuando los átomos de Mn se encuentran en la subred del In (disminuye el orden atómico L2₁) los átomos de Mn se acoplan antiferromagnéticamente disminuyendo el momento magnético y la temperatura de Curie.

Las temperaturas de transformación pueden ser por tanto convenientemente modificadas mediante tratamientos térmicos, pudiéndose llegar a incrementos del orden de 100 K en las temperaturas de transformación martensítica y de 30 K en la temperatura de Curie.

1.2.5. Influencia de la microestructura

La influencia de los defectos en la microestructura (cristalografía, orden atómico, defectos internos, etc.) no ha sido tan ampliamente estudiada como la influencia de la composición y del tamaño de grano.

Aleaciones de Heusler de la familia Ni-Mn-Sn han sido analizadas, llegándose a ver que la estructura y las propiedades magnéticas de una aleación son muy sensibles ante cualquier distorsión microestructural [33]. Estos estudios destacan que, aunque la molienda de una aleación no produzca un desorden atómico en la misma, las fronteras de antifase ligadas a las dislocaciones introducidas favorecerán el comportamiento antiferro del Mn, lo cual producirá un descenso en la imanación. Por otro lado, el rango donde ocurre la transformación martensítica se verá considerablemente afectado por los esfuerzos mecánicos aplicados a la aleación.

La aleación con memoria de forma Ni-Mn-In ha llegado a ser analizada tras ser sometida a elevadas deformaciones mecánicas inducidas mediante un molino de bolas. La estructura alcanzada mediante la introducción de defectos era en estos casos amorfa, cristalizando posteriormente a una estructura desordenada B2, pudiéndose alcanzar una fase austenítica ordenada L2₁ que mostraba transformación martensítica mediante tratamientos térmicos de recocido [34]. Se concluyó que una de las consecuencias del proceso de recuperación de la muestra era una variación del orden magnético vinculado a la variación del orden atómico.

Para esta misma familia de aleaciones, otros estudios han llegado a validar que la introducción de defectos hace que la aleación alcance una estructura amorfa y sufra una degradación de su magnetismo [35]. Además, se ha visto como al calentar la aleación la transformación martensítica no llega a ocurrir, teniendo lugar previamente un proceso de recristalización de la muestra.

Mediante la realización del presente trabajo se tratará de ampliar los resultados arrojados por dichos estudios tratando de ver cómo afecta la introducción de defectos en una aleación Ni-Mn-In-Co así como arrojar conclusiones de como la molienda afecta a las propiedades magnéticas y a la transformación martensítica de la aleación.

1.3. Objetivos

Este proyecto se va a centrar en el estudio de las aleaciones metamagnéticas Ni-Mn-In-Co y en particular en la influencia de los defectos microestructurales inducidos mecánicamente en sus propiedades magnetoestructurales. Se trata de un estudio novedoso ya que la influencia de los defectos no ha sido tan ampliamente estudiada como la influencia del orden atómico y de la composición.

El objetivo principal de este trabajo es analizar el efecto de defectos microestructurales en una aleación metamagnética Ni-Mn-In-Co que presente transformación martensítica en torno a la temperatura ambiente y un efecto magnetocalórico inverso grande, con el fin de estudiar su influencia microestructural y el efecto sobre las propiedades magnéticas y la transformación martensítica.

Los objetivos particulares del proyecto son los siguientes:

- Elaborar la aleación Ni-Mn-In-Co objeto de estudio a partir de elementos puros, ya que este tipo de aleaciones no se encuentran comercialmente.
- Caracterizar la muestra y verificar que la misma es apta para el estudio que se pretende realizar.
- Obtener las muestras molidas con defectos inducidos.
- Realizar un estudio termo-magnético para determinar la influencia de los defectos en las propiedades termoestructurales y en las propiedades magnéticas de las aleaciones elaboradas.

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Para lograr los objetivos planteados se han empleado las técnicas y equipos descritos en este apartado. Distinguiremos entre equipos empleados para elaborar y preparar la aleación y los empleados para realizar la caracterización de la muestra y de las moliendas.

2.1. Equipos empleados para la elaboración

2.1.1. Sierras

Las sierras se han empleado para cortar los elementos que constituirían la aleación (níquel, manganeso, indio y cobalto) y conseguir los pesos deseados de los mismos. La sierra empleada que se disponía en el laboratorio fue una Buehler Isomet Low speed Saw; una sierra de corte lento (hasta 10 r.p.m.) con una anchura de corte mínima que permite conseguir cortes muy finos con muy poca pérdida de material. Utiliza agua como refrigerante.

Para realizar los cortes de manera correcta, se debe empezar a cortar a bajas revoluciones y con poco peso, hasta que se forme una muesca en el elemento a cortar. A partir de entonces se puede ir añadiendo peso y aumentando la velocidad de giro de la sierra. Cuando está a punto de finalizar el corte, conviene retirar peso y disminuir el número de revoluciones para evitar una rotura prematura de la muestra. En la Figura 14 se puede apreciar una fotografía de la sierra.

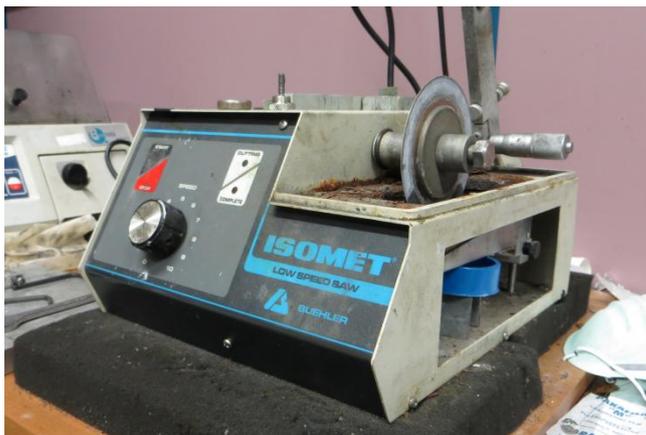


Figura 14: Sierra

2.1.2. Horno de arco eléctrico

El horno de arco eléctrico se ha usado para lograr la fusión de los elementos y conformar la aleación. Se trata de un dispositivo que por medio de un arco eléctrico, que se produce al poner en contacto el ánodo con el cátodo y separarlos, consigue una alta temperatura (del orden de 3000 K).

El horno de arco empleado es de marca Edmund Bühler MAM-1 y consta de un crisol, donde se elabora la aleación, que está perfectamente firme y aislada herméticamente con un cristal que permite observar el interior. En la Figura 15 se observa una fotografía del horno de arco disponible en el laboratorio.

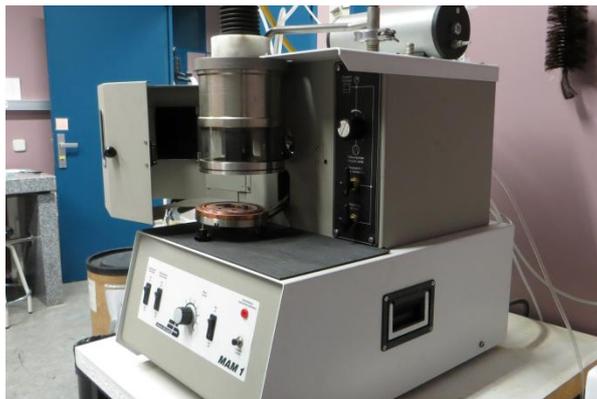


Figura 15: Horno de arco eléctrico

Antes de comenzar el proceso de fusión, es necesario crear en el interior del horno una atmósfera inerte, para evitar problemas de oxidación y pérdida de alguno de los metales por evaporación. Para ello, se emplea una bomba de vacío rotatoria que viene incorporada en el propio horno, y a continuación se introduce Argón (gas inerte) a presión de 1.5 bar. Se repite este proceso tres veces con objeto de purgar el aire y conseguir una atmósfera adecuada.

El arco eléctrico se consigue haciendo contacto entre el cátodo (controlado manualmente mediante un joystick) y el ánodo (situado fijo en el crisol). Una vez formado el arco, se dirige el haz de electrones para hacerlo incidir sobre los metales hasta conseguir su fusión. Una vez terminada la fusión, se apaga el horno y se deja enfriar la pieza en su interior en atmósfera inerte. Una vez esté fría la pieza, se hace vacío en el interior del crisol para eliminar el Argón, y se introduce aire a presión atmosférica para abrir el horno sin problemas.

Como no es posible elaborar una pastilla homogénea en una sola fundida, es conveniente realizar la fusión en varias etapas. Por tanto, tras realizar una fundición de los elementos es conveniente extraer la muestra fundida, lijarla para dejarla libre de óxidos, y volverla a introducir en el horno para un posterior refundido. El proceso se debe repetir hasta que la fusión sea todo lo homogénea posible y la aleación haya tomado forma de pastilla.

2.1.3. Horno vertical

El horno vertical se ha empleado para someter a la aleación a diferentes tratamientos térmicos, principalmente de homogeneización (recocido a alta temperatura) y de templado.

El tratamiento de homogeneizado consiste en someter a una muestra a altas temperaturas durante largos periodos de tiempo y posteriormente a un enfriamiento lento y progresivo hasta temperatura ambiente. Por otro lado, el templado consiste en un enfriamiento rápido desde la temperatura de recocido, típicamente en agua con hielo a 273 K, congelando así la estructura y el orden atómico presente a la temperatura de recocido. En este trabajo será el tratamiento térmico más importante ya que definirá la estructura de la muestra elaborada.

El horno vertical del laboratorio consta de un tubo de cuarzo dispuesto verticalmente, en el cual se introducen las muestras a tratar enrolladas en alambre de hilo Kanthal. Este tipo de alambres pertenecen a la familia de aleaciones Fe-Cr-Al, las cuales tienen una gran resistencia a alta temperatura que los hace ser muy usadas en este tipo de aplicaciones. En la parte inferior del horno hay un arrollamiento eléctrico que se calienta al pasar una corriente eléctrica a través de él y se encarga de calentar la muestra.

En la Figura 16 se aprecia una fotografía del horno vertical.



Figura 16: Horno vertical

Para comenzar a trabajar en el horno es necesario cerrarlo herméticamente y llevar a cabo un ciclo de vacío empleando argón de manera similar al horno de arco. El vacío se realiza en varias etapas con el fin de crear la atmosfera adecuada y poder tratar la muestra sin que la misma se oxide. Se comienza haciendo vacío hasta una presión de 3×10^{-2} mbar para posteriormente introducir argón a una presión de 21mbar y crear una atmósfera inerte. Este proceso se repite varias veces hasta que el horno queda con una atmosfera de argón a 2,1 mbar. El dispositivo cuenta con un sistema controlador de temperatura basado en dos termopares. Uno de ellos está situado a la altura de la muestra en el interior del horno y proporciona el valor de temperatura de la muestra en cada momento mientras que el otro se encuentra en el arrollamiento eléctrico, conectado al controlador de temperatura.

2.1.4. Mortero de ágata

Se empleó un mortero de ágata para moler la aleación elaborada y de esta forma inducir defectos en las mismas. El ágata es una variedad del cuarzo utilizada para la fabricación de morteros de laboratorio. Estos instrumentos son ideales para la preparación de muestras de alta pureza mediante la trituration y mezcla de sustancias semi-duras y duras gracias a las características del mineral empleado en su fabricación (elevada dureza, densidad y resistencia ante agentes químicos). Los morteros de ágata presentan forma octogonal y un interior pulido sin defectos. La superficie exterior está además lijada uniformemente. En la Figura 17 se aprecia el mortero de ágata empleado en el laboratorio.



Figura 17: Mortero de ágata

2.2. Equipos empleados para la caracterización

2.2.1. Microscopio óptico

Se empleó el microscopio óptico para analizar la composición de la muestra elaborada así como para estimar el tamaño de grano de las muestras molidas. El microscopio óptico que se ha empleado para observar la superficie de la muestra ha sido el Microscopio Óptico OLYMPUS BX15X de luz polarizada. El dispositivo consta de tres mandos para regular la intensidad de la luz proyectada, una manilla giratoria que controla el enfocado, cuatro lentes con distintos aumentos (x50, x100, x200, x500) y un porta-muestras regulable en los tres ejes (x, y, z). A su vez el microscopio se encuentra conectado al software Linksys32 que permite visualizar la imagen captada a través del microscopio, tomar fotografías e incluso crear videos.

El microscopio óptico empleado permite observar la superficie de la muestra tanto a temperatura constante como variando la temperatura de la muestra. Para ello el microscopio incorpora un equipo complementario que permite variar la temperatura de la muestra a la vez que se mantiene la misma en el campo de visión de las lentes. Se trata de un equipo compuesto por una cámara LINKAM THMS600 que permite encerrar la muestra herméticamente y colocarla bajo el microscopio de forma que pueda ser observada a través de un cristal. Esta cámara está conectada a dos controladores de temperatura, CI94 y LNP, y a un "Dewar" con nitrógeno líquido, que conforman el sistema encargado de variar la temperatura del interior de la cámara. El nitrógeno líquido sirve como refrigerante y es capaz de enfriar la muestra hasta 103 K. Para el calentamiento se dispone de una entrada eléctrica a la cámara que puede llegar a calentarla hasta 873 K por efecto Joule. Además de la temperatura, también se puede controlar la velocidad con la que ésta varía todo ello mediante el software Linksys32.

En la Figura 18 se muestra una fotografía del microscopio óptico y del equipo controlador de temperatura disponible en el laboratorio.



Figura 18: Microscopio óptico

2.2.2. Microscopio electrónico de barrido

En el presente trabajo se empleó un microscopio electrónico de barrido para analizar tanto la composición de la aleación elaborada como su microestructura. Permite al mismo tiempo obtener imágenes con mayor aumento y profundidad de campo y analizar la composición de la misma.

El microscopio empleado es el JSM-5610LV y se encuentra en el Servicio de Apoyo a la Investigación (S.A.I) en el edificio El Sario de la Universidad Pública de Navarra. Dicho dispositivo, además de obtener imágenes, cuenta con una sonda EDX que permite estimar el porcentaje atómico de cada componente en la aleación. En la Figura 19 puede verse una imagen del microscopio electrónico de barrido empleado.



Figura 19: Microscopio electrónico de barrido JSM-5610LV.

El microscopio electrónico de barrido tiene un funcionamiento basado en la incidencia sobre la superficie de la muestra de un haz de electrones acelerados que viajan a través del cañón del microscopio y barren la superficie a analizar. El hecho de que los electrones sean el medio para analizar las muestras hace que las mismas tengan que ser conductoras para poder ser examinadas. Un detector capta la cantidad de electrones emitidos por la muestra, y forma imágenes con las variaciones de contraste. Las imágenes se forman mediante barridos con los electrones acelerados que viajan a través del cañón del microscopio. Un detector mide la cantidad de electrones emitidos por la muestra y mediante las variaciones de contraste forma las imágenes. El detector más habitual es el de electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido, aunque también se pueden obtener imágenes a partir de electrones retrodifundidos.

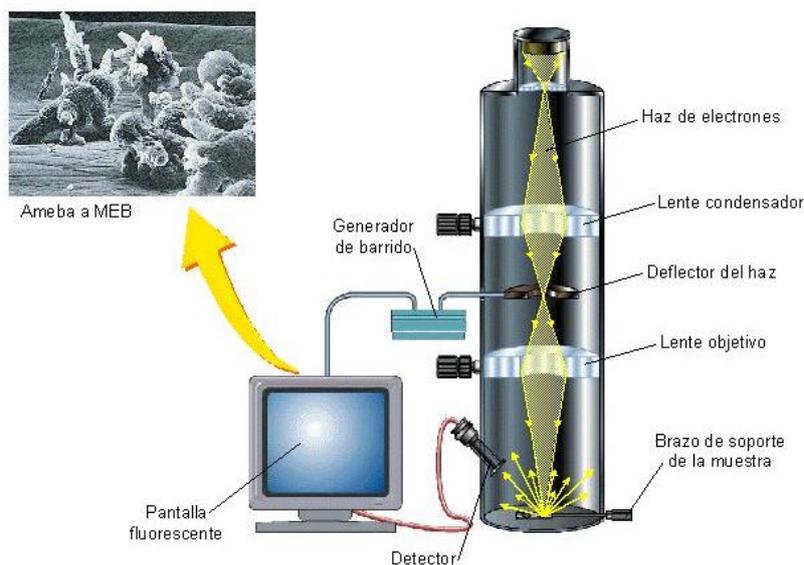


Figura 20: Principio de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.

2.2.3. Difractómetro de rayos X

Se ha empleado la técnica de difracción de rayos X para analizar la estructura cristalina de la muestra elaborada. El equipo empleado en este trabajo ha sido el Difraktometer D5000 de Siemens. Dicho equipo nos permite conocer la estructura atómica de la muestra a partir del análisis de las direcciones de difracción de un haz de rayos X focalizados contra la muestra.

El equipo consta de un generador de radiación (produce rayos X y los dirige contra la muestra) y un detector de radiación (recibe los rayos reflejados por la muestra). Este último no está fijo, sino que va rotando a lo largo de una circunferencia. La muestra a analizar se coloca en un soporte llamado goniómetro que es capaz de girar. Los resultados del análisis de difracción vendrán en forma de gráficas llamadas difractogramas. Los difractogramas proporcionan una gran cantidad de información de la muestra; la posición de los picos de difracción y su intensidad está relacionada con la estructura cristalográfica de la aleación (geometría de la red cristalina, ocupación atómica, etc.) mientras que la anchura de los picos viene determinada por diversos factores microestructurales (tamaño de grano, tensiones del material, etc.). En la Figura 21 se muestra una foto del equipo empleado.



Figura 21: Imagen del difractómetro D5000 (Siemens).

El funcionamiento del difractómetro se basa en la ley de Bragg enunciada a continuación.

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes, d es la distancia entre los planos atómicos (hkl) y θ es el ángulo entre los planos atómicos y el rayo incidente.

Dicha ley se ilustra en la Figura 22, donde se ha representado el rayo incidente y el refractado de dos planos atómicos consecutivos. El rayo inferior recorre una distancia mayor que el superior, concretamente la diferencia es de $2d \sin \theta$.

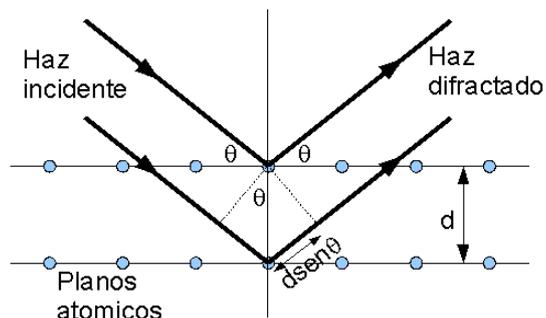


Figura 22: Ley de Bragg.

