



## PROYECTO FIN DE CARRERA

# “INFLUENCIA DE TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE TEMPLE EN LAS PROPIEDADES DE LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA EN ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA Ni-Fe-Ga”

Departamento de Física

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de  
Telecomunicación

Alumno: Daniel Alonso de Robador Lorente

Tutores: Vicente Sánchez-Alarcos Gómez  
Vicente Recarte

Pamplona, 21 de junio de 2013

# ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	4
<b>1.1. Introducción a las aleaciones con memoria de forma</b> .....	4
<b>1.2. Transformación martensítica</b> .....	6
<b>1.3. Propiedades de las aleaciones con memoria de forma</b> .....	11
1.3.1. Efecto memoria de forma.....	11
1.3.2. Superelasticidad.....	12
1.3.3. Efecto memoria de forma magnética.....	13
<b>1.4. Aleaciones Ni-Fe-Ga</b> .....	15
1.4.1. Fase $\gamma$ .....	17
<b>1.5. Objetivos</b> .....	17
<b>2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES</b> .....	19
<b>2.1. Preparación de muestras</b> .....	19
2.1.1. Elementos de corte.....	19
2.1.2. Microbalanza de precisión.....	20
2.1.3. Encapsulado para microanálisis.....	20
2.1.4. Microlijado para el estudio óptico.....	21
2.1.5. Horno vertical de vacío.....	22
<b>2.2. Caracterización microestructural</b> .....	24
2.2.1. Microscopio óptico.....	24
2.2.2. Microscopio electrónico de barrido.....	25
2.2.3. Calorímetro diferencial de barrido DSC.....	26
<b>3. CARACTERIZACIÓN</b> .....	31
<b>3.1. Efecto de los tratamientos en la microestructura</b> .....	38

<b>4. RESULTADOS EXPERIMENTALES</b> .....	40
<b>4.1. Tratamientos de temple</b> .....	40
<b>4.2. Tratamiento de envejecimiento post-templado</b> .....	46
4.2.1. Tratamiento post-templado. Temperatura de temple 673 K.....	48
<b>4.3. Comparativa tratamientos pos-templado</b> .....	54
<b>4.4. Energía de activación</b> .....	66
<b>5. CONCLUSIONES</b> .....	69
<b>6. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	72

# 1. INTRODUCCIÓN

En este proyecto se ha estudiado la influencia de los tratamientos térmicos de recocido y temple en las propiedades de la transformación martensítica de una aleación con memoria de forma en base Ni-Fe-Ga. Para la comprensión del mismo, es necesaria una introducción a las propiedades más importantes de este tipo de aleaciones.

## 1.1. INTRODUCCIÓN A LAS ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA

Las aleaciones que presentan el efecto de memoria de forma están integradas dentro de los llamados ‘materiales inteligentes’. Se consideran materiales inteligentes aquellos que tienen la capacidad de cambiar sus propiedades físicas y estructurales de un modo reversible y controlable bajo la influencia de un estímulo externo concreto. Las aleaciones con memoria de forma, SMA (del inglés, “Shape Memory Alloy”) son aleaciones metálicas que, después de una deformación vuelven a su forma original cuando se someten a distintos estímulos externos. Dichos materiales, dentro de un rango de temperaturas, pueden ser deformados hasta casi un 10% volviendo a recuperar su forma original al ser descargados. A continuación se va a hacer un resumen de la historia de estas aleaciones.

En 1932 el sueco A. Ölander descubrió un comportamiento pseudoelástico al trabajar con una aleación Au-Cd. Esta fue la primera observación del fenómeno memoria de forma, en concreto la superelasticidad [1]. Más tarde, en 1938, A.B. Greninger y V.G. Moorian observaron cómo en la medida que crecía o decrecía la temperatura, aparecía y desaparecía la fase martensítica en una aleación Cu-Zn [2]. Todo ello culminó cuando W. Bhueler y sus colaboradores en el Naval Ordnance Laboratory, en 1962, desarrollaron una aleación de Níquel y Titanio con un efecto memoria de forma mucho más pronunciado que el anteriormente descubierto en la aleación Au-Cd. A esta aleación Ni-Ti se le conoce con el nombre de Nitinol, que son las siglas de Ni-Ti Naval Ordnance Laboratory [3]. Este gran descubrimiento inició una revolución en el estudio de estos nuevos materiales y la búsqueda de nuevas aleaciones con efecto memoria de forma, el estudio de su comportamiento mecánico y sus posibles aplicaciones. Se han desarrollado distintas aleaciones con esta propiedad y sus aplicaciones se han incrementado fuertemente en los últimos años, pero aun así, el Nitinol sigue siendo la aleación más extendida y comercial debido a sus excelentes propiedades mecánicas, su resistencia a la corrosión y otras propiedades más complejas, como la biocompatibilidad, entre otras, siendo muy utilizada en ortodoncia y biomedicina.

El descubrimiento de las aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas (FSMA) tienen su origen en el año 1996, cuando Ullakko et al. demostró las nuevas particularidades que presentaban este tipo de aleaciones. Lo hizo mediante un compuesto Ni-Mn-Ga, donde se obtuvo por primera vez, una deformación inducida por campo magnético [4]. Se descubrió que cuando la martensita es ferromagnética, es posible llegar a una deformación macroscópica, debido a la redistribución de dominios cristalinos, como consecuencia de aplicar un campo magnético. Este fenómeno es conocido como “deformación inducida por campo magnético (MFIS)”. La aplicación de un campo magnético puede provocar elongaciones del 6% llegando incluso al 10%.

Hasta ahora las principales aleaciones ferromagnéticas que se han estudiado han sido los sistemas ternarios compuestos por Ni-Mn-Ga y por Ni-Mn-In. Por su deformación son de gran interés para aplicaciones tecnológicas como sensores y actuadores, presentando unas condiciones perfectas como componentes de sistemas refrigeradores.

Otra característica de este tipo de aleaciones es que presenta características magnéticas distintas en las fases de alta y baja temperatura. Si coincide la transformación martensítica en el mismo rango de temperaturas con la transición magnética, se obtiene una variación de entropía magnética muy grande y una posible aparición del efecto magneto-calórico (variación de temperatura al aplicar un campo magnético).

Este tipo de aleaciones tienen muchas aplicaciones interesantes en diversos campos, y han cobrado gran interés comercial debido al amplio rango de funciones que pueden cumplir en el área de la medicina, concretamente la odontología y también en aplicaciones electrónicas como sensores o actuadores. También usados en robótica, industria o la ingeniería.