Para que se produzca difracción, la diferencia entre ambos recorridos debe de ser igual a la longitud de onda o a un múltiplo de la misma, de esta forma las ondas de ambos planos coinciden. Si la diferencia es distinta a la longitud de onda o a uno de sus múltiplos, se producirá un desfase de las ondas y no habrá difracción. Cuando los rayos reflejados por la muestra estén en fase, la interferencia dará lugar a un pico de intensidad visible en el difractograma obtenido. Por el contrario, cuando no lo estén, no se producirá ningún pico.

2.2.4. Calorímetro diferencial de barrido (DSC)

El calorímetro diferencial de barrido (DSC) se ha empleado para estudiar el comportamiento termodinámico de las muestras elaboradas en el presente trabajo. Esta técnica de análisis se basa en la medición de la diferencia de potencia calorífica que hay que aportar a una muestra y a una referencia para que ambas mantengan la misma rampa de calentamiento/enfriamiento a velocidad constante.

El DSC empleado es el modelo TAQ100, que consta de dos termopares muy sensibles, con un portamuestras de idéntica masa cada uno. Para realizar mediciones, uno de los portamuestras se deja vacío y en el otro se coloca la muestra a analizar. El DSC suministra calor a ambos porta-muestras y hace una comparativa entre los dos termopares para que la temperatura varíe de forma constante en ambos.

Estas medidas comparativas se realizan en procesos de subida y bajada de temperatura, en nuestro caso a una velocidad de 10 K/min. El calorímetro utiliza nitrógeno como gas inerte para evitar la oxidación de la muestra durante el proceso, el cual se dispone dentro de la cámara a 0.8 bar. El software empleado para manejar el DSC se llama "Q Series", y sus resultados se representan en otro programa llamado "Universal Analysis". En la Figura 23 se puede ver una imagen del DSC.



Figura 23: Calorímetro diferencial de barrido TAQ 100.

Los resultados de las medidas realizadas en el DSC, representados en Universal Analysis, son los llamados termogramas. En ellos se representa la diferencia de potencia calorífica aportada al porta-muestras vacío y al que contiene la muestra. Si la muestra no sufre ningún tipo de transformación, la diferencia de potencia calorífica será constante y se representará mediante una recta. No obstante, si la muestra experimenta una transformación de primer orden, será necesario suministrar al termopar que contiene la muestra una potencia diferente de la referencia para que la variación de temperatura de ambos termopares sea constante, ya que hay que tener en cuenta la potencia necesaria para incrementar la temperatura y la necesaria para la transformación (calor latente). Si el proceso es exotérmico el flujo de calor demandado por la muestra será menor que en vacío, mientras que si el proceso es endotérmico el flujo requerido será mayor en la muestra que en vacío.

Mediante la variación de potencia calorífica entre los dos termopares, reflejada en los termogramas, se pueden detectar las transformaciones que experimenta el material, caracterizar las temperaturas a las que ocurren y las variaciones de entalpía y entropía asociadas. La transformación martensítica es una transformación de primer orden, por lo que se representa en el termograma en forma de pico. También son detectables mediante el DSC transiciones de segundo orden, como la transición magnética, en la que se pasa de un estado paramagnético a un estado ferromagnético, y viceversa.

En la Figura 24 se muestra un termograma típico que refleja los parámetros obtenibles de una muestra mediante un análisis de calorimetría diferencial de barrido. Los puntos identificados son la temperatura austenite start (As), austenite finish (Af), martensite start (Ms), martensite finish (Mf), temperatura del pico de transformación martensítica directa (Mp), temperatura del pico de transformación martensítica inversa (Ap), entalpías específicas de los picos de transformación (ΔH), histéresis térmica entre los picos de transformación (Ap-Mp) y temperatura de Curie (Tc).

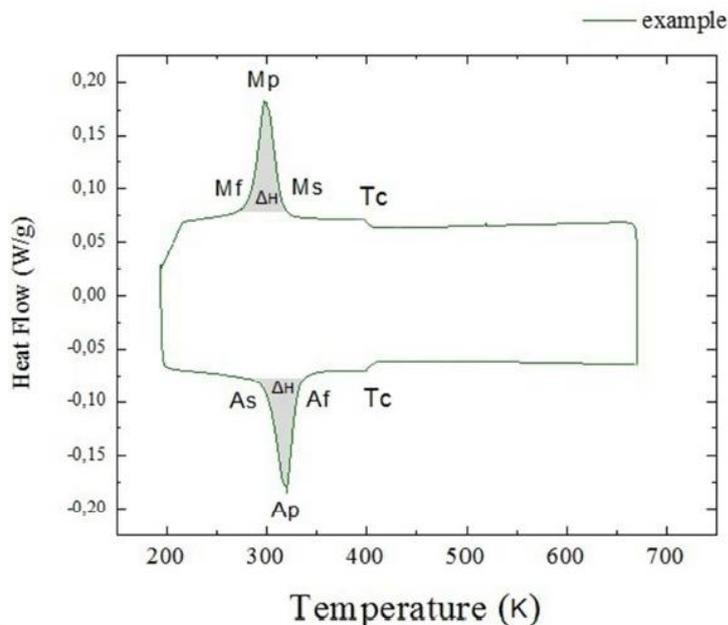


Figura 24: Termograma tipo obtenido mediante análisis DSC.

2.2.5. Magnetómetro SQUID

Se ha empleado un magnetómetro SQUID ("Superconducting Quantum Interference Device") para realizar la caracterización magnética de la aleación elaborada. Este es un sofisticado instrumento analítico configurado específicamente para el estudio de la magnetización de pequeñas muestras experimentales sobre un amplio rango de temperaturas y campos magnéticos (variables entre 7T y -7T). En el presente trabajo, los estudios realizados sirvieron para corroborar los datos obtenidos mediante el DSC, para determinar el desplazamiento de la temperatura de transformación bajo campo magnético aplicado y para analizar la influencia de los defectos introducidos por la molienda en las propiedades magnéticas (principalmente en la imanación de saturación).

La saturación magnética es un efecto que se observa en algunos materiales magnéticos y se caracteriza como el estado alcanzado cuando cualquier incremento posterior en un campo magnético externo no provoca un aumento en la magnetización del material. En los materiales ferromagnéticos que muestran saturación magnética, todos sus dominios se encuentran alineados, por lo que cualquier incremento posterior en el campo aplicado no puede causar una mayor alineación.

Dada la complejidad de la utilización del magnetómetro las medidas fueron realizadas por personal especializado del laboratorio.



Figura 25: Magnetómetro SQUID.

3. RESULTADOS

3.1. Elaboración y caracterización de la aleación "bulk"

3.1.1. Elaboración de la aleación

La elaboración de estas aleaciones fue el primer objetivo del trabajo, ya que difícilmente se encuentra en el mercado este tipo de aleaciones.

Con el fin de estudiar cómo influyen los defectos microestructurales en las propiedades magnetoestructurales en las aleaciones Ni-Mn-In-Co se elaboró una aleación con la siguiente composición en porcentaje atómico: Ni (45%), Mn (36%), In (14%), Co (5%). Esta composición se eligió debido a que presenta transformación martensítica en torno a temperatura ambiente y un gran efecto magneto-calórico.

Se tenía que elaborar en función de los gramos de cada metal, por lo que se necesitó definir la relación de pesos a partir del porcentaje atómico de cada elemento y su correspondiente masa molecular (Ni=58.69 g/mol; Mn=54.94 g/mol; In=114.82 g/mol; Co=58.93 g/mol). La relación de pesos objetivo para cada elemento se muestra en la Tabla 1.

Elemento	Relación de pesos (g)
Ni	$0.45 \times 58.69 = 26.41$
Mn	$0.36 \times 54.94 = 19.69$
In	$0.14 \times 114.82 = 16.07$
Co	$0.05 \times 58.93 = 2.45$

Tabla 1: Relación de pesos de los elementos de la aleación.

Obtenida la relación de pesos, se tomaron las cantidades necesarias de cada elemento. Se tomó como referencia el níquel, que es el más complicado de cortar. Las cantidades de manganeso, indio y cobalto fueron función del peso de níquel. No se pretendía obtener una muestra muy grande, por lo que se cortó una porción de níquel de entre 5 y 6 gramos. A partir de este dato se calcularon las masas de los demás elementos mediante la relación de pesos, y se obtuvieron las masas teóricas. Se cortaron el manganeso, el indio y el cobalto y se pesaron hasta conseguir un peso aproximado al teórico. Los pesos obtenidos de muestran en la Tabla 2.

Elemento	Masas teóricas (g)	Masas reales (g)
Ni	5.956	5.956
Mn	4.547	4.527
In	3.444	3.430
Co	0.664	0.662

Tabla 2: Comparativa de masas teóricas frente a masas reales pesadas.

Con la masa de cada elemento próxima a la teórica pesada, se procedió a la fusión de los mismos en el horno de arco eléctrico. El proceso de fusión para la elaboración de la aleación fue un proceso progresivo, en el sentido en que no se consiguió la aleación en una sola fusión sino que se necesitó repetir el proceso varias veces hasta que la muestra adquirió forma de pastilla.

Con objeto de aumentar la homogeneidad composicional de la aleación, ésta se sometió a un tratamiento de homogenizado en el horno vertical a 1073 K durante 24 horas y a un posterior

recocido a 1173 K de 30 minutos. Tras el recocido, se templó la muestra en agua a 273 K para, según lo explicado en el apartado 1.2.4, retener desorden atómico y así obtener mayores temperaturas de transformación martensítica.

Durante el temple surgió un problema al quedarse la muestra enganchada dentro del horno vertical, quedando más tiempo expuesta al oxígeno. Este percance provocó una oxidación de la superficie, la cual quedó ennegrecida y tuvo que ser lijada.

De esta nueva aleación ya templada se cortó una pequeña porción de 31,69 mg que presentaba una de sus caras plana, para realizar un análisis calorimétrico en DSC y comprobar si presentaba transformación martensítica. Se realizó un análisis entre 200 K y 400 K. El termograma obtenido se muestra en la Figura 26.

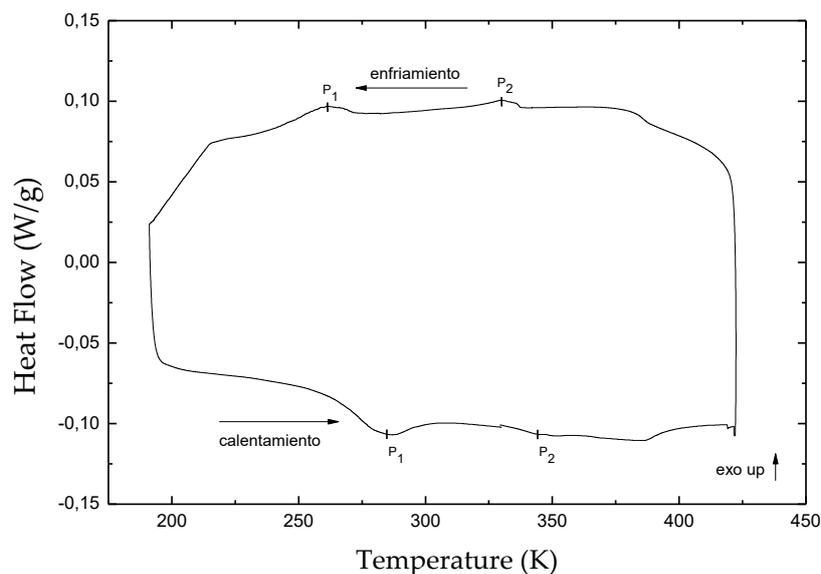


Figura 26: Termograma de la aleación recién templada. No se aprecia homogeneidad.

Como se puede apreciar en la figura, durante el calentamiento aparecen dos picos poco pronunciados (P1 y P2), en torno a 280 K y 340 K. Al enfriar la muestra de nuevo aparecen dos picos similares, apreciándose histéresis respecto al calentamiento. El hecho de que exista histéresis nos indica que en la muestra se ha producido una transformación de primer orden (cabe suponer que la transformación martensítica). Dado que la temperatura de transformación martensítica depende de la composición de la muestra, el hecho de que haya dos picos de transformación sería achacable a la dispersión composicional de la muestra elaborada. Por lo tanto, es necesario homogeneizar más la muestra obtenida para que sea válida.

Con el fin de obtener una muestra homogénea se decide refundir la muestra en el horno de arco eléctrico por dos veces. Tras el refundido y el lijado de la muestra, se le vuelve a aplicar un tratamiento de homogenización en el horno vertical durante dos horas a 1223 K, templando finalmente la muestra a 273 K.

Una vez llevada a cabo esta segunda homogenización se corta un trozo de 52,9 g con el fin de analizarlo en DSC y comprobar si la aleación obtenida es válida para su estudio. El termograma obtenido se muestra en la Figura 27.

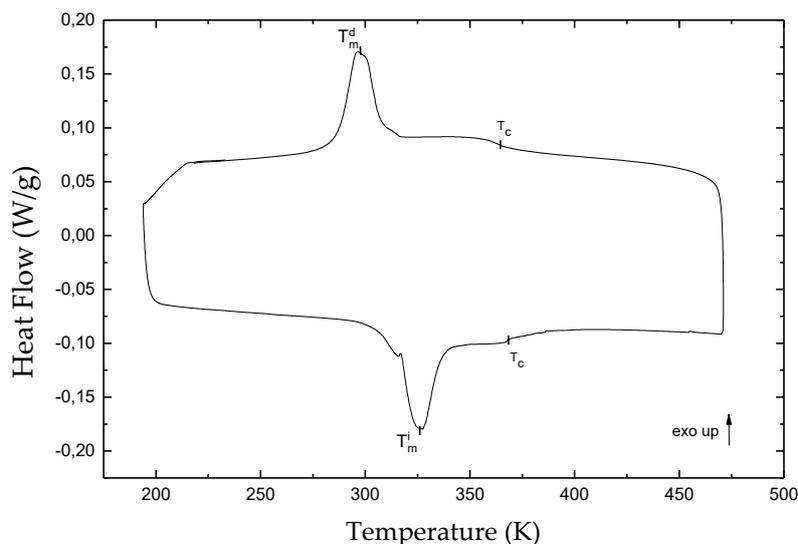


Figura 27: Termograma de la aleación bulk tras ser sometida a un nuevo proceso de homogenización.

En el termograma se observa que durante el de calentamiento se produce un pico a una temperatura de 326 K. Al enfriar aparece otro pico de anchura similar a una temperatura de 295 K que presenta histéresis con respecto al pico del calentamiento. Se trata por tanto de una transformación de primer orden que achacaremos a la transformación martensítica. El hecho de que los picos sean bastante estrechos y pronunciados, abarcando en torno a 20 K, sugiere que la aleación tiene un alto grado de homogeneidad.

Asimismo destaca que, tal y como se pretendía, la transformación se produce en torno a la temperatura ambiente, lo cual, dada la fuerte dependencia de la temperatura de transformación con la composición, sugiere que la composición real debe de estar próxima a la nominal.

Podemos identificar por tanto las temperaturas de transformación martensítica directa (pico superior) e inversa (pico inferior). Por otro lado, en torno a 371 K, se puede observar una reflexión en la línea de base que no presenta histéresis con respecto al ciclo de enfriamiento, lo que indica una transición de segundo orden. En principio, y según lo observado en aleaciones similares, cabe atribuirla a la transición magnética para-ferro que tiene lugar a la temperatura de Curie (T_c) de la fase austenítica.

Una vez identificadas las transformaciones magnetoestructurales empleamos el termograma para obtener los parámetros relevantes de la aleación, los cuales se indican en la Tabla 3. El área bajo las curvas de ambos picos nos permitirá obtener valor de la entalpía asociada a la transformación martensítica directa e inversa. Conocida la entalpía se puede obtener la variación de entropía mediante la relación $\Delta S = \Delta H / T_M$. Gracias a esta proporción, podemos afirmar que ambas variaciones seguirán una evolución semejante.

T_{m_i} (K)	T_{m_d} (K)	T_c (K)	Histéresis (K)	ΔH_i (J/g)	ΔH_d (J/g)	ΔS_d (J/kg*K)	ΔS_i (J/kg*K)
326	295	371	30	8,6	7,7	26	26,4

Tabla 3: Datos calorimétricos de la muestra homogénea elaborada.

3.1.2. Caracterización microestructural

La microestructura y la composición de la aleación elaborada se han analizado mediante microanálisis composicional empleando la sonda EDX del microscopio electrónico de barrido (MEB) y microscopía óptica. Empleando estas técnicas tratamos de verificar la homogeneidad de la muestra así como que estamos ante una transformación martensítica.

Análisis microscopía electrónica de barrido (MEB)

Partiendo de la aleación bulk elaborada, se cortó una parte de la misma y se analizó su composición en el microscopio electrónico de barrido. Se analizaron 10 zonas a lo largo de la sección transversal del lingote cortado, cuyos resultados se indican en la Tabla 4.

Elemento	Concentración (at%)
Ni	44,6 ± 0,7
Mn	35,9 ± 0,6
In	14,4 ± 0,4
Co	5,1 ± 0,6

Tabla 4: Concentración de cada elemento que forma la muestra patrón obtenidos mediante el MEB.

Los resultados obtenidos del análisis de la composición real mediante el MEB presentan una baja dispersión, lo que indica un alto grado de homogeneidad composicional.

Comparando los datos reales obtenidos a través del MEB con la composición nominal que se pretendía obtener ($\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}\text{Co}_5$) se aprecia algo de diferencia achacable a la pérdida de material durante la elaboración de la muestra. El proceso de fundición en el horno de arco eléctrico suele provocar pérdida de material, lo cual afecta a la composición final de la aleación y el lijado al que se sometía la muestra tras las sucesivas fundiciones hizo que se desprendiera en gran medida el óxido del manganeso, reduciendo en parte la cantidad de este elemento.

Además de obtener los resultados de la composición de la aleación, se tomaron imágenes de la muestra con el MEB para analizar en primera instancia la microestructura (existencia de precipitados, poros, grietas, inhomogeneidades, etc.). En la Figura 28 se puede ver una imagen tomada de la superficie de la aleación. Estamos ante una aleación de una sola fase donde a nivel microscópico se aprecian algunas grietas e inclusiones puntuales.

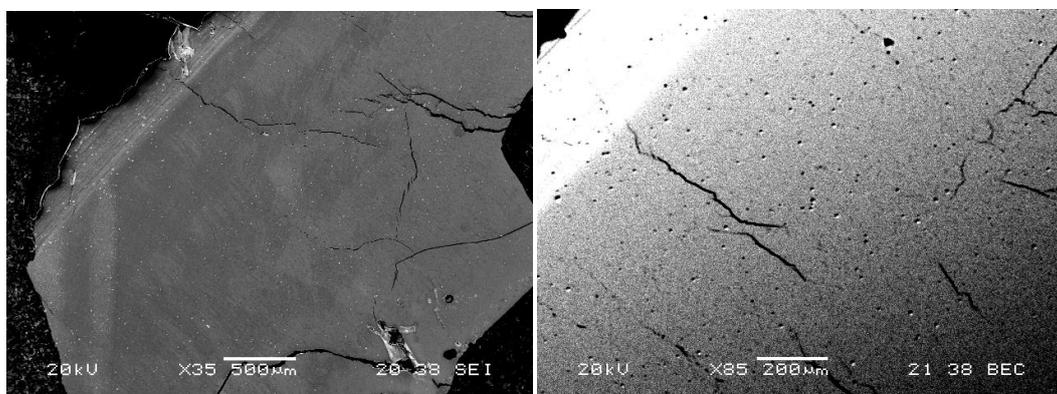


Figura 28: Imágenes de la aleación elaborada obtenidas mediante microscopio electrónico de barrido. Se puede apreciar la presencia de grietas y poros resultantes del lijado de la muestra posterior a su obtención.

En la Figura 29 siguiente se pueden ver en detalle la existencia de varias inclusiones puntuales y el detalle de una de ellas.

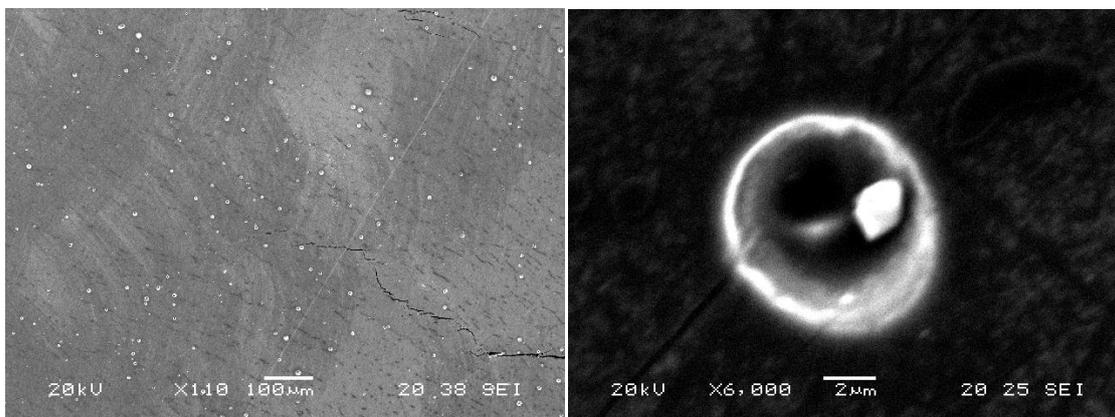


Figura 29: Imágenes obtenidas por MEB en donde se aprecia la presencia de inclusiones en la aleación.

Se realizó un análisis composicional de varias inclusiones con el fin de comprobar si había una desviación considerable con respecto a la composición teórica. Los resultados fueron positivos ya que la mayoría de las inclusiones no presentaron variación alguna, tratándose en la mayoría de los casos poros. A continuación, en la Tabla 5, se muestran los datos para una de las inclusiones detectadas cuya composición se desviaba de la composición teórica de la aleación.

Elemento	Concentración inclusión (at%)	Concentración media aleación (at%)
Ni	46,11	44,6 ± 0,7
Mn	36,8	35,9 ± 0,6
In	11,28	14,4 ± 0,4
Co	5,81	5,1 ± 0,6

Tabla 5: Comparativa concentración media frente a la de la inclusión puntual.

Atendiendo a los datos de la tabla, puede apreciarse que en esta inclusión las concentraciones de níquel y manganeso son superiores a las teóricas mientras que la concentración de indio disminuye mínimamente. Por su parte, el cobalto sufre una menor variación, manteniéndose en rangos similares al teórico.

En cualquier caso, teniendo en cuenta los resultados del microanálisis y las micrografías, se puede deducir que la composición encontrada en las inclusiones es muy similar a la composición promedio y, sobre todo, su concentración muy escasa. Es por ello que la presencia de estos defectos aislados no afecta a la homogeneidad de la aleación.

Análisis microscopía óptica

Se empleó un microscopio óptico para verificar que el proceso de primer orden observado en el DSC se correspondía con una transformación martensítica. Para ello se cortó un disco de la aleación bulk elaborada, el cual debía ser pulido previamente para poder ser observado correctamente a través del microscopio.

Dado que si la aleación es pulida en fase martensítica se elimina el contraste de las variantes y la transformación es difícilmente apreciable, previamente a obtener el disco pulido se realizó un calentamiento del mismo con el fin de que a temperatura ambiente estuviese en fase

austenítica (tal y como se explica más adelante, en el apartado 3.1.4). Realizar el pulido en austenita permitió que durante el proceso no fuese eliminada ninguna variante de martensita, permitiéndonos así detectar la transformación al microscopio óptico.

El pulido del disco se realizó empleando varias lijas Buehler con una tolerancia que variaba desde P240 hasta P4000. Tras las lijas se emplearon varios paños de pulido, los cuales contienen polvos de diamante de ente 6 y 0,05 micras en orden decreciente de tamaño de grano. Una vez elaborado, el disco pulido fue dispuesto en el microscopio óptico en donde se aplicaron ciclos de calentamiento y enfriamiento para observar la transformación.

En la Figura 30 se muestran las micrografías obtenidas durante el enfriamiento del disco con el microscopio óptico a 50 aumentos. En la micrografía tomada a 273 K (fig. 30a) puede verse un relieve plano, con ausencia de contraste, correspondiente a la fase austenítica. Al disminuir la temperatura, las áreas de la muestra que antes eran totalmente lisas van adquiriendo relieve y formando una microestructura en láminas típica de la fase martensítica, indicando que se está produciendo el cambio de fase de austenita a martensita (transformación martensítica directa). Por ejemplo, en la micrografía tomada a 248 K (fig. 30b) ya se puede apreciar una estructura de variantes que indica que se produce transformación martensítica. En este punto las fases austenítica y martensítica coexisten. Finalmente, al alcanzar los 232 K (fig. 30c) la fase austenítica ha desaparecido y estamos ante un relieve totalmente martensítico. A modo de curiosidad se incluye una micrografía a 213 K (fig. 30d) en la que se ven unos puntos negros, que resultaron ser agua congelada durante el proceso de enfriamiento.

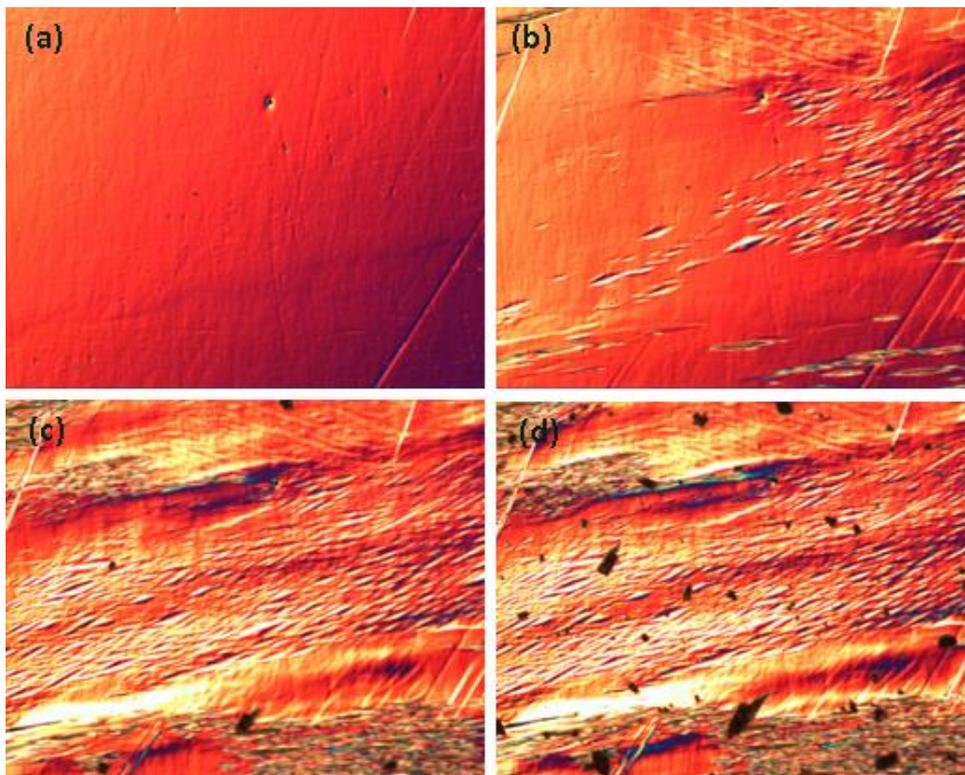


Figura 30: Micrografías a distintas temperaturas tomadas a 50 aumentos durante un proceso de enfriamiento del disco desde temperatura ambiente hasta 213 K. En la primera (a), la muestra se encuentra en fase austenítica 273 K. En la segunda (b), la muestra se encuentra transformando a 248 K en coexistencia de fases. En la tercera (c), en fase martensítica a 232 K mientras que en la (d) se aprecia presencia de hielo a 213 K.

En la Figura 31 se muestran varias micrografías correspondientes al proceso de transformación martensítica inversa, que tiene lugar en calentamiento. En este caso, durante el calentamiento se produce la transformación martensítica inversa, en la que las variantes de martensita comienzan a desaparecer a una temperatura A_s y desaparecen por completo cuando finaliza la transformación a la temperatura A_f , perdiendo el relieve martensítico de variantes en favor del relieve austenítico plano.

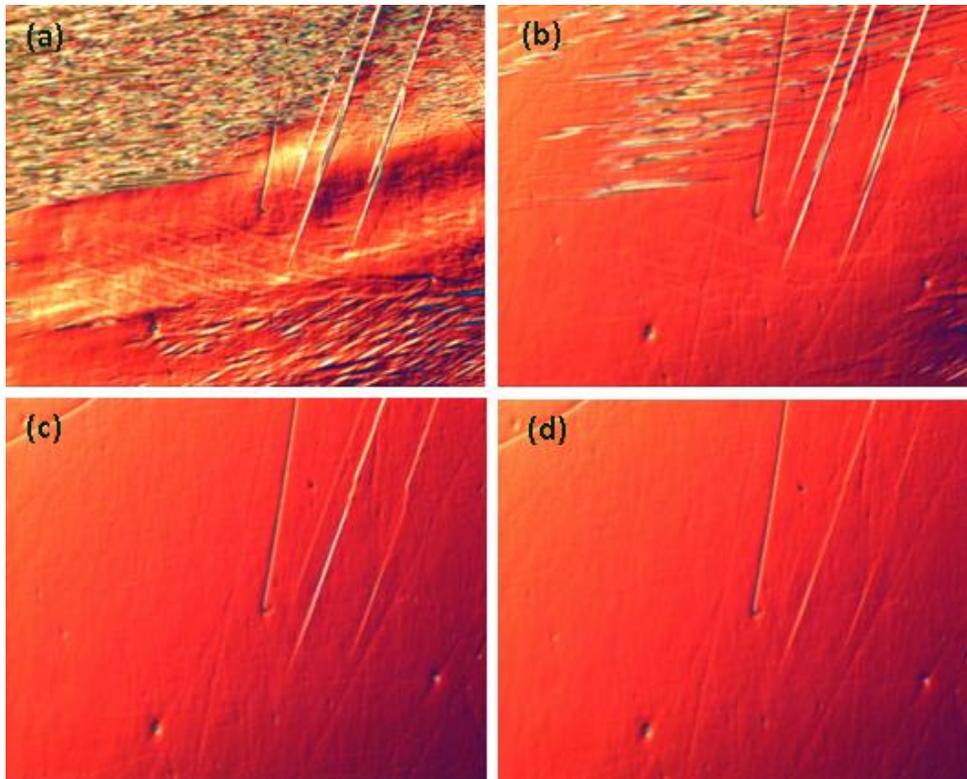


Figura 31: Micrografías a distintas temperaturas tomadas a 50 aumentos durante un proceso de calentamiento del disco con el fin de observar la transformación martensítica inversa. En la primera (a), la muestra se encuentra a 273 K en coexistencia de fases con predominancia de la fase martensítica. En la segunda (b), la muestra está a 282 K, ya casi ha transformado y predomina la fase austenítica. En la tercera (c) y cuarta (d), la muestra está respectivamente a 295 K y 298 K ha transformado totalmente a austenita.

De esta forma, mediante microscopía óptica, conseguimos corroborar que las transformaciones de primer orden detectadas en torno a la temperatura ambiente en las medidas de calorimetría DSC son debidas a la transformación martensítica directa (durante el enfriamiento) e inversa (durante el calentamiento).

3.1.3. Caracterización magnética

Con el objetivo de verificar que la aleación patrón elaborada cumple con los requisitos planteados al inicio del proyecto se realizó una caracterización magnética de la misma empleando el magnetómetro SQUID. Con las pruebas realizadas se trató de comprobar que estábamos ante una aleación con efecto de memoria de forma magnética y efecto magnetocalórico.

Inicialmente se llevaron a cabo medidas de la imanación del material a bajo campo (100 Oe) en función de la temperatura $M(T)$, mostradas en la Figura 32. Dado que este campo no es lo suficientemente intenso como para afectar estructuralmente a la aleación, sirvió para identificar la temperatura de transformación martensítica y la temperatura de Curie.

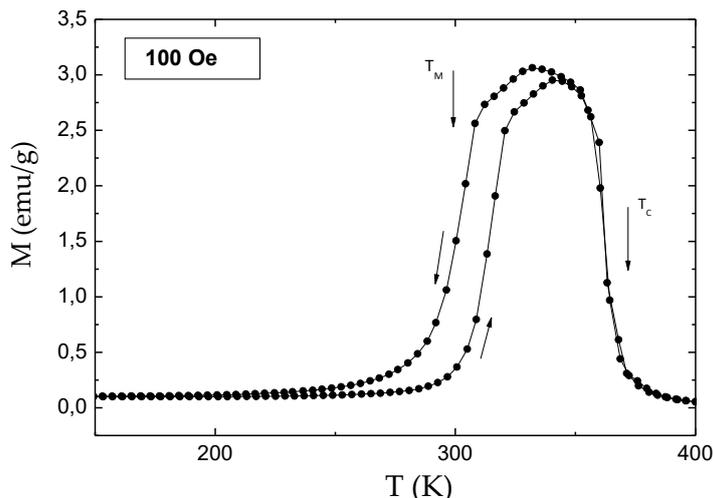


Figura 32: Variación de la imanación con la temperatura ante la aplicación de un campo magnético de 100 Oe

En la gráfica se aprecia que al comenzar a enfriar desde 400 K la aleación es paramagnética, siendo el valor de imanación de la muestra nulo. Conforme desciende la temperatura se produce un aumento brusco de la imanación asociado al ordenamiento magnético que tiene lugar a la temperatura de Curie ($T_c = 371$ K), por debajo de la cual la muestra es ferromagnética. Al seguir enfriando se produce un descenso brusco de la imanación debido a que la muestra experimenta una transformación martensítica, pasando a una fase con menor momento magnético. Al volver a calentar, la fase martensítica transforma de nuevo en fase austenítica. Tal y como se esperaba, la secuencia de transformaciones magnetoestructurales observada (austenita *para* \rightarrow austenita *ferro* \rightarrow martensita *para*) corresponde con un comportamiento metamagnético.

Si hacemos coincidir la anterior gráfica con el termograma (Figura 33) corroboramos las observaciones realizadas en las medidas de calorimetría e identificamos las temperaturas de transformación y la temperatura de Curie. Se puede observar el cambio en la imanación debido a la transformación que experimenta la muestra. Durante el calentamiento pasamos de tener martensita paramagnética a tener austenita ferromagnética para más adelante, una vez alcanzada la temperatura de Curie, ver como la austenita pierde sus propiedades ferromagnéticas.

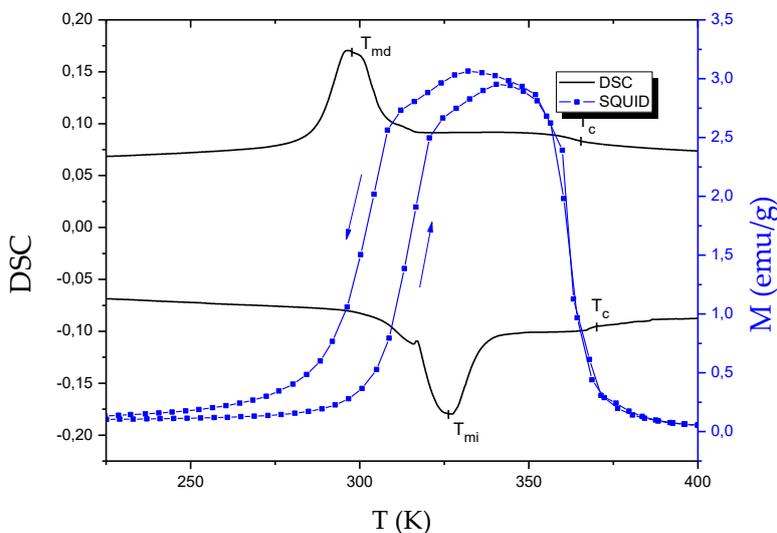


Figura 33: Superposición del análisis a 100 Oe con el termograma de la muestra patrón.

Posteriormente, y con el fin de obtener los valores de la imanación de saturación y comprobar el desplazamiento de las temperaturas de transformación ante la aplicación de un campo magnético externo, se realizaron medidas a alto campo aplicando 10 kOe (1 T) y 60 kOe (6 T). Dichas medidas se presentan en la Figura 34.

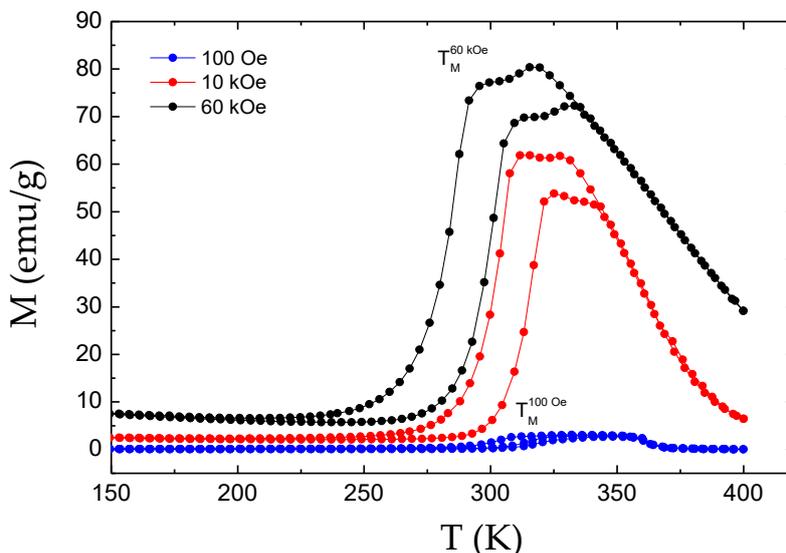


Figura 34: Variación de la imanación con la temperatura ante la aplicación de campos magnéticos de distinta intensidad (100 Oe, 10 kOe y 60 kOe).