El cambio de forma que experimentan las SMA ante tensiones mecánicas, variaciones de temperatura, de campos eléctricos o campos magnéticos es debido a una transformación de fase estructural denominada transformación martensítica. Esta transformación también se produce en otros muchos materiales, pero en el caso de las SMA, tiene un carácter termo-elástico que las dota de propiedades únicas. Es un tipo de transformación reversible que tiene lugar entre dos fases sólidas y que da lugar a diversas propiedades termomecánicas, tales como la pseudoelasticidad, la memoria de forma, la superelasticidad o una alta capacidad de absorber vibraciones (amortiguamiento), todas ellas fundamentadas en el movimiento de los dominios cristalinos o variantes formados en la transformación martensítica [5-7].

## 1.2. LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA

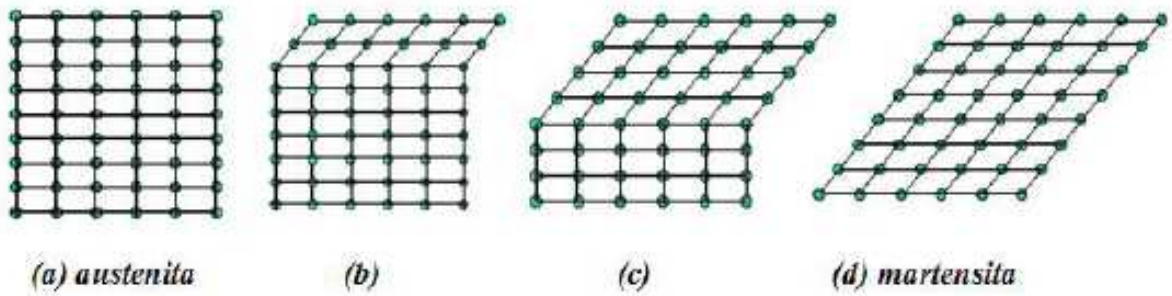
La transformación martensítica es una transformación estructural sólido-sólido entre una fase de alta temperatura denominada austenita y una fase de baja temperatura, de menor simetría cristalina, denominada martensita [8]. El hecho de que sea una transformación de primer orden hace que se produzca un cambio de entalpía y en consecuencia habrá una liberación de calor así como histéresis térmica, cambio de volumen y coexistencia de las fases de alta y baja temperatura donde tiene lugar la transformación [9].

La transformación martensítica es una transformación displaciva. Esto significa que es una transformación sin difusión atómica. Mediante pequeños deslizamientos de los átomos (distancias inferiores a las interatómicas), se llega a la constitución de la nueva fase, así pues no se produce rotura de enlaces atómicos [10]. Estas transformaciones por desplazamiento son independientes del tiempo ya que no es necesaria una migración atómica [11-12]. El movimiento de la interfase es tremendamente rápido, limitado solamente por la velocidad del sonido, por lo que son independientes del tiempo para la difusión [13]. Otra característica es que se puede producir a muy bajas temperaturas, donde no es posible ningún proceso de difusión [14].

Debido a que los desplazamientos atómicos son menores que la distancia interatómica, la interfase entre austenita y martensita son coherentes y están constituidas por un plano que permanece invariante durante la transformación, el cual recibe el nombre de *plano invariante* o *plano de hábito*.

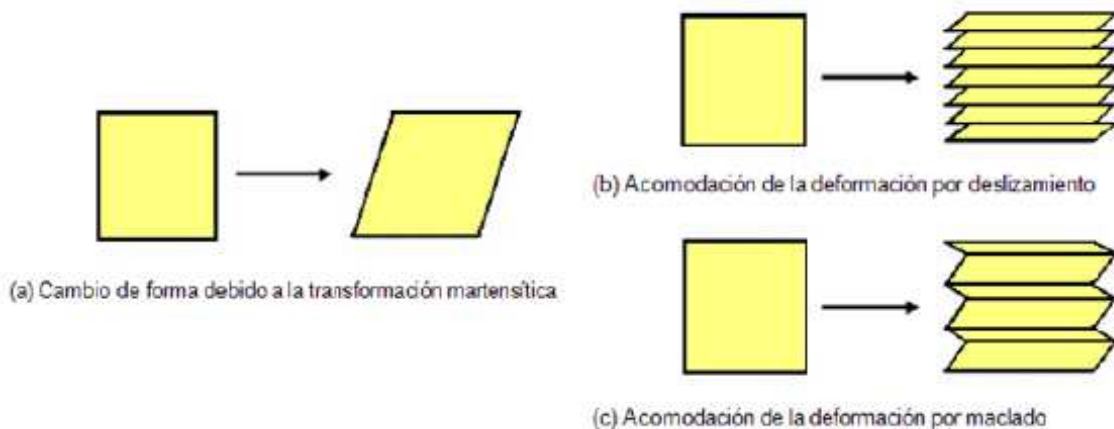
Desde el punto de vista cristalográfico, la transformación martensítica se puede entender como la superposición de dos procesos; una *deformación homogénea* de la red cristalina y una *cizalladura invariante* de la nueva red.

La deformación homogénea de la red cristalina es el proceso a través del cual se pasa de una estructura completamente austenítica a otra completamente martensítica mediante un proceso de cizalladura de determinados planos atómicos [15]. Dicha deformación del material da lugar a la aparición de energías elásticas y superficiales en el entorno de la zona transformada condicionando la transformación hasta el punto de poder llegar a detenerla. Puede observarse en la figura 1.1.



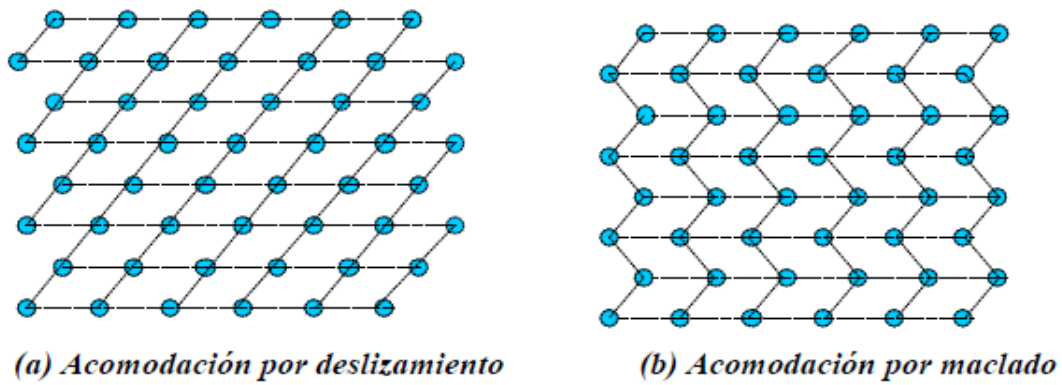
**Figura 1.1:** Evolución de la transformación estructural entre la fase austenítica (a) y la fase martensítica (d), mediante el desplazamiento de diferentes capas de átomos (b) y (c).

Una vez establecida la nueva estructura, para acomodarla y minimizar las energías emergentes elásticas y superficiales producidas por las deformaciones, tiene lugar entonces el segundo proceso, deformando la nueva red cristalina mediante el proceso de cizalladura invariante. Dos son los mecanismos por los cuales puede producirse este proceso, bien por deslizamiento o bien por maclado [16-17]. En la figura 1.2 se pueden observar los distintos mecanismos.