Extrayendo los datos de la Figura 34 y representándolos en la Tabla 6 se aprecia como la aplicación de un campo magnético provoca un cambio en las temperaturas de transformación.

Campo (kOe)	T_{md} (K)	T_{mi} (K)
0,1	313	317
10	303	313
60	283	298

Tabla 6: Temperaturas de transformación en función del campo magnético aplicado.

Plasmando estos datos en la gráfica de la Figura 35 se ilustra de forma cuantitativa el descenso de las temperaturas de transformación que tiene lugar conforme aumenta el campo aplicado.

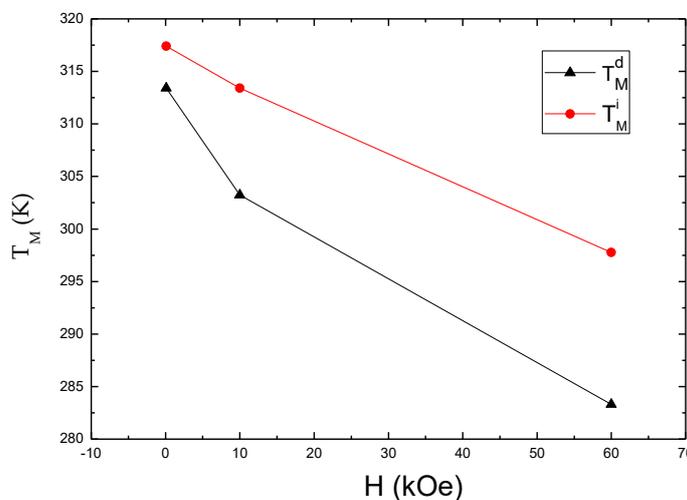


Figura 35: Variación de las temperaturas de transformación en función del campo magnético aplicado.

Si comparamos las medidas a alto campo con las de bajo campo (Figura 36) se comprueba que el campo magnético tiene una influencia clara en la aleación elaborada. Así, por ejemplo, mientras que sin un campo considerable la aleación se encuentra en estado martensítico a temperatura ambiente, ante un campo magnético de 60 kOe (6 T) su estado cambia ya que prácticamente logramos la totalidad de la transformación martensítica (tal y como se indica mediante la línea de puntos).

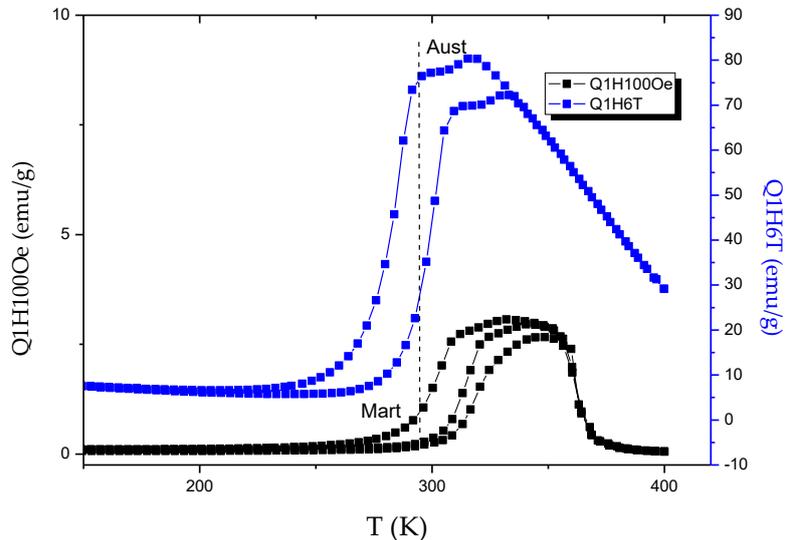


Figura 36: Comparativa de la influencia magnética a alto y bajo campo.

Por lo tanto, la aplicación de un campo magnético sobre la aleación elaborada es capaz de inducir la transformación martensítica. Esto puede dar lugar a una deformación inducida por campo magnético. Asimismo, dada la diferente entropía de ambas fases estructurales, la aplicación de un campo da origen a la transformación de fase desde una estructura paramagnética martensítica a una estructura ferromagnética austenítica. Esto nos permite concluir que la muestra elaborada incorpora las propiedades multifuncionales buscadas y que por tanto estamos ante una muestra válida para el estudio que se va a llevar a cabo.

3.1.4. Influencia de los tratamientos térmicos en la transformación martensítica

Dado que la muestra patrón se obtuvo tras un tratamiento de templeado, cabe esperar que presente un elevado desorden atómico retenido. Tal y como se ha comentado en el apartado 1.2.4, si calentamos la muestra hasta temperaturas en donde se produzca difusión atómica se producirá un ordenamiento atómico que permitirá alcanzar el máximo orden permitido por la estequiometría.

Para caracterizar la evolución de las temperaturas de transformación con los tratamientos de recocido post-temple, se llevó a cabo un calentamiento de la aleación bulk en el DSC. Partiendo de la muestra a temperatura ambiente se sometió a la misma a dos ciclos de calentamiento alcanzando las temperaturas de envejecimiento de 473K y 673 K. En la Figura 37 se muestra el termograma correspondiente.

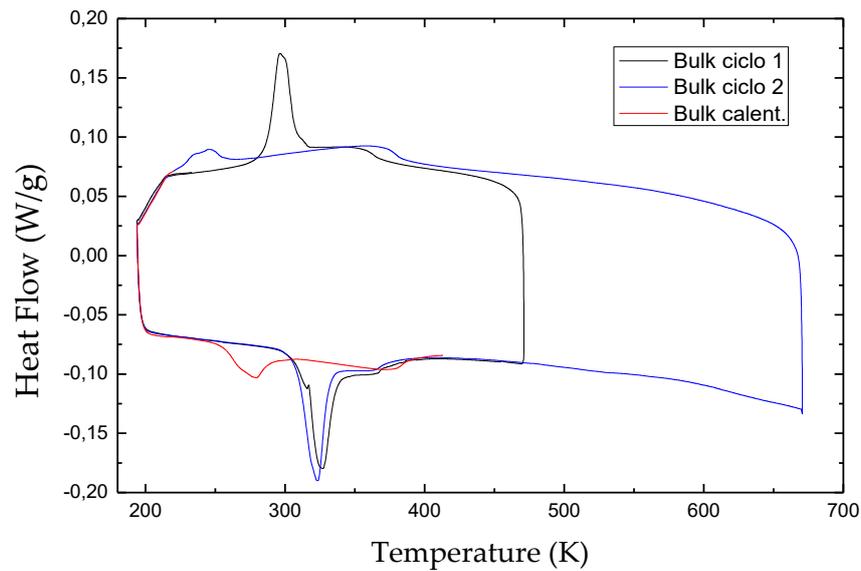


Figura 37: Termograma con los ciclos de calentamiento aplicados a la muestra patrón elaborada.

En la Tabla 7 pueden verse los datos extraídos del termograma.

T_{env} (K)	T_{m_i} (K)	T_{m_d} (K)	T_c (K)	Histéresis (K)	ΔH_i (J/g)	ΔH_d (J/g)	ΔS_d (J/kg.K)	ΔS_i (J/kg.K)
RT	326	-	371	-	8,61	-	-	26,39
473	673	323	296	372	26,8	9,11	7,70	26,02
673	473	278	245	385	33,2	3,22	1,08	4,41

Tabla 7: Datos del análisis calorimétrico a la aleación bulk.

Como cabía esperar, la temperatura de transformación martensítica disminuye mientras que la temperatura de Curie aumenta debido al aumento del grado de orden atómico. Estas variaciones quedan visibles en la Figura 38.

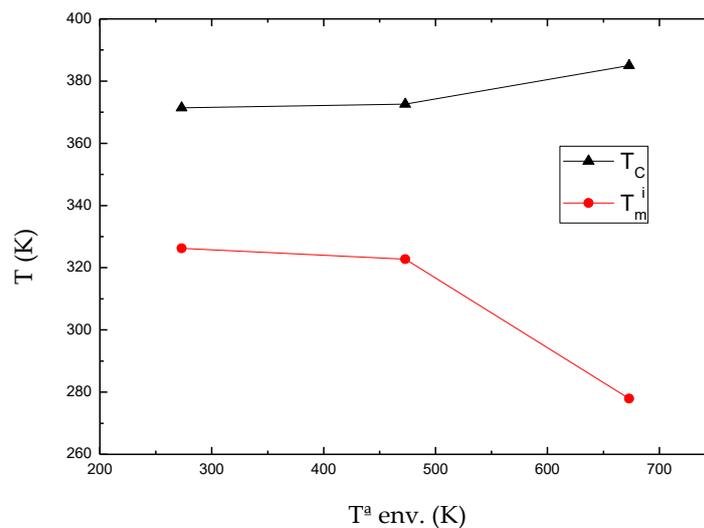


Figura 38: Variación de la temperatura martensítica inversa (T_{m_i}) y de la temperatura de Curie (T_c) en función de la temperatura alcanzada por cada ciclo de calentamiento (T_{env}).

Volviendo a la Figura 37, tras el primer calentamiento hasta la temperatura de envejecimiento de 473 K apenas se produce variación ni en la temperatura de transformación ni en el incremento de entalpía asociado a la misma. Esto se debe a que no se llega a aportar la energía calorífica necesaria para que se produzca el proceso de ordenamiento atómico. De hecho, es en el calentamiento posterior hasta una temperatura de envejecimiento de 673 K cuando dicho proceso tiene lugar; en torno a los 600 K se observa un pico exotérmico debido al paso de una situación metaestable (desorden atómico) a otra más estable (orden atómico). El resultado de este ordenamiento atómico se traduce en una disminución de las temperaturas de transformación y un aumento en la temperatura de Curie.

Se puede corroborar un descenso en las entalpías de transformación como consecuencia del ordenamiento que se produce al calentar. De igual manera se aprecia un descenso en la entropía ya que, como se ha indicado en el apartado 3.1.1, ambas evolucionarán de manera semejante al estar relacionadas por la expresión $\Delta S = \Delta H/T$.

El cambio de entropía asociado a la transformación martensítica se puede calcular como la suma de la contribución del cambio entropía vibracional (ΔS_{vib}), entropía magnética (ΔS_{mag}) y entropía electrónica (ΔS_e).

$$\Delta S_T \approx \Delta S_{vib} + \Delta S_{mag} + S_e$$

Como hemos podido apreciar en la Figura 37, al aumentar la temperatura de envejecimiento (y por tanto el grado de orden $L_{2,1}$) de la aleación, se produce un aumento de la temperatura de Curie y un descenso de la temperatura de transformación, es decir, aumenta la diferencia entre T_C y T_M . Al aumentar esta diferencia, aumenta la variación de entropía magnética alcanzable mediante inducción de la transformación martensítica (ΔS_m). Al ser esta variación de entropía magnética negativa, mantenerse constante la entropía vibracional y considerar nula la entropía electrónica, se produce un descenso de la entropía total.

Las conclusiones extraídas en este apartado nos dan la certeza de haber elaborado una aleación no comercial válida para los estudios que se van a realizar a lo largo de este trabajo, logrando de esta forma cumplir uno de los objetivos planteados más importante. Mediante el empleo de diversas técnicas experimentales se ha verificado que la aleación elaborada tiene un alto grado de homogeneidad, que su transformación martensítica ocurre en torno a la temperatura ambiente y que además puede ser inducida mediante la aplicación de un campo magnético (lo que ha de dar lugar a un gran efecto magnetocalórico).

Por otro lado, gracias al comportamiento observado mediante el DSC, sabemos que podemos modificar la temperatura de transformación mediante tratamientos de calentamiento post-templado. En concreto, la fase a la que se encuentra la aleación a temperatura ambiente puede pasar de martensita a austenita después de los tratamientos térmicos oportunos. A la hora de la molienda, esto nos permitirá trabajar con distintos estados iniciales de la muestra y, por lo tanto, establecer diferencias en la eficiencia de la deformación mecánica según la fase de partida.

El haber cumplido con los objetivos mencionados permite abordar la siguiente parte de este trabajo centrada en el análisis de la influencia de los defectos en la aleación elaborada.

3.2. Análisis de la influencia de los defectos

3.2.1. Molienda mecánica

En el presente trabajo se van a estudiar la influencia de los defectos microestructurales en las características de la transformación martensítica y en las propiedades magnéticas de la aleación elaborada. La forma que emplearemos para introducir los defectos será mediante molienda mecánica de la aleación. Con este método conseguimos tanto afinar el tamaño de grano como inducir gran cantidad de defectos en la aleación (dislocaciones, tensiones internas, vacantes, zonas amorfas, etc.).

Se ha establecido que los principales factores que afectan a las propiedades magnetoestructurales de las aleaciones con memoria de forma metamagnéticas son la composición, el orden atómico y la microestructura. Hasta la fecha, numerosos estudios han evaluado la influencia de la composición y del orden atómico en las aleaciones metamagnéticas Ni-Mn-In-Co. Sin embargo, apenas hay información sobre cómo pueden influir los defectos microestructurales en este tipo de aleaciones. En principio podemos esperar que la transformación martensítica se degrade debido a la introducción de dislocaciones, defectos puntuales y tensiones internas. Por otro lado, analizaremos las diferencias entre moler en austenita o en martensita, ya que dadas las diferentes propiedades mecánicas de ambas fases se puede esperar un comportamiento diferenciado dependiendo del estado inicial de la muestra.

Para obtener las muestras con defectos microestructurales introducidos se llevó a cabo una molienda mecánica de la aleación bulk elaborada. Se elaboraron seis moliendas diferentes de la aleación, tres de ellas partiendo de la muestra en estado martensítico (M1, M2, M3) y tres de ellas desde estado austenítico (A1, A2, A3), cada una de ellas con tamaño de grano diferente. El rango de tamaño de grano en el cual se encontraba cada molienda fue definido por un tamiz de laboratorio y se indica en la Tabla 8.

	Designación	Tamaño de grano (mm)
Martensita	M1	$> 0,1$
	M2	$0,1 > x > 0,063$
	M3	$< 0,063$
Austenita	A1	$> 0,1$
	A2	$0,1 > x > 0,063$
	A3	$< 0,063$

Tabla 8: Moliendas elaboradas a partir de la aleación bulk.

Las moliendas austeníticas (A1, A2, A3) se obtuvieron a partir de un disco cortado de la muestra original, el cual fue calentado en el horno vertical hasta 673 K y se dejó enfriar en el interior del horno. De esta forma, y según lo observado en las medidas de calorimetría DSC (ver fig. 37) se obtuvo un disco en fase austenítica a temperatura ambiente que fue analizado inicialmente a través de microscopía óptica y posteriormente molido.

Tras la elaboración de las moliendas se utilizó el microscopio óptico para confirmar el tamaño de grano de las moliendas. Para ello se tomaron varias micrografías de las diferentes moliendas martensíticas (M1, M2, M3 y A1, A2, A3). Se empleó una micrografía de una división de un milímetro en una regla con la lente de 50 aumentos como patrón para a partir de ahí estimar el tamaño del grano. La Figura 39 muestra varias de las imágenes tomadas con el microscopio óptico.

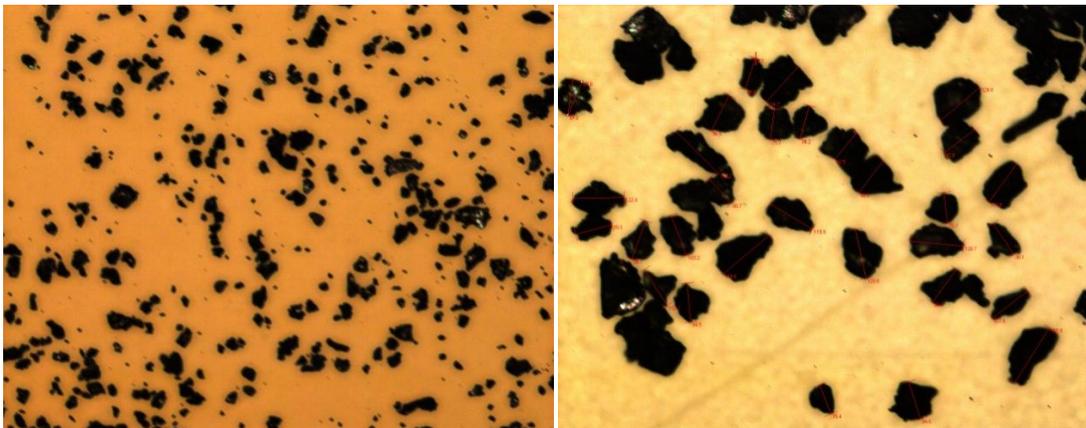


Figura 39: Imágenes tomadas con el microscopio óptico a 50 y 100 aumentos a partir de las cuales se realizó la estimación del tamaño de grano de las moliendas.

Mediante esta estimación podemos hacernos a la idea de cuál es el tamaño de grano medio de cada molienda ya que, tras el tamizado, tan solo se disponía de un rango en el cual ubicarlas. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9, donde se puede apreciar que el tamaño de grano estimado se mantiene dentro de los márgenes esperados.

Moliendas	Tamaño de grano (mm)
M1 / A1	$0,43 \pm 0,11$
M2 / A2	$0,11 \pm 0,01$
M3 / A3	$0,03 \pm 0,01$

Tabla 9: Estimación del tamaño de grano de las moliendas elaboradas.

La estructura cristalográfica de las moliendas martensíticas y austeníticas se analizó a partir de medidas de difracción de Rayos X. Mediante este análisis se trató de ver la influencia que puede tener la molienda en la estructura cristalográfica de las muestras.

En primer lugar se analizaron las moliendas de la muestra en estado martensítico M1, M2 y M3, las cuales se obtuvieron moliendo directamente la muestra original. Como se ha indicado en el apartado 3.1.1, la muestra original martensítica se obtuvo tras dos tratamientos térmicos:

- Homogeneización en horno vertical (24 h a 1073 K) + Recocido (30 min a 1173 K) + Temple a 273 K.
- Homogeneización en horno vertical (2 h a 1223 K) + Temple a 273 K.

La Figura 40 muestra los difractogramas obtenidos a temperatura ambiente en las moliendas martensíticas M1, M2 y M3. En la gráfica se representa la intensidad del haz difractado frente al ángulo 2θ .

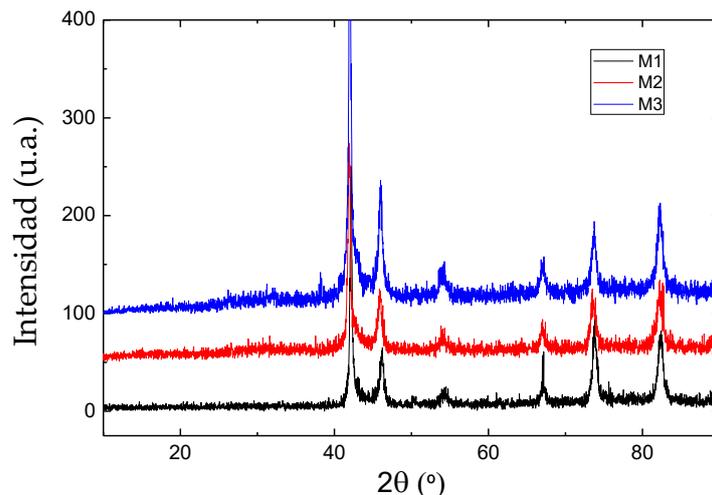


Figura 40: Análisis por difracción de rayos X a las moliendas M1, M2 y M3.