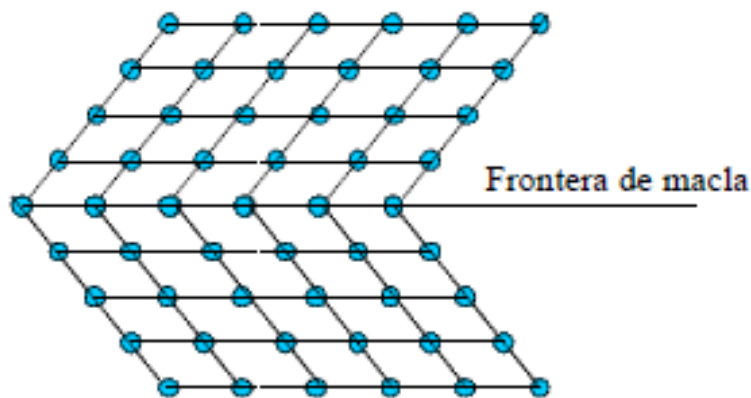
**Figura 1.2:** Representación de los distintos mecanismos de acomodación.

En ambos la forma macroscópica apenas varía al pasar de austenita a martensita. La principal diferencia entre estos dos mecanismos reside en el hecho de que el proceso de deslizamiento conlleva la rotura de los enlaces atómicos, mientras que el maclado puede acomodar cambios de formas sin roturas de enlaces, y por tanto, de modo reversible. Puesto que las propiedades de las aleaciones con memoria de forma se basan en la reversibilidad de la transformación martensítica, el maclado será el proceso predominante. En la figura 1.3 se ilustran los citados tipos de acomodación.



**Figura 1.3:** *Mecanismos de acomodación desde el punto de vista atómico. Si se comparan las esquinas de las estructuras de la figura 1.3 puede verse como el proceso de acomodación por deslizamiento requiere que los enlaces atómicos se rompan, mientras que en la de maclado los enlaces permanecen intactos.*

El proceso de acomodación por maclado juega un importante papel en el efecto memoria de forma y por ello se va a entrar con mayor detalle. Como puede verse en la figura 1.4, la frontera del maclado es un plano especular. Cuando nos situamos en la frontera, la visión en una dirección es especular con respecto a la otra. Los átomos situados en esa frontera, ven el mismo número y tipo de enlaces en ambas direcciones. Algunas propiedades de esas fronteras son que tiene una energía muy baja y son bastante móviles, por ello, la relativa estabilidad de la fase martensítica no se ve fuertemente afectada por el número o la localización de esas fronteras.

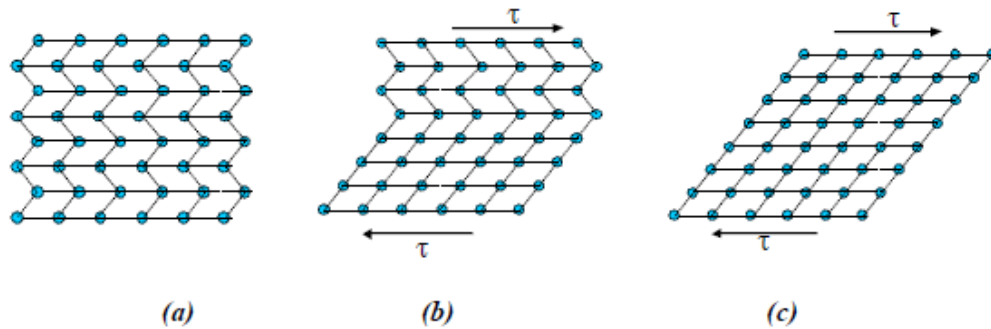


**Figura 1.4:** *Vista esquemática de la frontera de maclado.*

Como consecuencia de la baja energía y movilidad de las fronteras de macla, si se aplica una tensión a la estructura acomodada por maclado las fronteras de maclado se moverán fácilmente, produciendo una forma que se acomoda mejor a la tensión aplicada. El resultado de mover una



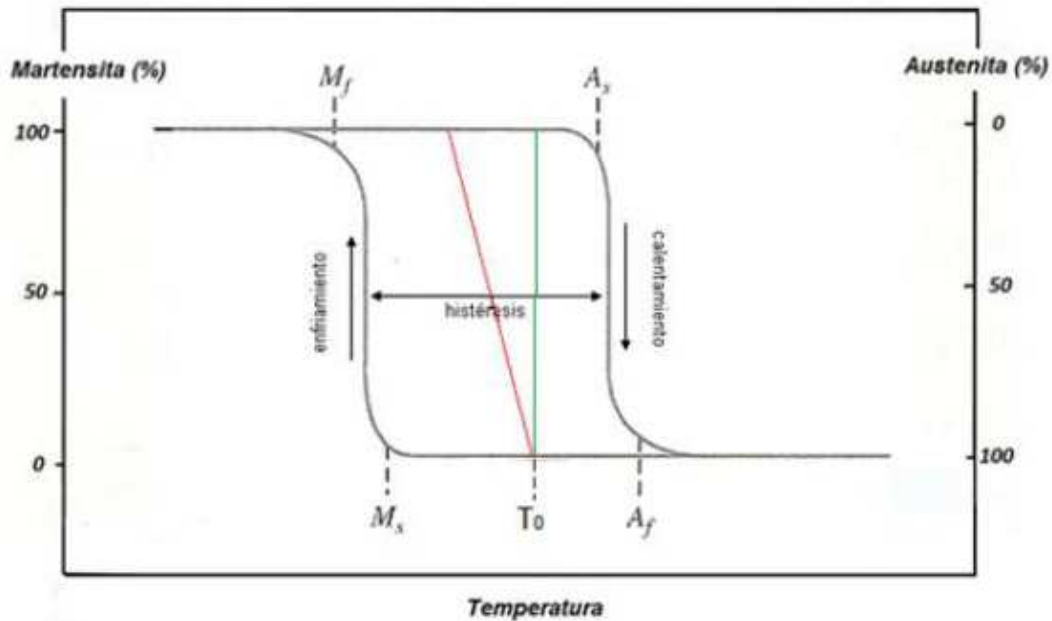
frontera de maclado es convertir un dominio cristalográfico (o variante) en otro. En el caso ideal se obtendrá una única variante si el esfuerzo externo aplicado es suficientemente grande. La figura 1.5 muestra el movimiento de las variantes del maclado en la dirección del esfuerzo externo aplicado.



**Figura 1.5:** Representación del movimiento de las variantes del maclado en la dirección del esfuerzo externo aplicado.

Si la variación entre las fases de alta temperatura y baja temperatura, correspondientes a las fases austenita y martensita respectivamente, son mínimas y la formación de variantes que se producen por el cambio a la nueva fase no va acompañada de una deformación plástica irreversible, se puede considerar la transformación martensítica como totalmente reversible. Así pues la estructura de la austenita que teníamos al inicio puede recuperarse totalmente si realizamos la transformación inversa. En este caso, la transformación recibe el nombre de transformación martensítica termoelástica, y es la que se produce en las aleaciones con memoria de forma [18]. Se dice que es termoelástica porque cualquiera que sea el esfuerzo y temperatura aplicados en el punto donde se produce la transformación, se establece un estado de equilibrio termoelástico. Este equilibrio viene dado por un balance local de las fuerzas que actúan sobre la interfase que separa las dos fases de alta y baja temperatura. Si dicha transformación se produjera en condiciones de equilibrio termoelástico total, la transformación martensítica sería ideal, y por tanto la histéresis tendería a cero. No obstante se trata de un proceso real y en todos los casos existe histéresis ya que los estados de equilibrio y las transformaciones no son perfectas y pueden existir elementos disipadores que provocan irreversibilidad. Uno es la energía elástica relacionada con el cambio de forma que puede llegar a producir una deformación plástica y el otro es la interacción entre las distintas variantes que se producen en la fase martensítica. Una característica importante es que las transformaciones martensíticas termoelásticas son función únicamente de la temperatura [19], por tanto si la temperatura se mantiene constante no se producirá transformación alguna sea cual sea la distancia a la temperatura de inicio de la misma.

Desde el punto de vista macroscópico, la transformación directa, esto es, el cambio de la fase austenítica a la fase martensítica, comienza al enfriar por debajo de una temperatura  $M_s$  (Martensite start) y finaliza a la temperatura de  $M_f$  (Martensite finish), cuando la totalidad de la fase austenítica ha sido transformada en fase martensítica. La transformación inversa ocurre en el calentamiento y comienza a una temperatura  $A_s$  (Austenite start), donde comienza la formación de la fase austenítica, hasta la temperatura  $A_f$  (Austenite finish) donde la fase se ha transformado completamente en austenítica.



**Figura 1.6:** Fracción de fase martensítica formada, en función de la temperatura. Se pueden observar los casos, sin término elástico ni disipativo (línea vertical en  $T_0$ ), con energía elástica pero sin término disipativo (línea inclinada en  $T_0$ ), proceso real ciclo completo de transformación con términos elásticos y disipativos (ciclo).

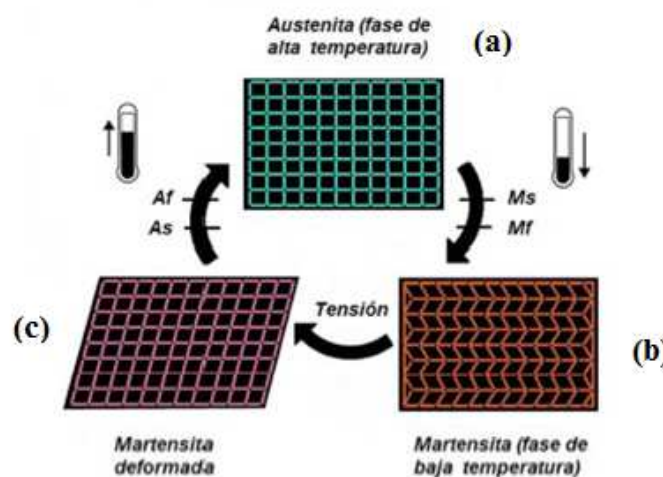
En la figura 1.6 se puede observar con claridad tres casos distintos. En el caso ideal, sin términos elásticos ni disipativos, la transformación tendría lugar a una temperatura exacta  $T_0$ , llamada temperatura de equilibrio. La presencia de un término elástico, provoca que la transformación requiera un intervalo de temperaturas para su consecución, pero sin variación en la temperatura de transformación, por lo que  $T_0$  no varía y las transformaciones directa e inversa coinciden. En el tercer caso, el real, además del aumento del intervalo de temperaturas de transformación por contribuciones elásticas, aparecerá histéresis provocada por la pérdida de energía en los procesos disipativos. Como se puede comprobar, las transformaciones directa e inversa no se superponen debido al fenómeno de la histéresis. Es por esto que se cumple  $A_s > M_f$  y también se cumple que  $A_f > M_s$ . La magnitud de la histéresis depende de la aleación utilizada. Normalmente oscila en el intervalo de temperaturas comprendido entre 20 K y 40 K en aleaciones con memoria de forma.

## 1.3. PROPIEDADES DE LAS ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA

La distinción de las SMA respecto a otras aleaciones convencionales y el resto de metales reside en las peculiares propiedades (termo-magneto-calóricas) de la transformación martensítica termoelástica que presentan, entre las que se encuentran el efecto memoria de forma, la superelasticidad o el efecto memoria de forma magnético.

### 1.3.1. Efecto memoria de forma

Cuando se le aplica una tensión a una aleación con memoria de forma que se encuentre en la fase de baja temperatura (fase martensítica) se puede producir una deformación de la estructura por el crecimiento de variantes orientadas favorablemente respecto a esta tensión. Una vez producida esta deformación de la estructura atómica del material, si éste es calentado hasta una temperatura tal que se encuentre por encima de  $A_f$ , se producirá la transformación martensítica inversa a través de la cual la estructura atómica recobrará la orientación de la fase austenítica y, por tanto, la aleación su correspondiente forma. Una vez que la forma se ha recuperado en  $A_f$ , no hay más variaciones en la forma cuando el elemento es enfriado por debajo de  $M_f$  y la memoria de forma puede solo ser reactivada deformando la martensita otra vez. Este fenómeno de recuperación de la forma estructural de un material deformado mediante el aumento de temperatura se denomina efecto memoria de forma simple (SME) [20]. El efecto SME se ilustra de forma esquemática en la figura 1.7.



**Figura 1.7:** Representación gráfica del efecto memoria de forma mediante la aplicación de un esfuerzo externo y la variación de temperatura.

Como se puede comprobar, partimos de temperaturas superiores a  $A_f$ , donde el material se encuentra en fase austenítica (a). Se varía la temperatura haciéndola descender hasta que haya superado la temperatura  $M_f$ , con lo que todo el material se encuentra en fase de baja

temperatura, no habiendo existido ningún cambio de forma macroscópico al producirse la transformación mediante un proceso de acomodación (b). Se aplica a continuación un esfuerzo externo que deforme la estructura martensítica debido al crecimiento de las variantes orientadas favorablemente en el sentido de la esfuerzo externo (c). Al cesar la tensión externa sobre el material y elevar la temperatura por encima de  $A_f$ , cuando la totalidad de la estructura es austenítica y habiéndose producido la transformación martensítica inversa, desaparece la deformación del material y se recupera la estructura inicial (a).