Se puede observar cómo todas las reflexiones de las tres moliendas coinciden en los mismos ángulos, lo que indica que la molienda no afecta a la estructura cristalográfica de la aleación ni a los parámetros de red. Dicha estructura permanece inalterada y sigue siendo martensítica (ortorrómbica). Por otro lado, se puede apreciar un ensanchamiento sutil de los picos cuanto más fina es la molienda. Esto es achacable a las diferencias microestructurales entre las distintas moliendas, las cuales tienen un tamaño de grano diferente y han absorbido diferente cantidad de tensiones. Dichas tensiones se podrían cuantificar mediante un análisis detallado de los difractogramas (no realizado en el presente trabajo).

Por otro lado se analizaron las moliendas de la muestra en estado austenítico A1, A2 y A3. Dichas moliendas se obtuvieron cortando un disco de la muestra martensítica original, calentándolo hasta 673 K para alcanzar el estado austenítico y moliéndolo con un mortero de ágata. Al igual que en el caso de las moliendas martensíticas, no se observa ninguna diferencia entre ellas.

Si realizamos una comparativa entre la molienda austenítica A1 y su homóloga martensítica M1 podemos apreciar cómo todas las reflexiones de las moliendas coinciden en los mismos ángulos (Figura 41).

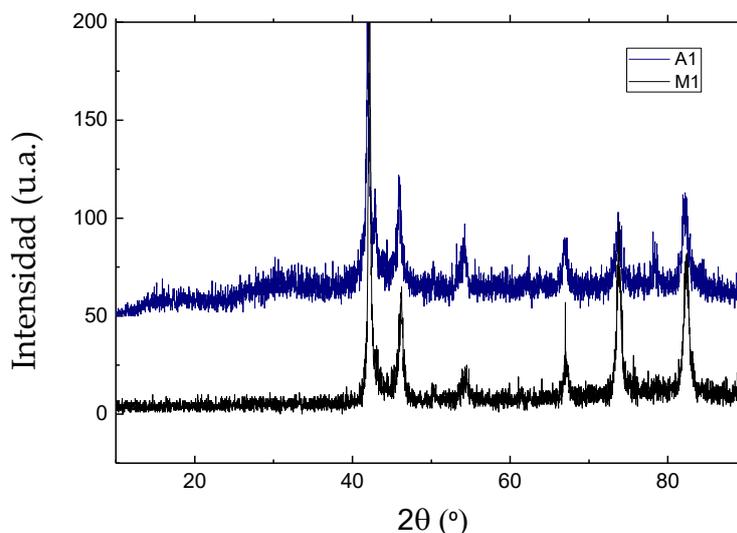


Figura 41: Comparativa del análisis por difracción de rayos X entre la moliendas M1 y A1.

Los resultados obtenidos en el XRD muestran que las reflexiones coinciden tanto en el estado martensítico como en el austenítico. Podemos concluir por tanto que no hay diferencias entre la estructura cristalográfica de las moliendas que vamos a analizar, y que por tanto la molienda mecánica no influye en la misma. Esto implica que cualquier variación que se observe en las propiedades calorimétricas y magnéticas será achacable únicamente a los defectos (dislocaciones, vacantes, zonas amorfas, etc.) introducidos por las moliendas.

3.2.2. Análisis calorimétrico

En este trabajo se ha estudiado cómo influyen los defectos microestructurales en la aleación al ser tratada térmicamente. Para ello se han analizado las diferentes moliendas mediante un análisis calorimétrico DSC.

Moliendas martensíticas

Empleando el DSC se han realizado una serie de tratamientos térmicos a las moliendas elaboradas, consistentes en diferentes ciclos de calentamiento/enfriamiento. En primer lugar se ha sometido a la molienda martensítica M1 a un ciclo de calentamiento/enfriamiento entre 223 K y 473 K. El correspondiente termograma se puede ver en la Figura 42.

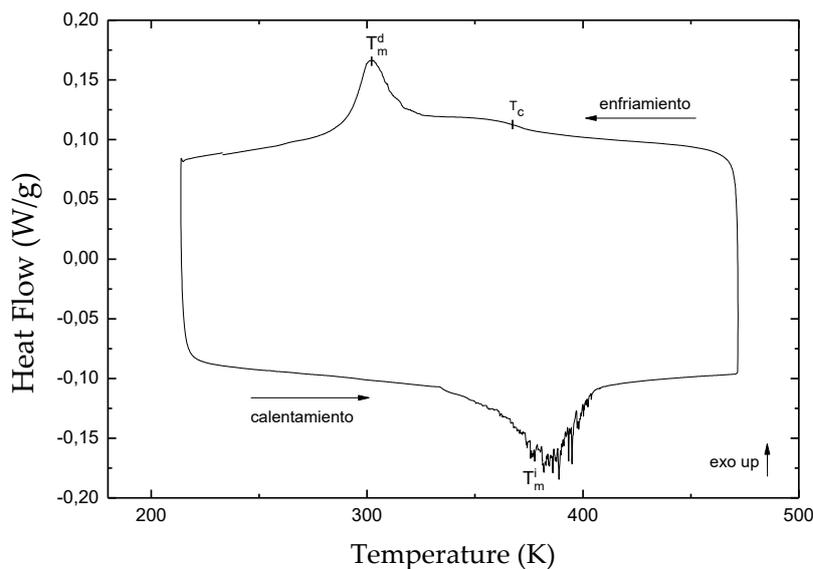


Figura 42: Termograma de la muestra M1 alcanzando $T_{env}=473$ K.

Tal y como se indica en la figura, en el termograma se distinguen los picos correspondientes a las transformaciones martensíticas inversa y directa y la inflexión asociada a la temperatura de Curie. Podemos identificar la temperatura de Curie en la parte superior del ciclo pero no en la inferior debido a su solapamiento con el pico de transformación. Es especialmente interesante el hecho de aparezcan los picos de transformación martensítica, ya que ello que los defectos introducidos por la molienda no llegan a degradar la transformación martensítica hasta el punto de que la misma no tenga lugar.

Por otro lado, destaca el elevado valor de histéresis entre los picos de transformación, de en torno a 85 K. Este valor anómalo de histéresis puede deberse a que durante el primera transformación se produce la estabilización de la martensita. Este fenómeno, que ha sido

ampliamente observado en aleaciones templadas con muchas vacantes retenidas, provoca un aumento de la temperatura de transformación martensítica inversa que causa la elevada histéresis con respecto al pico de transformación martensítica directa. Además se puede apreciar que el pico de transformación martensítica inversa presenta una forma poco suave y con saltos abruptos. Esta apariencia se debe a que inicialmente hay un anclaje de la interfase y conforme se va produciendo la transformación de cada una de las variantes se van formando dichos picos.

Tanto el desplazamiento de la transformación martensítica inversa como que el pico de transformación tenga saltos abruptos, son dos fenómenos asociados a la presencia de defectos en la aleación. Podemos concluir por tanto que mediante la molienda se han conseguido inducir una gran cantidad de defectos en la aleación.

Una vez superada la temperatura de transformación inversa de la martensita, se continuó calentando la molienda M1 para analizar el alcance de la estabilización, la cual se puede apreciar en la Figura 43.

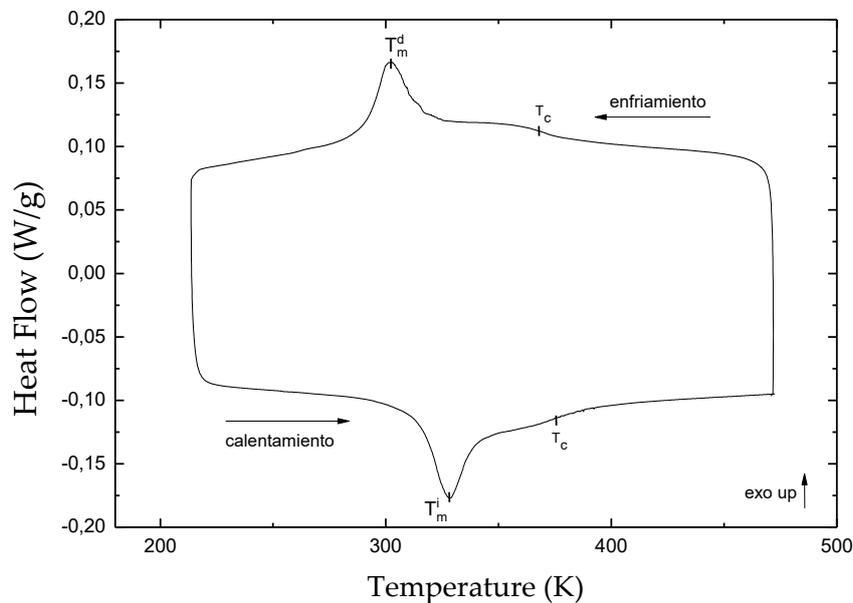


Figura 43: Termograma de la muestra M1 tras la retransformación de la martensita.

Tras la retransformación de la martensita estabilizada vemos que la temperatura de transformación martensítica indirecta se reduce hasta 328 K, provocando que la histéresis con respecto al pico superior pase a tener un valor más moderado de en torno a 28 K. Además, el desplazamiento del pico inferior nos permite visualizar la temperatura de Curie que antes aparecía solapada y que ahora se ubica en torno a 368 K.

Comparando las figuras 42 y 43 se constata un desplazamiento de la temperatura de transformación martensítica inversa de casi 60 K (pasamos de que transformación tenga lugar a 385 K a que lo haga alrededor de 328 K). Este efecto, consecuencia directa de la molienda de la aleación, pone de manifiesto la gran influencia de los defectos en la temperatura de transformación martensítica.

Como se puede apreciar en la comparativa de la Figura 44, tras la estabilización de la martensita la molienda pasa a comportarse de manera similar a la muestra inicial “bulk”.

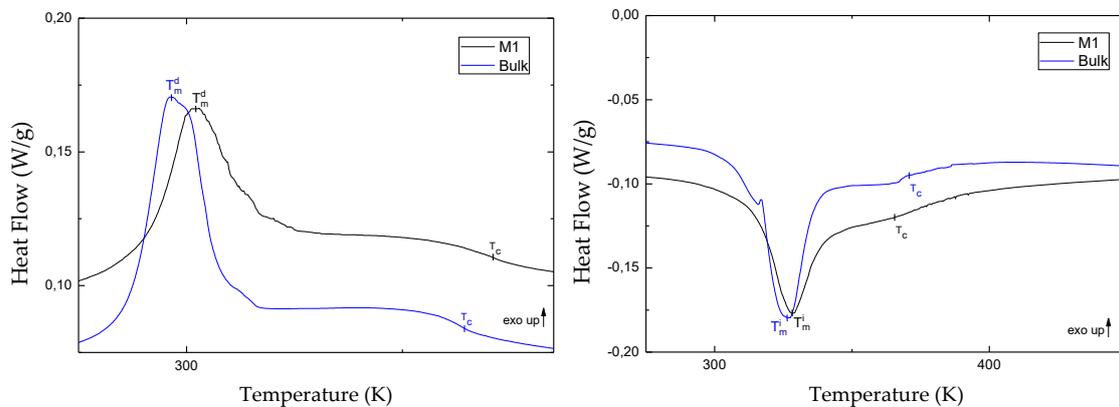


Figura 44: Detalle de los termogramas comparativos de la molienda M1 frente a la aleación bulk.

Comparando los termogramas de la Figura 44 se observan valores similares de temperatura y entalpía de transformación (área de los picos). El efecto que se aprecia es que tras la retransformación de M1, en la cual se produce la estabilización de la fase martensítica, la muestra se reinicia superando los defectos introducidos y alcanzando una configuración similar al bulk. Hay que tener en cuenta que el calentamiento aplicado a la molienda M1 solo alcanzaba los 473 K y que por tanto aún no se ha podido producir un gran ordenamiento atómico de la muestra ya que la difusión atómica en estas aleaciones tiene lugar en torno a 550 K-600 K. De modo que es la mera redistribución de defectos ligada a la retransformación lo que produce tan altas variaciones de la temperatura de transformación.

Una conclusión que se puede extraer es que mediante la introducción de defectos conseguimos desplazar la temperatura de transformación martensítica inversa, haciendo que esta sea más elevada y retrasando la transformación. En el caso observado de la muestra M1 se logra un desplazamiento considerable de en torno a 60 K, comparable a las máximas variaciones alcanzables mediante variaciones del orden atómico a través de tratamientos térmico.

Aparentemente se puede apreciar que la entalpía asociada a la transformación aumenta al introducir los defectos, sin embargo se hace difícil comprobar en qué grado se produce este aumento debido al solapamiento del pico de transformación con el de Curie.

Con el fin de realizar un estudio calorimétrico completo de la molienda M1 se sometió a la misma a dos ciclos más de calentamiento/enfriamiento alcanzando las temperaturas de envejecimiento de 573 K y 673 K respectivamente. Se puede apreciar como al alcanzar una temperatura de envejecimiento lo suficientemente elevada aparece un pico exotérmico visible en el DSC correspondiente a la difusión atómica. El termograma correspondiente se muestra en la Figura 45.

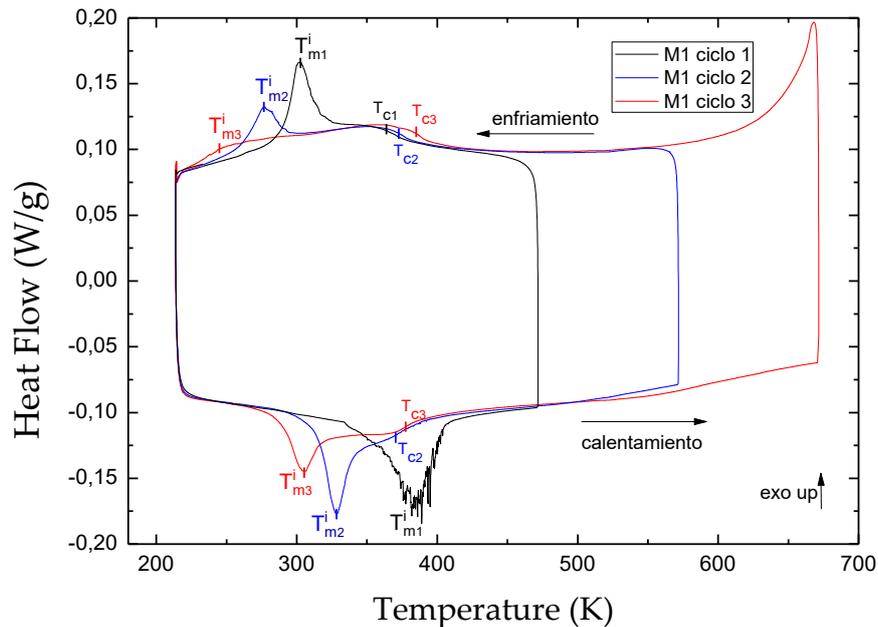


Figura 45: Termograma de la molienda M1 sometida a varios ciclos de calentamiento/enfriamiento.

Al aumentar la temperatura de envejecimiento en cada ciclo, las temperaturas de transformación martensítica directa e inversa van descendiendo. El aumento de la temperatura de Curie es más difícil de apreciar debido al solapamiento que tiene lugar con el pico exotérmico de la transformación a austenita, sin embargo alcanzamos a ver dicho aumento en los ciclos de enfriamiento y comparando los ciclos de calentamiento 2 y 3.

Como se ha indicado, se trata del comportamiento esperado y se debe al ordenamiento atómico que tiene lugar cuando se alcanza una determinada temperatura de envejecimiento. En este caso, se puede apreciar un pico exotérmico en torno a 600 K, punto en el que se produce un aporte extra de energía para que la aleación alcance su nuevo estado más ordenado.

A continuación se realizó el mismo análisis para las moliendas martensíticas restantes M2 y M3. Se sometieron a los mismos ciclos de calentamiento que a la molienda M1 y fueron analizadas individualmente, si bien los análisis individuales no permitieron extraer ninguna nueva conclusión. En la Figura 46 se muestra el termograma comparativo del primer ciclo de calentamiento de las diferentes moliendas en martensita.

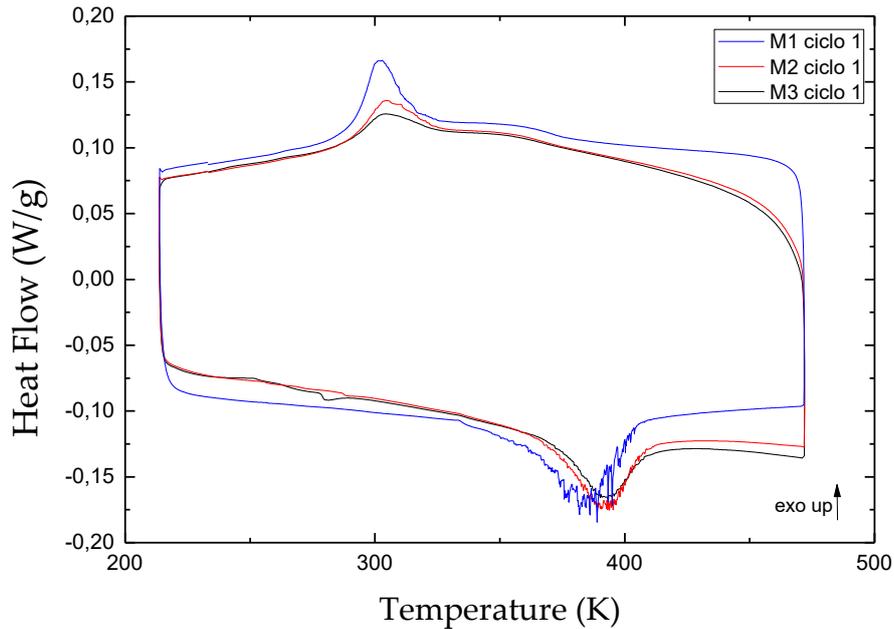


Figura 46: Termograma comparativo del primer ciclo de calentamiento/enfriamiento de las moliendas martensíticas M1, M2 y M3.

En primer lugar podemos observar en para la moliendas M2 y M3 tiene lugar también una elevada histéresis de transformación como consecuencia de la estabilización de la martensita. Por otro lado, podemos apreciar que dicha estabilización es similar para las tres moliendas, siendo, de hecho, las temperaturas de transformación martensítica iguales para las tres muestras (temperatura martensítica inversa en torno a los 390 K y la temperatura martensítica directa en torno a los 300 K). Se puede concluir por tanto el tamaño de grano no afecta a las temperaturas de transformación.