### 1.3.2. Superelasticidad

Cuando una SMA está a una temperatura superior a  $A_f$ , es posible inducir la transformación martensítica mediante la aplicación de un esfuerzo externo [21]. Esto es debido a que el trabajo realizado por dicho esfuerzo supone una contribución adicional a la fuerza responsable de la transformación. El aumento de la temperatura de transformación está restringido a las tensiones inferiores al límite elástico, donde es posible una transformación termoelástica reversible a temperaturas superiores a  $M_s$ .

Por tanto, se puede afirmar que una aleación con memoria de forma exhibe superelasticidad cuando esta es deformada en un rango de temperaturas superior a  $A_f$ , y en el cual se forma martensita termoelástica bajo la aplicación de una determinada tensión mecánica. Cuando la tensión deja de aplicarse, la deformación desaparece espontáneamente y la aleación revierte a la fase original.

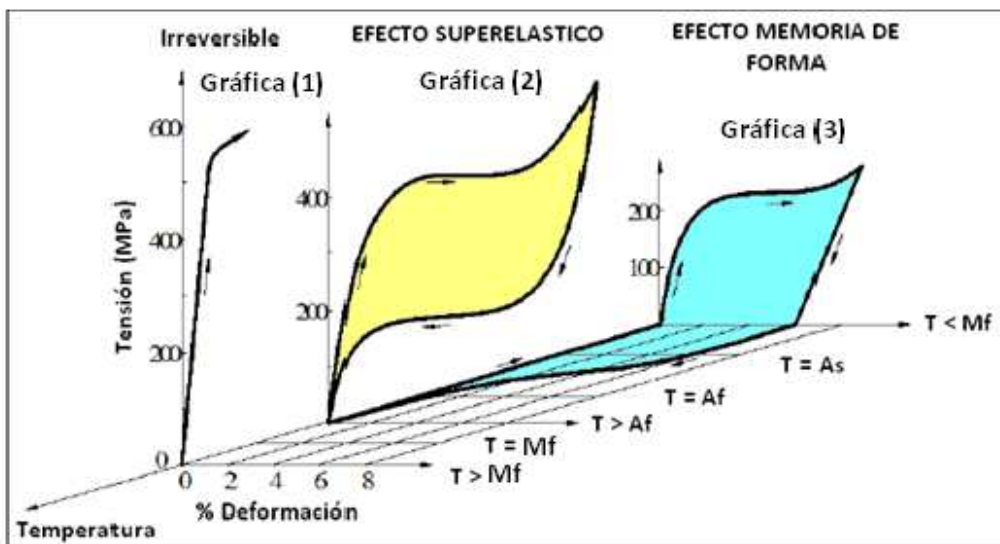


Figura 1.8: Diagrama tridimensional  $T, \epsilon, \sigma$  para las gráficas (1) austenita sin llegar a transformar, (2) efecto superelástico, (3) efecto memoria de forma.

En la figura 1.8 se muestra el diagrama tridimensional temperatura, tensión, deformación. En la curva (1) la temperatura está por encima de  $M_f$ , por tanto el material se comporta como un metal convencional que es tensionado hasta la rotura. Se puede observar la zona elástica, lineal, y el cambio que experimenta al entrar en la zona plástica. La curva (3) muestra el efecto memoria de forma, cómo la aplicación de una tensión a una temperatura menor que  $M_f$  causa gran deformación la cual es totalmente recuperada con un simple calentamiento por encima de la temperatura  $A_f$ . Por último, la curva (2) representa el fenómeno de la superelasticidad, producida cuando la aleación es deformada al aplicar tensión en fase austenita, dando lugar a una fase martensita provisional, inestable. Una vez que cesa esa tensión, el material vuelve automáticamente a recuperar la deformación sin necesidad de calentamiento siempre que se encuentre a una temperatura por encima de la  $A_f$ .

En algunos materiales se han conseguido deformaciones del orden del 10% debido a este fenómeno, recuperando totalmente la deformación producida. Las aplicaciones de la superelasticidad son numerosas, como por ejemplo, alambres de ortodoncia (ejercen tensiones elásticas sobre los dientes mal posicionados para conseguir la forma de la arcada perfecta, son tensiones bajas y constantes de carácter elástico), sistemas de amortiguación, blindajes, etc.

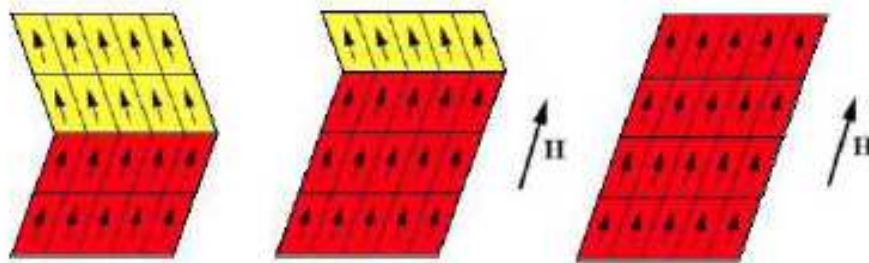
### 1.3.3. Efecto memoria de forma magnética

Otra de las propiedades es a la capacidad de *deformación inducida por campo magnético*, denominada MFIS (Magnetic Field Induced Strain). Esta propiedad no se da en todas las aleaciones con memoria de forma, es exclusiva de las ferromagnéticas, y solo tendrá lugar a temperaturas inferiores a la de transformación,  $M_s$ , y a la de Curie,  $T_c$ .

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. Sobre este fenómeno tienen importancia parámetros críticos como la tensión de demaclado o la anisotropía magnetocristalina, los cuales son muy importantes.

Si se aplica un campo magnético externo, la imanación tiende a rotar desde unas determinadas direcciones cristalográficas denominadas direcciones de *imanación fácil*, hacia la dirección del campo magnético. El parámetro de la imanación de saturación es muy importante ya que cuanto mayor sea, mayor será la tendencia a rotar hacia el esfuerzo externo. Si la energía de anisotropía es alta, las imanaciones están fuertemente fijadas a las orientaciones

crystalográficas 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 a lo largo de la frontera entre variantes que ejercerá presión en la frontera y producirá el movimiento de las fronteras entre variantes, resultando una reorientación de variantes y creciendo aquellas que estén orientadas en la dirección del campo externo aplicado, como se puede apreciar en la figura 1.9. Esto se producirá siempre y cuando el campo aplicado sea superior a la tensión de demaclado. Esta redistribución de dominios cristalinos como consecuencia de la redistribución de dominios magnéticos supone una deformación macroscópica del material, que permanecerá incluso después de retirar el campo aplicado. Por el contrario, si la anisotropía magnetocristalina es pequeña la aplicación de un campo magnético externo solo provocará la rotación de la imanación pero no el movimiento de las variantes.



**Figura 1.9:** Representación de la reorientación de las variantes de martensita debido a la aplicación de un campo magnético externo ( $H$ ).