Por otro lado se aprecia que las curvas de transformación se suavizan conforme más fina es la molienda. Eso es algo esperado ya que las moliendas más finas tienen un tamaño de grano menor y por tanto las variantes martensíticas son también más pequeñas, requiriendo por tanto de una menor energía para transformar (menor entalpía de transformación por variante). Esto hace que la curva tenga ese aspecto más suave.

En cuanto al resto de datos relevantes, atendiendo principalmente a la transformación martensítica directa, observamos que la entalpía de transformación disminuye considerablemente al disminuir el tamaño de grano. Por otro lado la temperatura de Curie no parece depender de la molienda. Con el fin de verificar esta información, comparamos el segundo ciclo de calentamiento de las moliendas M1, M2 y M3, en el cual se alcanzó una temperatura de envejecimiento de 573 K después de haber sufrido la primera transformación inversa. La Figura 47 muestra al detalle los termogramas obtenidos.

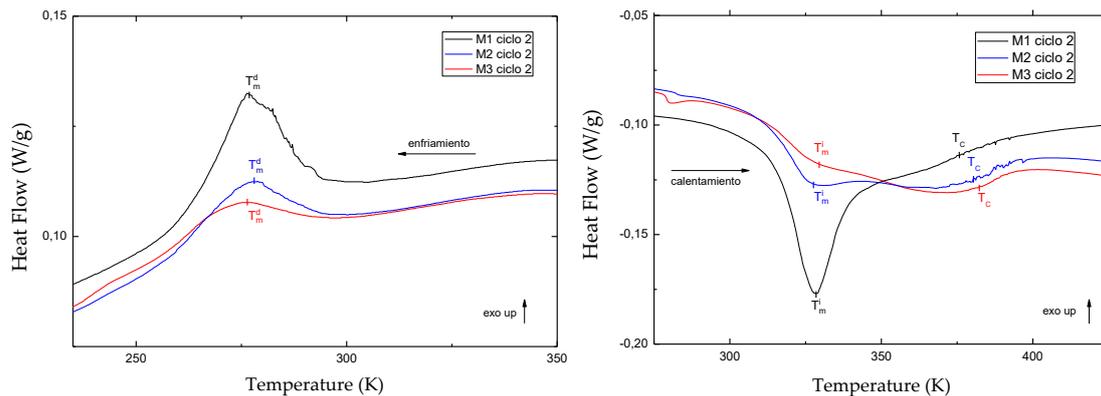


Figura 47: Detalle de los termogramas comparativos entre el segundo ciclo de calentamiento de las moliendas martensíticas M1, M2 y M3.

Este segundo ciclo es el que tiene lugar tras la retransformación de la muestra. Es por eso que los perfiles de transformación que se aprecian ya no son tan abruptos como en los primeros ciclos. Al igual que en la Figura 46, podemos apreciar que las temperaturas de transformación martensítica son las mismas para las tres muestras. En este caso la temperatura de transformación martensítica inversa está ubicada en torno a 327 K mientras que la directa está alrededor de 275 K. Esto nos permite ver que el desplazamiento de unos 60 K que apreciamos entre la primera y la segunda transformación inversa para M1 se mantiene también para las moliendas M2 y M3. Recordar que este desplazamiento no ocurre en la transformación directa debido a que la misma se mide una vez ocurrida la transformación inversa, y por lo tanto desestabilizada ya la martensita (proceso que solo ocurre en la primera transformación). Asimismo, podemos constatar que la temperatura de Curie tampoco se ve afectada por el grado de molienda.

Por otro lado, vemos que se produce una mayor degradación del pico de transformación conforme más fina es la molienda. Se trata de un cambio asociado al tamaño de grano. Las muestras con menor tamaño de grano han sido sometidas a una molienda más severa y por tanto tienen zonas muy afectadas por la deformación. La degradación de la muestra hace que requiera de una menor energía calorífica para transformar (menor entalpía de transformación) y de ahí que los picos sean de menor tamaño en las moliendas más finas.

Moliendas austeníticas

Para analizar la influencia de la fase sobre la que se realiza la molienda en la inducción de defectos, se ha llevado el mismo análisis calorimétrico en las muestras molidas en fase austenítica.

En primer lugar se sometió a la molienda A1 a una primera serie de ciclos de calentamiento/enfriamiento en el DSC con el fin de analizar la posible estabilización de la martensita. Partiendo de la muestra a temperatura ambiente, se calentó hasta 473 K, posteriormente se enfrió hasta 213 K y se volvió a calentar de nuevo hasta ver dónde se reubicaba la temperatura de transformación martensítica inversa. El termograma correspondiente se muestra en la Figura 48.

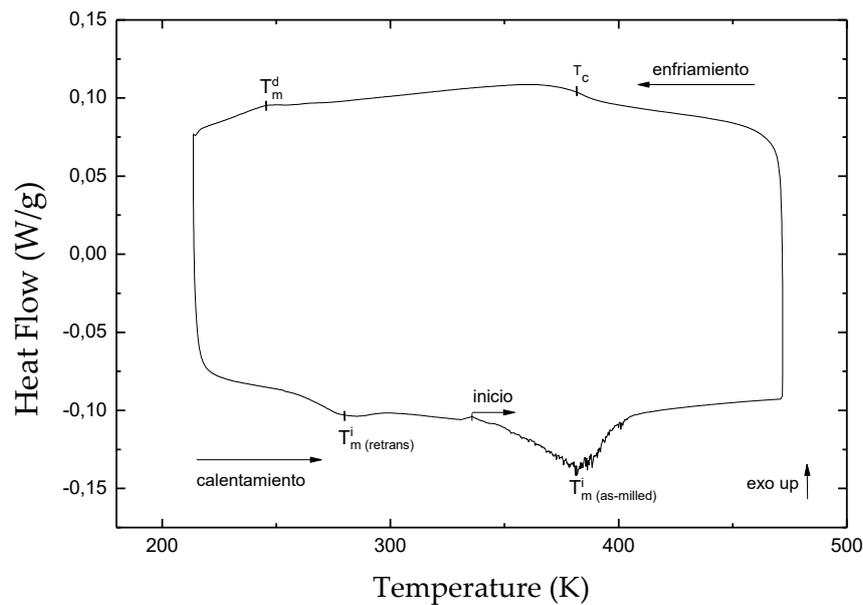


Figura 48: Termograma del ciclo de calentamiento/enfriamiento de la muestra A1.

Tal y como ocurría en las muestras molidas en martensita, el pico asociado a la transformación martensítica inversa tiene lugar a una temperatura mucho mayor en el primer calentamiento que en el segundo, lo que evidencia una gran estabilización de la martensita. En este caso, el efecto es mucho más llamativo ya que, como consecuencia de la molienda, la aleación pasa de estar en austenita a temperatura ambiente (temperatura de molienda) a estar en fase martensítica. Comparando los picos de transformación inversa observados en el primer y segundo calentamiento se constata una extraordinaria estabilización de la martensita que da lugar a un desplazamiento de más de 100 K en la temperatura de transformación inversa, lo que pone de manifiesto de nuevo la gran influencia de los defectos en la transformación martensítica. Por otro lado, el hecho de que el desplazamiento de la transformación en este caso sea casi el doble que en las moliendas martensíticas sugiere una mayor inducción de defectos como resultado de la molienda.

De nuevo, el primer pico de retransformación presenta una forma abrupta, con un perfil en forma de sierra formado por la unión de pequeños picos, achacable al anclaje de las interfases martensita-austenita por los defectos. Asimismo, se puede corroborar un descenso en las entalpías de transformación (picos de transformación muy pequeños) tras la retransformación de la muestra. Esto se debe a que la temperatura de transformación martensítica directa es muy baja (250 K) y por tanto requerirá de un menor aporte de energía calorífica para transformar. Este descenso de entalpía tiene asociado un descenso en la entropía total de transformación, que, como se explicó al caracterizar el bulk en el apartado 3.1.4, está asociado a un aumento de la contribución magnética a la entropía.

La extraordinaria estabilización de la martensita se ilustra en detalle en el termograma de la Figura 49.

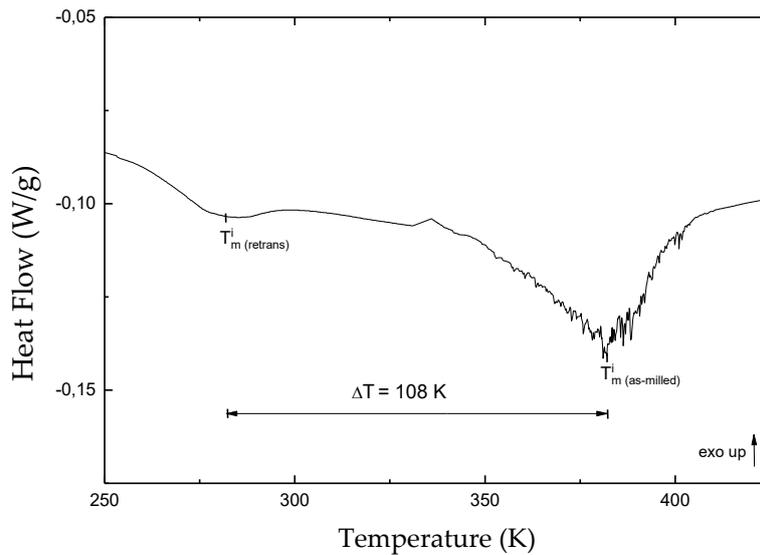


Figura 49: Detalle del termograma para la muestra A1, indicando el gran efecto de la molienda sobre las temperaturas inversas de transformación.

Para valorar la influencia del tamaño de grano en la transformación martensítica y en la inducción de defectos por la molienda, se sometió a las muestras A2 y A3 al mismo ciclo de calentamiento/enfriamiento que a la muestra A1 y se realizó una comparativa de las mismas, visible en la Figura 50. Dicho ciclo consistió en un calentamiento hasta una temperatura de envejecimiento de 473 K que nos permitirá ver la retransformación de la muestra, un enfriamiento hasta 313 K y un nuevo calentamiento que revelará la ubicación de la temperatura martensítica inversa tras retransformar.

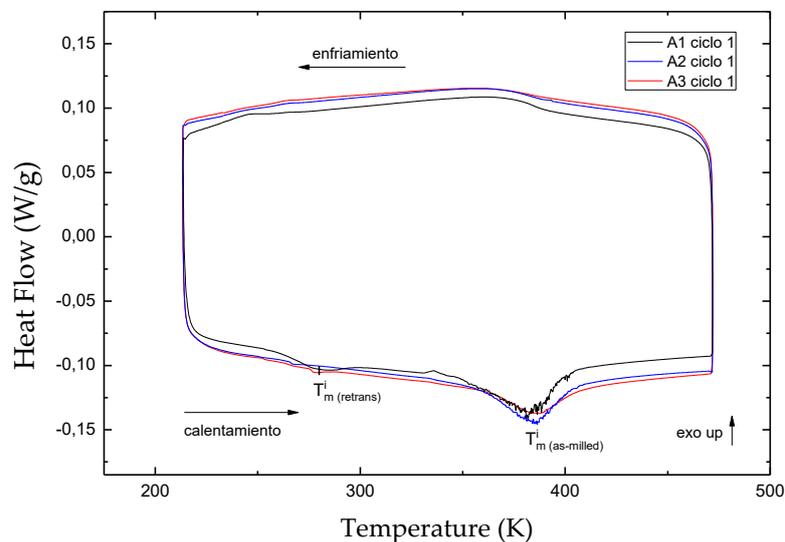


Figura 50: Termograma comparativo de las moliendas austeníticas A1, A2 y A3.

Vemos cómo el gran aumento en la temperatura martensítica inversa observado para la muestra A1 se mantiene, independientemente del grado de molienda. La retransformación es similar para las tres moliendas y no se aprecian diferencias reseñables entre ellas ya que los parámetros más importantes (temperaturas de transformación, temperatura de Curie, entalpías de transformación, etc.) se conservan. El efecto de las moliendas descrito para A1 es el mismo para A2 y A3.

La principal conclusión que se puede sacar es que el brutal efecto que la molienda tenía sobre A1 se mantiene para A2 y A3, constatando de esta forma la notable influencia de los defectos en las moliendas austeníticas. La introducción de defectos permite forzar la transformación martensítica de la muestra así como lograr desplazamientos de más de 100 K en las temperaturas de transformación martensíticas inversas. A este respecto, se aprecia que no hay influencia por parte del tamaño de grano, ya que las moliendas más finas describen el mismo comportamiento ante el mismo ciclo de calentamiento/enfriamiento. Tan sólo se aprecia una mayor suavidad en los picos de retransformación que, como ya se ha comentado, se debe al menor tamaño de las variantes martensíticas.

Conviene indicar que, al igual que con las muestras martensíticas, también se realizó un estudio calorimétrico más profundo de las muestras austeníticas sometiéndolas a más ciclos de calentamiento/enfriamiento. Las conclusiones extraídas fueron las mismas que se obtuvieron para el análisis calorimétrico de M1 (Figura 45) y de ahí que no hayan sido incluidas en el presente trabajo.

3.2.3. Análisis de propiedades magnéticas

La influencia de los defectos en las propiedades magnéticas se ha analizado mediante un estudio comparativo de la imanación de saturación medida en austenita y martensita, antes y después de la primera transformación inversa, en las diferentes moliendas. Para una mejor comprensión de los resultados, se comentan en primer lugar las medidas realizadas sobre la molienda M1 para posteriormente presentar una comparación de las medidas en las diferentes moliendas.

Análisis moliendas martensíticas (M)

El fenómeno de la estabilización de la martensita que tiene lugar como consecuencia de la presencia de defectos introducidos mediante la molienda se ilustra en la Figura 51, en la que se muestra la evolución de la imanación de la muestra M1 en función de la temperatura para un ciclo de calentamiento-enfriamiento entre 250K y 400K ante un campo magnético a 100 Oe.

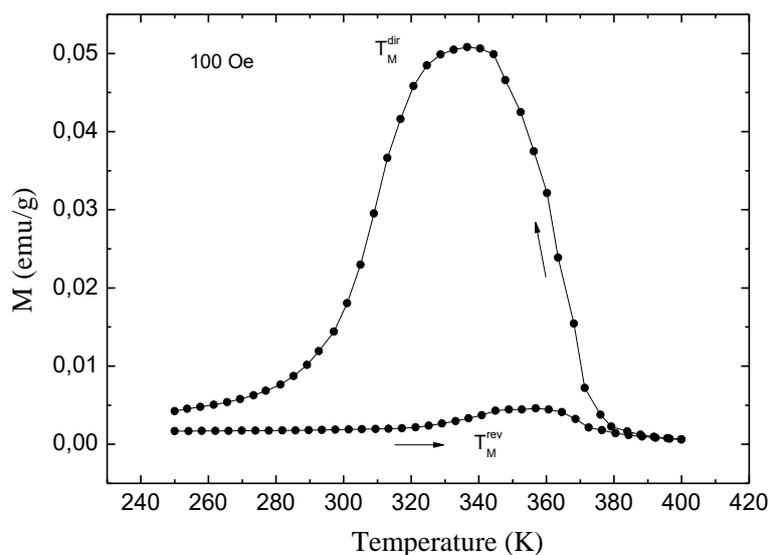


Figura 51: Variación de la imanación con la temperatura ante la aplicación de un campo magnético de 100 Oe en la muestra M1.

Como se puede observar, la transformación martensítica inversa tiene lugar durante el primer calentamiento a temperaturas mucho más elevadas que la posterior transformación directa. Esto corrobora el análisis DSC presentado en la Figura 42, en donde se observó una histéresis de 85 K debido a que la transformación martensítica tenía lugar en torno a los 385 K.

Si comparamos las curvas de imanación, $M(T)$, correspondientes al bulk y a la muestra M1 retransformada (después de la primera transformación inversa) vemos que, en efecto, ambas coinciden, lo que confirma que la secuencia de transformaciones magnetoestructurales no se ve afectada por la molienda mecánica. Esto está de acuerdo con la nula evolución de las temperaturas de transformación observada a partir de las medidas de calorimetría (Figura 44).

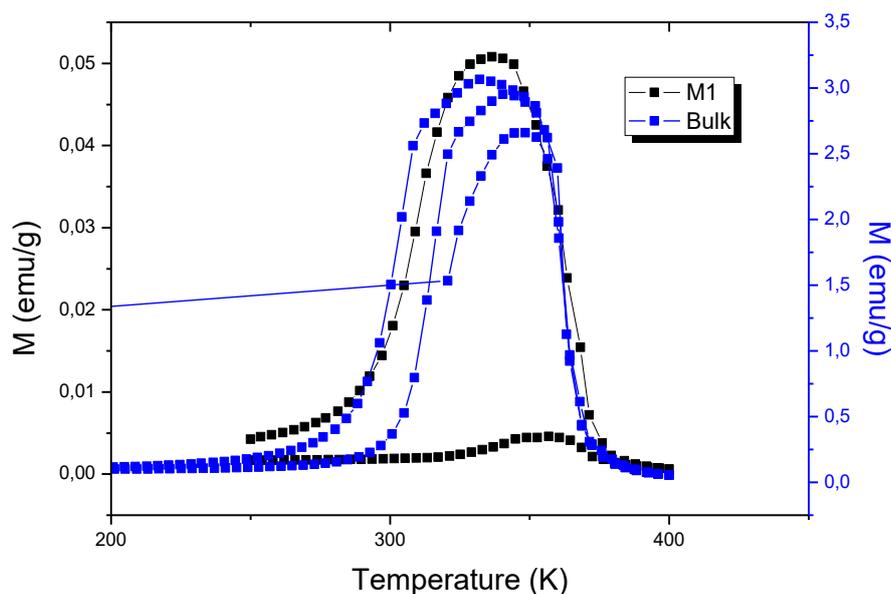


Figura 52: Comparativa entre la imanación de la muestra M1 y la aleación bulk

Vista la gran diferencia entre las temperaturas de transformación martensítica entre la muestra recién molida (*as-milled*) y la muestra retransformada (*retrans*) cabe suponer que la primera transformación inversa provoca un cambio significativo en la densidad y/o distribución de los defectos en la aleación.

Para analizar la influencia de dichos defectos en la imanación de saturación se han llevado a cabo medidas de imanación en función del campo magnético aplicado a 10 K, tanto en muestra M1 recién molida (*as-milled*) como en la muestra M1 calentada hasta temperaturas superiores a la de la primera transformación inversa (*retrans*). Dichas medidas se muestran en la Figura 53.

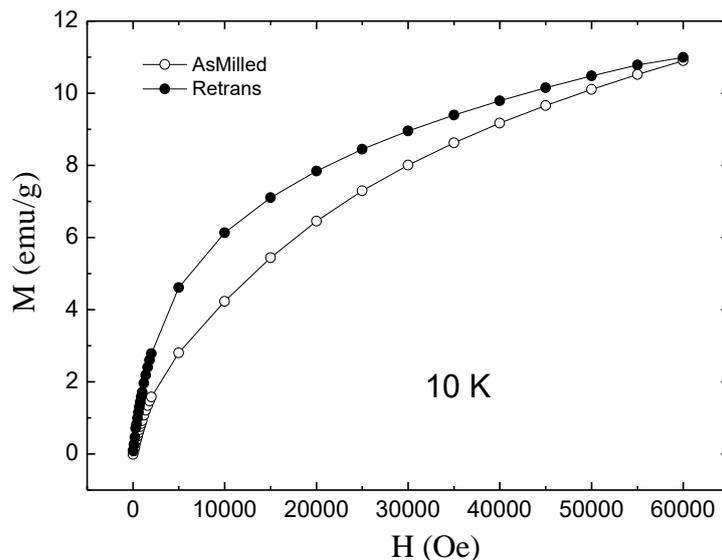


Figura 53: Medidas de imanación en función del campo a 10 K de la muestra martensítica M1.

Se puede observar que tanto la muestra retransformada como la muestra recién molida alcanzan la misma imanación de saturación ante un campo de 6 T. La principal diferencia es que ambas muestras tienen una aproximación diferente a la saturación, siendo la muestra *as-milled* a la que más le cuesta saturar. Tal y como se ha comentado en el apartado 1.2.5, esto sugiere que la muestra recién molida tiene una mayor contribución antiferromagnética, probablemente asociada a la formación de fronteras de antifase tras la molienda, asociadas a su vez a las dislocaciones producidas al moler.

Dado que cualquier medida magnética en austenita se realiza necesariamente después de retransformar, no es posible realizar un análisis comparativo de la respuesta magnética en austenita entre las muestras *as-milled* y *retrans*. En la Figura 54 se muestra la imanación en función del campo para la muestra M1 retransformada (y por tanto en fase austenítica) a 343K, la menor temperatura a la que podemos encontrar austenita (ver M(T) a 100 Oe).

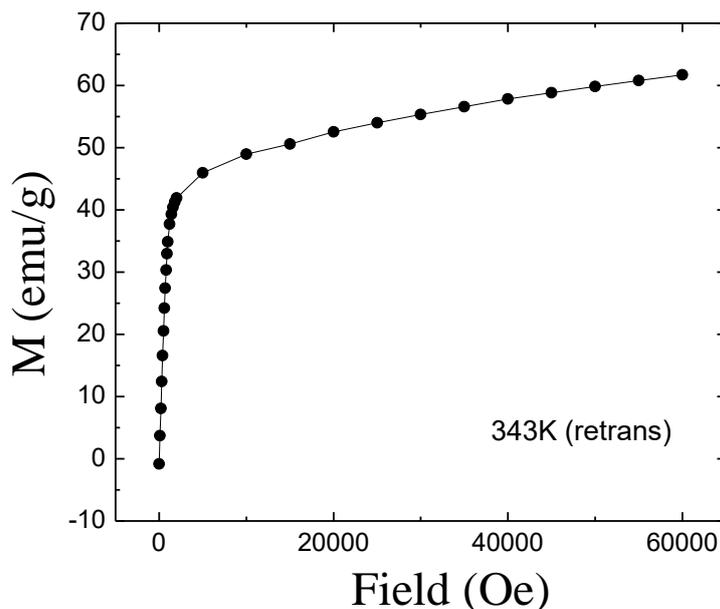


Figura 54: Medidas de imanación en función del campo a 343 K de M1 *retrans* (fase austenita).

Vemos que para el caso de la austenita se alcanza un valor más alto de imanación de saturación que para la martensita. Además, el valor de saturación es alcanzado de manera más rápida por la muestra austenítica, apreciándose un crecimiento abrupto en la misma cuando el campo aplicado comienza a ser significativo. Esto está de acuerdo con la naturaleza metamagnética de la aleación (ver Figura 36).

La comparativa mostrada en la Figura 55 nos permitirá apreciar las diferencias comentadas, las cuales son entendibles debido al mayor carácter ferromagnético que tiene la austenita.

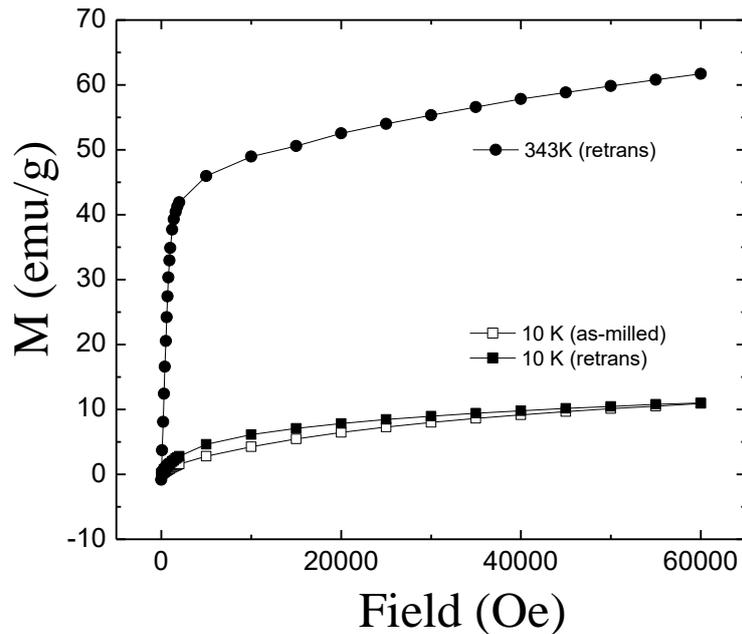


Figura 55: Comparativa de la imanación en función del campo magnético para las muestras martensítica (*as-milled* y *retrans*) y la muestra austenítica.

Tras el análisis individual de varias moliendas se realizaron varios análisis comparativos entre las mismas. Inicialmente se compararon las moliendas M1, M2 y M3, midiendo la imanación a saturación a 10 K de las tres muestras con el fin de ver la influencia de los defectos. La Figura 56 muestra el comportamiento de las muestras recién molidas (*as-milled*).

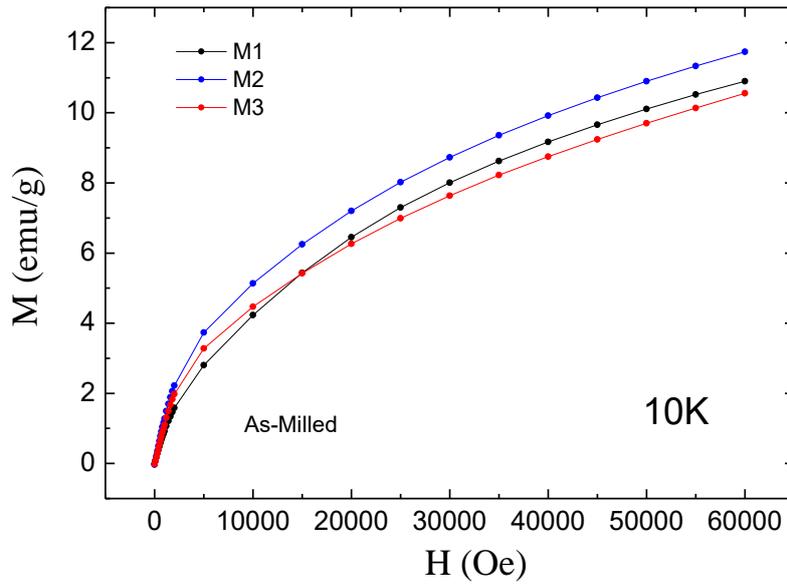


Figura 56: Imanación en función del campo a 10 K para las muestras M1, M2 y M3 en estado as-milled.

Para el caso de las moliendas martensíticas *as-milled* las variaciones no son significativas, alcanzándose un valor de imanación a saturación similar y con una aproximación a la misma también similar. No se aprecia una influencia de la molienda, lo que implica que el tamaño de grano no afecta significativamente al valor de imanación a saturación alcanzado.

Como conclusión se puede extraer que, en las muestras M, las tensiones introducidas que mediante DSC en el apartado 3.2.3 se vio eran responsables de la degradación de la transformación martensítica, no afectan a la imanación de saturación.

En la Figura 57 se muestra el análisis de las moliendas martensíticas, también a 10 K, pero en este caso con las muestras ya retrasmadas (tras el primer calentamiento).

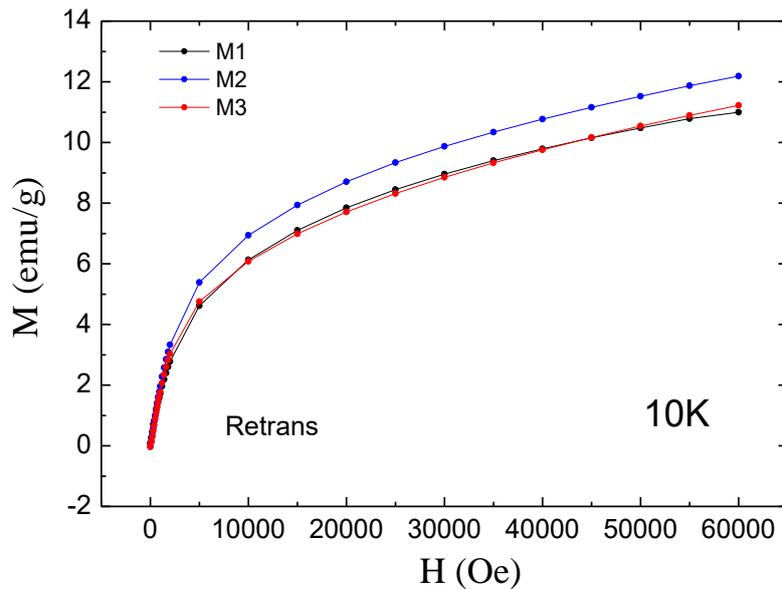


Figura 57: Imanación en función del campo a 10 K para las muestras M1, M2 y M3 en estado retrans.

El valor de imanación a saturación alcanzado es similar para las tres muestras retransformadas y no se aprecia una influencia del tamaño de grano. Realizando una comparativa con las muestras *as-milled* se pueden apreciar variaciones algo más significativas, como se ve en la Figura 58.

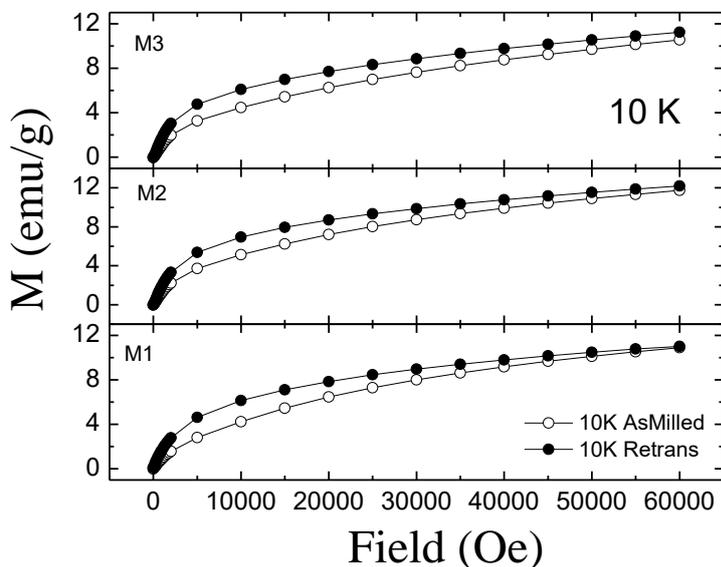


Figura 58: Influencia del tamaño de grano en las muestras M en estado *as-milled* y *retrans*.

Podemos ver como la muestra *retrans* satura antes que la muestra *as-milled*. Esto se debe a que la muestra al retransformar supone un cambio en la configuración de los defectos, el cual afecta de manera diferente según lo fina que es la molienda (influencia del tamaño de grano).

Se continuó comparando las muestras martensíticas retransformadas, en este caso se estudio su imanación a 343 K. Tras la retransformación de la martensita esta es la mínima temperatura a la que encontramos fase austenítica. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 59.

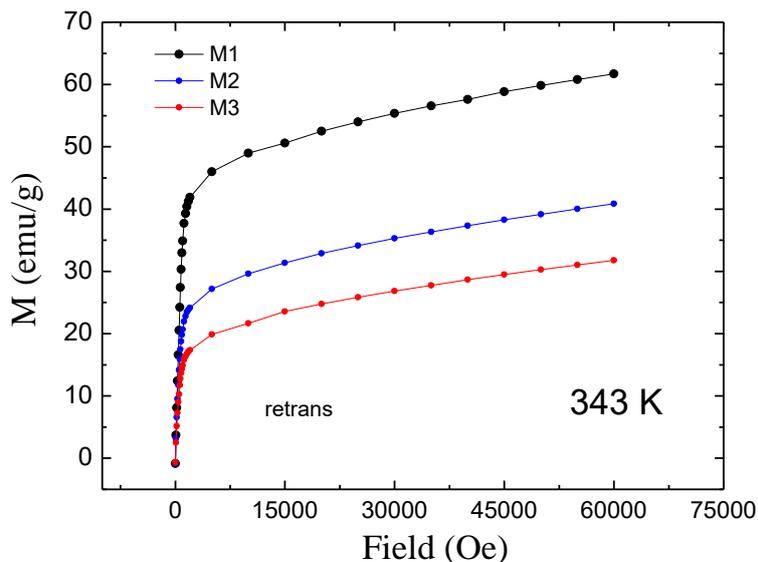


Figura 59: Imanación en función del campo a 343 K de las muestras M en estado *retrans*.

En este caso las variaciones obtenidas entre moliendas son espectaculares, llegando a reducirse la imanación a saturación a la mitad (de 60 a 30 emu/g) conforme más fina es la molienda. Debemos tener en cuenta los resultados del apartado 3.2.3, en donde se realizó un análisis magnético a la aleación bulk obteniéndose un valor de imanación de saturación de la aleación a 343 K bajo un campo de 6 T de 66 emu/g (Figura 36). Tras analizar las moliendas M bajo las mismas condiciones podemos ver como la imanación de saturación de M1 es muy parecida a la del bulk, de en torno a 62 emu/g. En cambio las moliendas M2 y M3 sufren una gran disminución.

Podemos concluir por tanto que la reducción del tamaño de grano degrada notablemente el magnetismo para muestras en fase austenítica. Esto se debe a que al moler más el material, se introducen una mayor cantidad de dislocaciones, las cuales forman más fronteras antifase que las que tenía originalmente la aleación. Al haber más fronteras antifase, hay mayor cantidad de dominios magnéticos orientados de manera diferente y está orientación al azar es lo que hace que se reduzca el carácter ferromagnético.

Análisis moliendas austeníticas (A)

Se continuó analizando las moliendas austeníticas con el objetivo de comparar la influencia de los defectos en las propiedades magnéticas en función de la fase cristalográfica en el que se realiza la molienda. En primer lugar, para analizar el efecto de la reducción del tamaño de grano (y el aumento de las tensiones asociadas) en la imanación de saturación de la martensita, se realizó una medida de la imanación en función del campo a 10 K en las muestras recién molidas. Dichas medidas se presentan en la Figura 60.

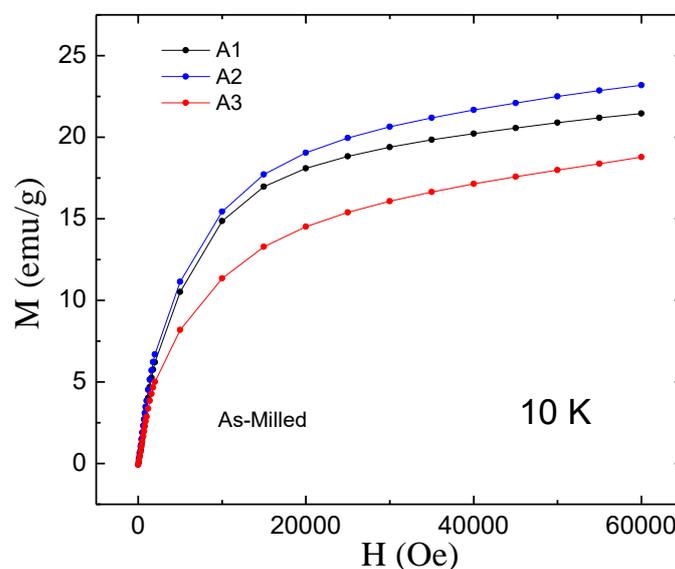


Figura 60: Imanación en función del campo a 10 K de las muestras A recién molidas.

En ese caso se observa una variación de la imanación de saturación con el tamaño de grano bastante más significativa que en las moliendas martensíticas (ver Fig. 56), siendo la máxima variación de unos 5 emu/g. Resulta curioso el hecho de que la muestra que alcanza una mayor imanación de saturación es la molienda intermedia A2, si bien el valor alcanzado no difiere mucho del obtenido en la molienda con mayor tamaño de grano.

Se realizaron las mismas medidas $M(H)$ a 10 K después de calentar las muestras por encima de la temperatura de transformación inversa (esto es, una vez retransformadas). Los resultados se muestran en la Figura 61.

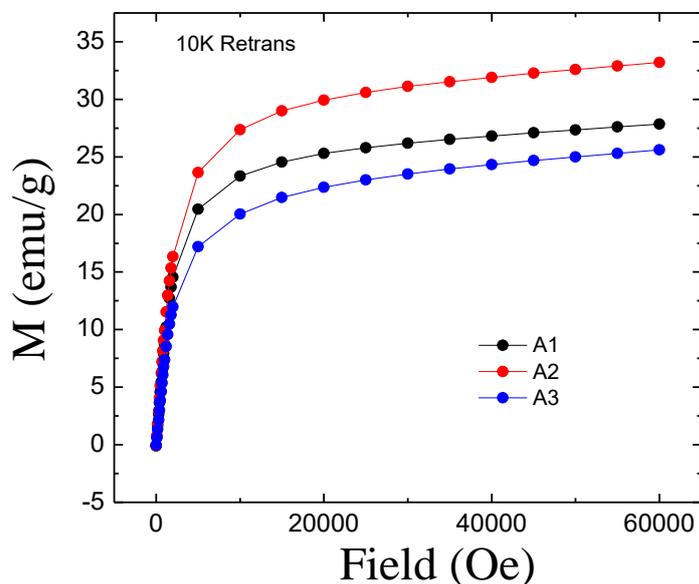


Figura 61: Imanación a saturación a 10 K de las muestras austeníticas tras retransformar.

Se observa cómo la muestra A2 presenta de nuevo la mayor imanación de saturación, mientras que en este caso son A1 y A3 las que alcanzan un valor similar. A simple vista los resultados de las muestras austeníticas *retrans* son significativamente diferentes a los de la muestra *as-milled*. Con el fin de valorar dichas diferencias, y al igual que se hizo con las muestras martensíticas, se decidió comparar los resultados de las muestras austeníticas *as-milled* y *retrans*. En la Figura 62 se comparan los resultados obtenidos para la muestra A1.