Este fenómeno magneto-mecánico ha despertado en los últimos años un gran interés en este tipo de materiales ya que abre la puerta a un nuevo tipo de controladores-actuadores magnéticos (multifuncionales) capaces de trabajar a altas frecuencias y sin variación de la temperatura externa. Por otro lado debido a las diferentes características magnéticas que presentan las fases de alta y baja temperatura, se puede obtener un gran *efecto magnetocalórico* (variación de la temperatura como consecuencia de la aplicación de un campo magnético externo). También puede ser posible, incluso, inducir la transformación martensítica mediante la aplicación de un campo magnético a temperaturas superiores a  $M_s$ , pero el campo magnético necesario para conseguir el cambio de fase sería enorme.

La familia de las aleaciones de Ni-Mn-Ga es una de las más investigadas en el mundo dentro del ámbito de las aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas, es el prototipo por excelencia de las FSMA. Como se ha comentado anteriormente, su gran capacidad de deformación, del orden del 10%, y el efecto de la deformación inducida por campo magnético (MFIS) la hacen muy interesante. Pero no todo son ventajas, ya que estas aleaciones son muy

frágiles y desde el punto de vista ingenieril, su utilización puede estar muy limitada. Es por esto que se han buscado alternativas para solucionar este problema de fragilidad. Una de las soluciones es la aleación Ni-Fe-Ga que se va a estudiar y caracterizar en este proyecto ya que presenta unas propiedades mecánicas mucho mejores que la aleación formada por Ni-Mn-Ga.

## 1.4. ALEACIONES Ni-Fe-Ga

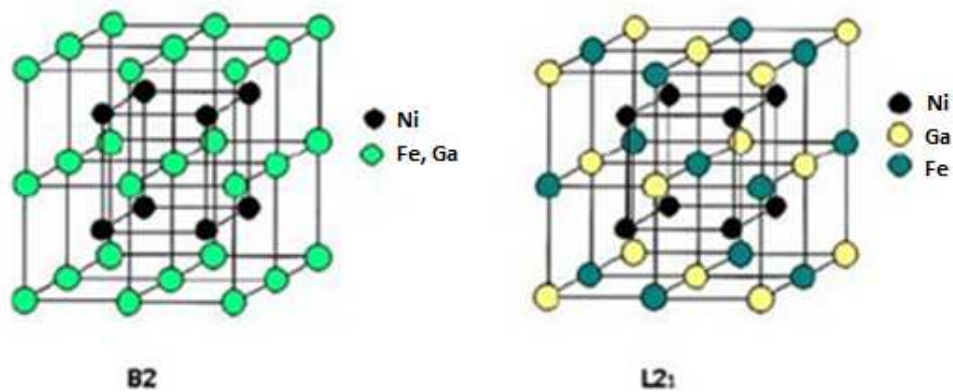
La aleación que se ha estudiado en este proyecto pertenece al sistema ternario formado por Ni-Fe-Ga. Como se ha comentado, este sistema es una de las mejores alternativas al Ni-Mn-Ga por su gran deformación con campo magnético, por presentar buenas propiedades magnéticas, pero sobre todo por la diferencia en las propiedades mecánicas.

El sistema Ni-Fe-Ga pertenece a las llamadas aleaciones Heusler, que son compuestos ternarios intermetálicos con una composición estequiométrica  $X_2YZ$ . F. Heusler demostró, en 1903, que estas aleaciones pueden llegar a presentar carácter ferromagnético incluso en el caso de que ninguno de sus componentes sea ferromagnético. En 1960 se comprobó que la aleación estequiométrica  $Ni_2MnGa$  aparte de ser ferromagnética, presentaba la transformación martensítica. Actualmente este sistema es el único usado, basado en propiedades magnéticas. El gran inconveniente de esta aleación es su elevada fragilidad, la cual dificulta el mecanizado y hace que la vida útil de este sistema sea muy corta, lo que implica su inviabilidad en el ámbito industrial. Se buscaron alternativas a esta aleación, basados en la memoria de forma magnética, y se recaló en las aleaciones binarias de Fe-Pd, con una composición entorno a  $Fe_{70}Pd_{30}$  en las cuales se ha llegado a alcanzar deformaciones de hasta el 3% inducidas por campo magnético. Presentan las ventajas frente a las ternarias de Ni-Mn-Ga de poseer una temperatura de Curie más elevada, entorno a los 600K frente a los 370K, y de ser más dúctiles, pero albergan el gran inconveniente de que el rango de temperaturas de estabilidad de la martensita ferromagnética es muy limitado por dos razones; Por un lado la temperatura de transformación martensítica termoelástica está en torno a temperatura ambiente, por lo que es demasiado baja. Por el otro, a bajas temperaturas se produce una transformación intermartensítica irreversible hacia una martensita no termoelástica no deformable bajo campo magnético. Por estas razones se va a estudiar y caracterizar la aleación Ni-Fe-Ga que presenta la misma estructura cristalina que la aleación Ni-Mn-Ga pero con mejores propiedades mecánicas [22-25].

Las aleaciones Heusler, prácticamente la mayoría, cristalizan en una estructura desordenada tipo A2, situándose los tres elementos indistintamente en las posiciones del cubo de la figura 1.10. Posteriormente sufren dos procesos de ordenamiento consecutivos,  $A2 \rightarrow B2$  y  $B2 \rightarrow L2_1$ , hasta alcanzar la estructura Heusler. Sin embargo las aleaciones  $Ni_2FeGa$  solidifican directamente en una estructura B2 ya que su temperatura de transición  $A2 \rightarrow B2$  es superior a su

temperatura de fusión. En el proceso de ordenamiento  $A2 \rightarrow B2$ , los átomos de Níquel se sitúan en el centro del cubo mientras que los átomos de Hierro y Galio se sitúan indistintamente en los vértices del cubo. Esta estructura (B2) es denominada con orden atómico a primeros vecinos.

Si se continúa enfriando, la estructura cristalina transforma a una tipo Heusler con orden atómico a segundos vecinos ( $L2_1$ ) a una temperatura aproximada entre 1000 K y 1100 K [26-29]. La imagen de la derecha de la figura 1.10 muestra cómo los átomos de Níquel permanecen en el centro del cubo, al igual que en la estructura B2. Sin embargo los átomos de Hierro y Galio ya no se disponen indistintamente, sino que se encuentran de manera ordenada en los vértices del cubo. Varios estudios han concluido la temperatura a la que la aleación Ni-Fe-Ga presenta la transición de una estructura  $L2_1$  a una B2 y viceversa. Dicha transición de estructura se encuentra a una temperatura en torno a 930 K [30].



**Figura 1.10:** Representación gráfica de la estructura a alta temperatura (B2) y de la estructura Heusler ( $L2_1$ )

El ordenamiento atómico perfecto a segundos vecinos, tipo  $L2_1$ , únicamente se puede alcanzar en la aleación estequiométrica  $Ni_2FeGa$ . El alejamiento de la composición estequiométrica da lugar a un cierto desorden atómico, el cual puede afectar de manera notable a las propiedades estructurales y magnéticas de dichas aleaciones, tales como la temperatura de la transformación martensítica y la temperatura de Curie, ya que están muy ligadas al orden atómico.

Estudios previos basados en la variación del orden atómico mediante tratamientos térmicos, han demostrado que influye en las propiedades estructurales así como en las magnéticas. Se ha demostrado que la temperatura de transformación martensítica y otros parámetros característicos como la temperatura de Curie dependen fuertemente del orden atómico [31-34]. Mediante sucesivos tratamientos térmicos de templado desde distintas temperaturas, se ha demostrado que el grado de orden atómico  $L2_1$  disminuye al aumentar la temperatura de templado. Dichos tratamientos de templado pueden influir en la anchura de la región de transformación pero manteniendo invariante la estructura martensítica.



Sin embargo, no hay estudios sistemáticos sobre la relación del orden atómico con las propiedades estructurales y magnéticas de los sistemas NiFeGa. En este proyecto se va a estudiar el proceso de orden a través de la evolución de los parámetros de la transformación martensítica en función de la temperatura de templado y de tratamiento de envejecimiento post-templado.

### 1.4.1 Fase $\gamma$

En las aleaciones NiFeGa suele aparecer (dependiendo de la composición) una fase precipitada rica en Fe que se denomina fase  $\gamma$ . La fase  $\gamma$  no contribuye directamente a fenómenos relacionados con propiedades de memoria de forma, pero si contribuye a mejorar la resistencia mecánica, concretamente la cohesión entre granos de las aleaciones policristalinas. La composición química de esta fase es diferente a la matriz, por lo tanto requiere un proceso de difusión como es normal en todo proceso de precipitación. Respecto de la composición de la austenita, la fase se enriquece de Fe (aproximadamente al 30%) en detrimento de Ga (en torno a 17%) mientras que el contenido de Ni es aproximadamente constante.

La fase  $\gamma$  presenta a elevada temperatura una estructura desordenada de tipo A1 (ordenamiento a primeros vecinos). A una temperatura de unos 900 K esta fase sufre una transformación orden-desorden que da lugar a la fase ordenada L2<sub>1</sub> (ordenamiento segundos vecinos). El parámetro de red de esta estructura cúbica es  $a(\gamma)=0,361$  nm.

## 1.5. OBJETIVOS

Este proyecto se va a centrar en el estudio de la aleación con memoria de forma ferromagnética Ni-Fe-Ga, en concreto en la influencia de los tratamientos térmicos de temple y envejecimiento post-temple en las propiedades de la transformación martensítica de una aleación Ni<sub>54,4</sub>-Fe<sub>18,6</sub>-Ga<sub>27</sub> con Tm en torno a temperatura ambiente.

Los objetivos de este proyecto son los siguientes:

- Caracterización
  - Caracterización microestructural de la aleación.
  - Estudio de la composición y presencia de precipitados con los tratamientos térmicos
  
- Estudio de la influencia de los tratamientos térmicos de temple
  - Tratamiento térmico de temple.

- Tratamiento térmico de envejecimiento post-temple.
- Análisis de las cinéticas de ordenamiento.
  - Método Kissinger para el estudio de cinéticas de calentamiento y determinación de las energías de activación.

## 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Este proyecto se ha centrado en el estudio de una aleación  $\text{Ni}_{54.4}\text{-Fe}_{18.6}\text{-Ga}_{27}$  elaborada en el Departamento de Física. Para llevar a cabo dicho estudio se han empleado las técnicas experimentales que se detallan a continuación.

### 2.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

En todos los casos (caracterización microestructural, tratamientos térmicos, análisis térmicos) el primer paso es la obtención de una pequeña muestra del lingote de aleación ternaria. Para ello se utilizan sierras, con las que obtendremos unas pequeñas rebanadas tanto para analizarlas en el microscopio óptico como para efectuar el primer temple.

A continuación se explican detalladamente los elementos utilizados en la preparación de las muestras.

#### 2.1.1. Elementos de corte

Para el corte de las piezas metálicas se han empleado dos sierras, figura 2.1. Por un lado, una “Buehler isomet 1000”, la cual está refrigerada por aceite y cuyo disco de corte alcanza una velocidad de giro de 1000 rpm, y por otro la “Buehler isomet low speed saw”, refrigerada por agua con una velocidad de giro del disco menor. Así mismo, se ha hecho uso de alicates para efectuar diversos cortes con el fin de conseguir muestras más pequeñas. Las sierras cuentan con una mordaza donde se sujeta la pieza que va a cortarse. Se comenzará el corte a pocas revoluciones, con el fin de hacer una pequeña hendidura. Una vez que la muestra ha sido marcada se procede a aumentar el número de revoluciones del disco y a la vez se añade peso sobre el brazo que sujeta la mordaza. De esta manera el corte es más rápido. Para evitar la rotura de la pieza, al final del corte, es conveniente retirar el peso y controlar las revoluciones.



**Figura 2.1:** A la izquierda, sierra “Buehler isomet 1000”. A la derecha sierra “Buehler isomet low speed saw”.

### 2.1.2. Microbalanza de precisión

Se calculará la masa de las muestras mediante el uso de una balanza de precisión. En el caso de este proyecto ha sido utilizada la Microbalanza Mettler Toledo. Ésta posee la capacidad de medir con una precisión de micras de gramo. La figura 2.2 muestra una imagen de esta microbalanza.



**Figura 2.2:** Fotografía de la Microbalanza Mettler Toledo.

### 2.1.3. Encapsulado para microanálisis

Para realizar el estudio de la microestructura de la aleación se ha empleado un microscopio óptico Olympus y también un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), del Servicio de Apoyo a la Investigación, SAI.

Una vez cortada una pequeña muestra, debe someterse a un proceso de preparación para poder ser analizada en el MEB. Para este proceso se requiere resina, endurecedor, un molde y un antiadherente que permita poder extraer la cápsula del molde. Las utilizadas en este proyecto son de la marca “Buehler”, como se puede apreciar en la figura 2.3.



**Figura 2.3:** Elementos necesarios para en encapsulamiento de la muestra, resina, endurecedor y agente antiadherente para la extracción de la cápsula del molde.

Una vez el molde está limpio, se aplica antiadherente para poder extraer la cápsula más fácilmente del molde una vez se haya secado. Se introducen las muestras en el molde, se procede a la mezcla de la resina con el endurecedor en una proporción de 5 partes de resina por 1 de endurecedor y se deja reposar durante al menos 24 horas. Ya con el tiempo cumplido se extrae del molde el recipiente translúcido que contiene las muestras y observamos el resultado en la figura 2.4. Antes de ser enviadas al SAI, es necesario pulir la superficie que va a ser examinada.