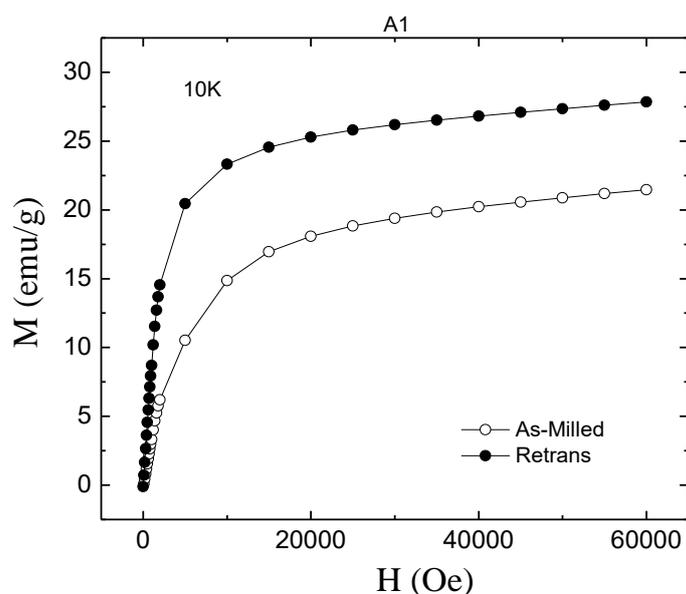


Figura 62: Comparativa imanación a saturación a 10 K de la muestra A1.

A diferencia de lo que ocurría en la molienda martensítica, en esta caso sí se observan variaciones significativas (de en torno al 25%) en la imanación de saturación de la martensita entre la muestra recién molida y la muestra retransformada. Esto indica la presencia de una gran cantidad de defectos como resultado de la molienda (en línea con la extraordinaria estabilización detectada en las medidas calorimétricas) cuya redistribución, propiciada por la transformación inversa, da lugar a la recuperación del ordenamiento ferromagnético.

En la Figura 63 se comparan los resultados obtenidos para la muestra A2.

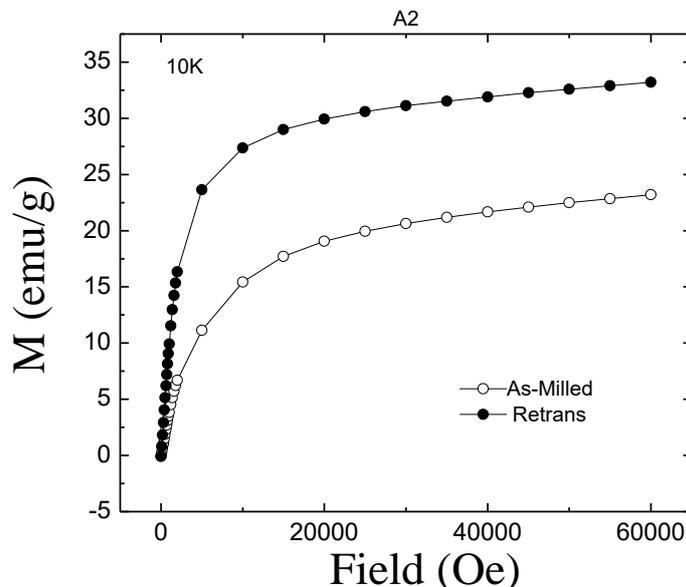


Figura 63: Comparativa imanación a saturación a 10 K de la muestra A2.

En este caso la diferencia entre la muestra *as-milled* y *retrans* es aún mayor, de en torno a 10 emu/g (28%). Da la sensación entonces de que cuanto más defectos se introducen mayor es la degradación de las propiedades magnéticas en las muestras recién molidas. Trataremos de verificar esto estudiando la molienda A3, más fina y con una mayor cantidad de defectos.

En la Figura 64 se comparan los resultados obtenidos para la muestra A3.

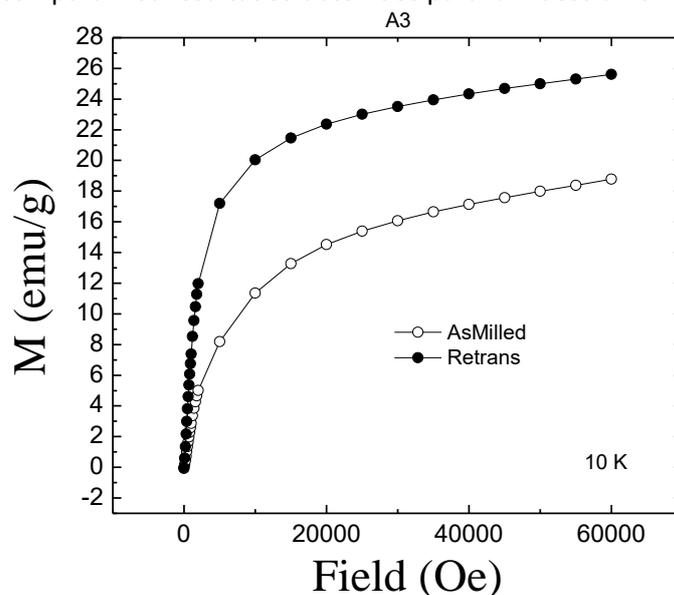


Figura 64: Comparativa imanación en función del campo a 10 K de la muestra A3.

Se corrobora la degradación observada en las muestras recién molidas; al igual que con la muestra A2 se aprecia una diferencia de unos 10 emu/g, constando la gran influencia de los defectos en la imanación se saturación de la martensita.

A continuación se estudia la imanación a saturación de las muestras austeníticas retransformadas a 343 K. Esto se ve en la Figura 65.

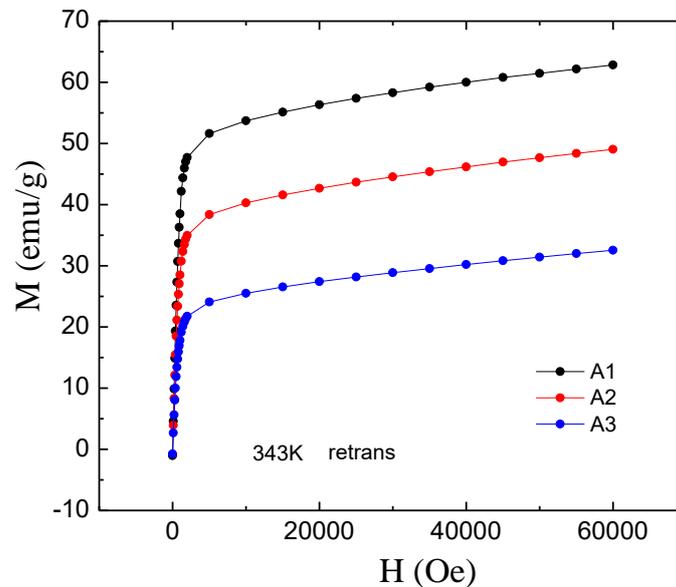


Figura 65: Comparativa imanación en función del campo de las moliendas austeníticas retrans a 343 K.

Al igual que con ocurría en las moliendas martensíticas, la reducción de la imanación de saturación de la austenita como consecuencia de la molienda es muy alta. De hecho, comparando con los resultados vistos en la Figura 59 se puede apreciar que la degradación es similar en ambos casos.

La comparativa entre las curvas $M(H)$ a 343 K (austenita) correspondientes a las moliendas martensíticas y austeníticas se presenta en la Figura 66. En ella se puede apreciar como las moliendas homologas M1/A1 y M3/A3 alcanzan el mismo valor de imanación de saturación. No ocurre lo mismo para las moliendas M2/A2, en donde hay una diferencia de casi 10 emu/g. Por otro lado se puede apreciar la diferente forma de aproximarse a la saturación, en donde destaca que las moliendas austeníticas saturan de manera ligeramente más rápida que las martensíticas.

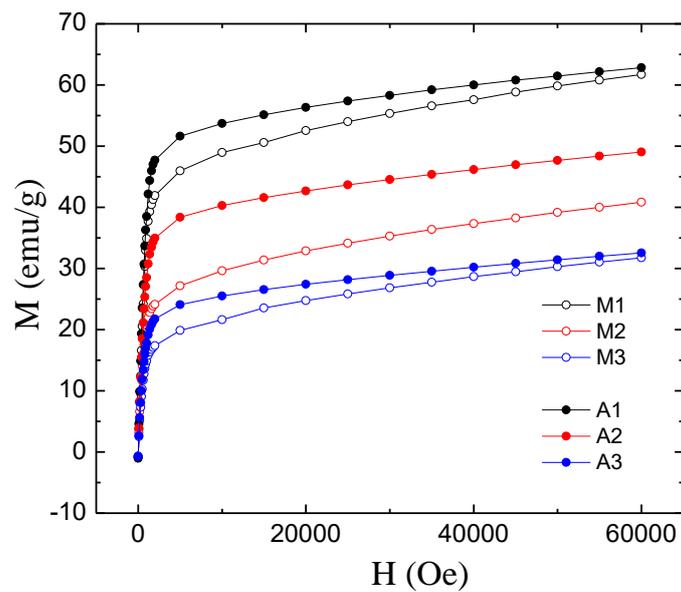


Figura 66: Imanación en función del campo a 343 K de las muestras martensíticas y austeníticas retransformadas.

El análisis magnético nos permite apreciar que las muestras en estado austenítico a temperatura ambiente se ven más afectadas por la molienda que las muestras en estado martensítico (M), sufriendo una degradación notable de sus propiedades magnéticas una vez la muestra retransforma.

Se verifica además que mediante la retransformación de las muestras, éstas logran recuperar el orden magnético perdido tras la molienda. Esto es muy llamativo ya que esta recuperación del magnetismo se logra sin alcanzar la temperatura de difusión atómica, a partir de la cual los procesos de ordenamiento atómico empiezan a tener lugar (tal y como se comentó en el apartado 1.2.4).

4. CONCLUSIONES

En este proyecto se ha estudiado la influencia de los defectos microestructurales inducidos mecánicamente en las propiedades magnetoestructurales de una aleación con memoria de forma metamagnética Ni-Mn-In-Co. Las principales conclusiones son las siguientes:

ELABORACIÓN DE ALEACIÓN METAMAGNÉTICA CON MEMORIA DE FORMA

- ♦ A partir de elementos puros se ha conseguido elaborar una aleación de composición $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}\text{Co}_5$ (no disponible comercialmente) que presenta transformación martensítica en torno a temperatura ambiente.
- ♦ La posterior caracterización microestructural y magnética de la aleación elaborada confirma su carácter metamagnético y su funcionalidad potencial.

INDUCCIÓN MECÁNICA DE DEFECTOS EN LA ALEACIÓN

- ♦ Mediante molienda mecánica se han conseguido introducir defectos microestructurales en la aleación sin modificar la estructura cristalográfica. La estabilización de la martensita y el anclaje de las interfases observados tras la molienda evidencian la generación de defectos que, sin embargo, no llegan a degradar la transformación martensítica hasta tal punto de que la misma no ocurra.
- ♦ Los principales efectos de la molienda son (a falta de un análisis microestructural más exhaustivo) la reducción del tamaño de grano y la introducción de dislocaciones y defectos puntuales tipo vacante.

INFLUENCIA DE LOS DEFECTOS MICROESTRUCTURALES EN LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA

- ♦ Se ha comprobado que la disminución del tamaño de grano no afecta a las temperaturas de transformación martensítica.
- ♦ Se ha observado una degradación de la transformación martensítica (disminución en la entalpía de transformación) está presumiblemente ligada a la inhibición de la transformación en las regiones más deformadas.
- ♦ Se ha visto como defectos introducidos por la molienda afectan drásticamente a la temperatura de transformación martensítica, produciéndose desplazamientos de hasta 100 K. Este efecto es más acusado si la molienda tiene lugar en fase austenítica.

INFLUENCIA DE LOS DEFECTOS MICROESTRUCTURALES EN LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS

- ♦ En todos los casos, los defectos introducidos por la molienda no afectan a la temperatura de Curie.

En el caso de las aleaciones molidas en martensita:

- ♦ Se ha visto como el tamaño de grano no afecta significativamente al valor de imanación a saturación alcanzado (las tensiones responsables de la degradación de la transformación martensítica no afectan a la imanación de saturación).
- ♦ Se observa una mayor contribución antiferromagnética tras la molienda, probablemente asociada a la formación de fronteras de antifase ligadas a dislocaciones.
- ♦ Se constata una gran influencia de los defectos en la imanación de la fase austenítica, con variaciones de hasta el 50%.

En el caso de las aleaciones molidas en austenita:

- ♦ Se observa una ligera variación de la imanación de saturación con el tamaño de grano.
- ♦ Se ve como la imanación de saturación de las muestras recién molidas es fuertemente afectada por la presencia de defectos, apreciándose variaciones de casi el 30%.
- ♦ Al igual que en el caso de la molienda martensítica, se observa un gran influencia de los defectos en la imanación de la fase austenítica, con variaciones de hasta el 50%.

Cabe destacar que la mayoría de las grandes variaciones en las propiedades de la aleación observadas tienen lugar como consecuencia de una redistribución de defectos asociada a la transformación inversa, no produciéndose en ningún momento difusión atómica. Esto hace posible modificar las características multifuncionales de las aleaciones con tratamientos térmicos a temperaturas moderadas.

Dado que el efecto de la molienda afecta notablemente a la transformación martensítica y al magnetismo de las aleaciones estudiadas, podemos concluir que la introducción de defectos se presenta como una alternativa interesante (y apenas explorada) para el control de sus respuestas magnetomecánicas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] L.C. Chang, T.A. Read, Trans. AIME. 191 (1951) 47.
- [2] G. Kurdjumov, Khandros, V.J. of Metal. 449 (1959) 7.
- [3] C.M. Wayman, Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, ed. T.W. Duering, K.N. Melton, D. Stockel, C.M. Wayman, Butterwoth-Heinemann Ltd. 1990.
- [4] A. Olander, Z. Kristall. 83 (1932) 145.
- [5] A.B. Greninger, Nature 141 (1938), p.38.
- [6] W.J. Buehler, F.E. Wang, Ocean. Eng. (1967) 105.
- [7] Z. Nishiyama, Martensitic Transformations, ed. M.Fine, M. Meshi, y C. Wayman, Academic Press, 1978.
- [8] C.M. Wayman, Introduction to crystallography of martensitic transformations. New York: MacMillan 1964.
- [9] K. Otsuka, C.M. Wayman, Shape Memory Materials, ed. K. Otsuka y C.M. Wayman, Cambridge University Press 1999.
- [10] C.M. Wayman, Progress in Materials Science 36, (1992) p. 203-224.
- [11] A.L. Roytburd, Mater. Scie. Eng. A 127 (1990) 229.
- [12] A.L. Roytburd, J. Phys. IV France C8 (1995) C8.
- [13] A. Planes, L.Manosa, Sol. Stat. Phys. 55 (2001) 159.
- [14] K. Otsuka, C. M. Wayman, Shape Memory Materials, Ed. K. Otsuka y C. M. Wayman, Cambridge University Press 1999.
- [15] J.R. Patel, M. Cohen, Acta Metall. 1 (1953) 531.
- [16] K. Ullakko, J.H. Huang, C. Kanter, R.C. O'Handley, V.V. Kokorin, Appl. Phys. Lett. 69 (1996).
- [17] K. Ullakko, J. Mater. Eng. Performance 5 (1996) 405.
- [18] F. Heusler, Verh. Dtsch. Phys. Ges.5 (1903) 219.
- [19] H. Hosoda, T. Sugimoto, K. Ohkubo, S. Miura, T. Mori, S. Miyazaki, Int. J. Appl. Elect. Mech. Vol. 12 (2000), p.9.
- [20] R.D. James, M.Wuttig, Philos Magazine A Vol 77 (1998), p.1273.
- [21] T. Sakamoto, T. Fakuda, T. Kakeshita, T. Takuchi, K. Kishio, Sci. Tech. Adv. Mater. 5 (2004) 35.

- [22] J. Webster. Heusler Alloys (2006)
- [23] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, Phys. Rev. B 73 (2006) 174413.
- [24] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, Phys. Rev. B 72 (2006) 14412.
- [25] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, Mater Sci. Eng. A438-440 (2006) 911.
- [26] V. A. Chernenko, "Compositional instability of beta-phase in Ni-Mn-Ga alloys", Scripta Mater. 40 (1999) 523.
- [27] V. Recarte, J.I. Pérez-Landazábal, V. Sánchez-Alarcos, J.A. Rodríguez-Velamazán, "Dependence of the martensitic transformation and magnetic transition on the atomic order in Ni-Mn-In metamagnetic shape memory alloy", Acta Mater 60 (2012) 1937.
- [28] V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J.I. Pérez-Landazábal, G.J. Cuello, "Correlation between atomic order and the characteristics of the structural and magnetic transformations in Ni-Mn-Ga shape memory alloy", Acta Materialia 55 (2007) 3883.
- [29] V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J.I. Pérez-Landazábal, Eduard Cesari and J.A. Rodríguez-Velamazán, "Long-Range atomic order and entropy change at the martensitic transformation in a Ni-Mn-In-Co metamagnetic shape memory alloy", Entropy 2014, 16, 2756-2767.
- [30] V. Recarte, J.I. Pérez-Landazábal, V. Sánchez-Alarcos, "Dependence of the relative stability between austenite and martensite phases on the atomic order in a Ni-Mn-In metamagnetic shape memory alloy", Journal of Alloys and Compounds 536S (2012) S308-S311.
- [31] J. Enkovara, O. Heczko, A. Ayuela and R.M. Nieminen: Phys. Rev. B Vol. 67 (2003), p.212405.
- [32] Kustov S, Corró ML, Pons J, Cesari E, ApplPhysLett 2009; 94:191901.
- [33] I. Unzueta, J. López-García, V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, J. A. Rodríguez-Velamazán, J. S. Garitaonandia, J. A. García, and F. Plazaola, "119Sn Mössbauer spectroscopy for assessing the local stress and defect state towards the tuning of Ni-Mn-Sn alloys", Appl. Phys. Lett. 110, 181908 (2017)
- [34] S. Larumbe, I. Unzueta, V. Sánchez-Alarcos, J.I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, J.A. García, F. Plazaola, "Low temperature magnetic properties of a Ni₅₀Mn₃₄In₁₆ ball-milled metamagnetic shape memory alloy" Journal of Alloys and Compounds 447 (2016) 16–20
- [35] V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J.I. Pérez-Landazabal, S. Larumbe, R. Caballero-Flores, I. Unzueta, J.A. García, F. Plazaola and J.A. Rodríguez-Velamazán, "Mechanically induced disorder and crystallization process in Ni-Mn-In ball-milled alloys", Journal of Alloys and Compounds 689 (2016) 983-991