**Figura 2.4:** Fotografía de las muestras ya encapsuladas dispuestas para el microanálisis.

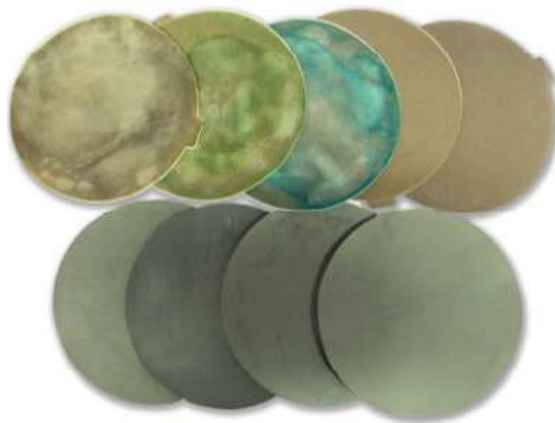
#### 2.1.4. Microlijado para el estudio óptico

Las muestras que van a ser utilizadas tanto en el microscopio óptico como en el de barrido deben seguir un importante proceso de lijado después de cada tratamiento con el fin de obtener una superficie perfectamente plana, lo que permitirá observar con la mayor precisión posible las características estructurales.

Aprovechando la cara más plana del disco cortado de la pieza, se procede a aplicar diferentes lijas con distinto número de grano. El número de grano nos da información acerca del tamaño del mismo. Los diferentes granos se obtienen por cribado y el número de grano corresponde a la cantidad de cribas por unidad de superficie que se han realizado. Por ello, cuanto menor es el número de grano mayor será el número de lija.

Se comienza el proceso con lijas de tamaño de grano 800 y posteriormente se incrementará el tamaño de la lija pasando por las de tamaño 1200 y 2500 hasta terminar con la de 4000. Cuando se cambia de una lija a otra, la pieza es limpiada con acetona para evitar la mezcla de los granos de diferente tamaño. Seguidamente se procede al lijado con paños (emulsión de diamante) cuyo tamaño de grano va disminuyendo de 6  $\mu\text{m}$  hasta 0,05  $\mu\text{m}$ , pasando por los paños de 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$ , 0,25  $\mu\text{m}$  respectivamente. Destacar también que, como ayuda al lijado

(lubricante) y método para atrapar impurezas, se utiliza agua destilada. La imagen 2.5 ilustra las lijas y paños utilizados.



**Figura 2.5:** *fotografía de las lijas, parte inferior, y los paños, parte superior, usados en las muestras en el proceso de preparación para análisis en el microscopio óptico.*

### 2.1.5. Horno vertical de vacío

Los tratamientos térmicos de recocido y temple se han llevado a cabo en horno vertical de temple en atmósfera controlada, construido artesanalmente por varios profesores del departamento de Física de la Universidad Pública de Navarra.

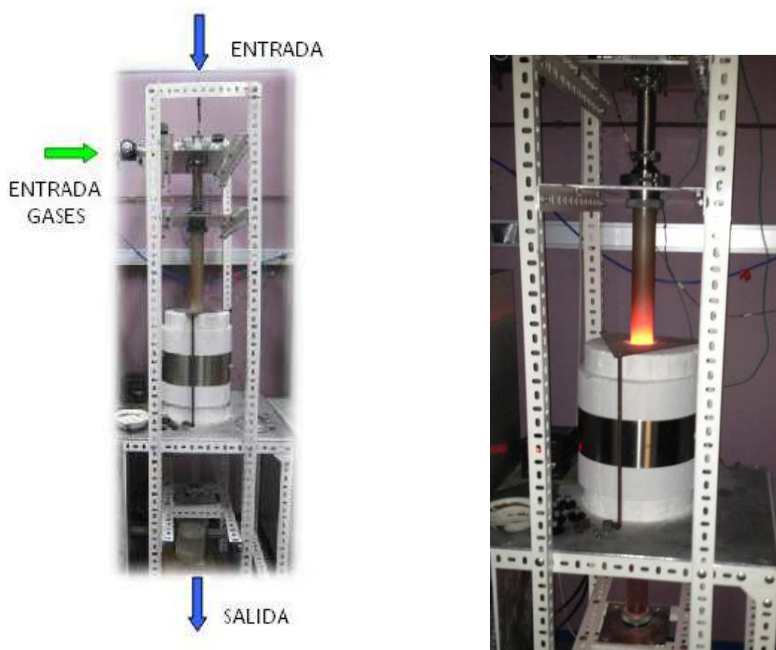
El horno está formado por un tubo de cuarzo colocado en posición vertical. En su parte central está recubierto con un aislante térmico y posee en su interior un arrollamiento, el cual se calienta como consecuencia de recibir una corriente eléctrica que a su vez calienta la muestra. La muestra se introduce en el horno, por la parte superior, enrollada en alambre de Kanthal (Fe-Cr-Al), muy utilizado por su resistencia a procesos de alta temperatura, y se sujeta en su parte superior en un pasador. Esta quedará a la misma altura que el enrollado que proporciona calor al sujetarla con el pasador. Una vez está sujeta la muestra se procede a cerrar herméticamente el horno mediante presillas tanto en su parte superior como en la inferior. Para conseguir el vacío se utiliza una bomba de vacío conectada al horno en su parte superior mediante una válvula por la cual también se procederá a la introducción de Argón. Se activa la bomba hasta alcanzar una presión en el interior del horno de 0,03 mbares. Alcanzada dicha presión se para la bomba y se comienza a introducir Argón al horno, lo que permite conseguir una atmósfera inerte, hasta una presión de  $2,1 \times 10$  mbares, ya que dejar una mayor presión sería peligroso para el horno debido a que aumenta al aumentar la temperatura. Se volverá a repetir el proceso por tres veces. Con la presión deseada establecida, se cierra la válvula y se enciende el horno. El horno dispone de dos termopares; uno está situado a la misma altura que la muestra, para controlar en cada momento la temperatura y que indicará en un display situado en la parte superior del horno. El otro termopar está colocado en el enrollado y sirve de controlador de la temperatura. Se deberá

augmentar la temperatura con cuidado debido a la inercia térmica. Una vez alcanzada la temperatura deseada deberá permanecer la muestra treinta minutos y cuando haya transcurrido ese tiempo se realizará el temple al abrir la presilla inferior y retirar la tapa, se saca el pasador y de esta manera la muestra cae a un recipiente con agua a 273 K. En nuestro caso, se han realizado tratamientos térmicos consistentes en recocido (30 min) a alta temperatura (673 K, 773 K, 873 K, 972 K, 1073 K y 1173 K) seguidos de templado en agua a 273 K. En la figura 2.6 se aprecia un arrollamiento de alambre de Kanthal.



**Figura 2.6:** Alambre de Kanthal en el que se introducirá la muestra al horno vertical.

En la figura 2.7 se presentan imágenes del horno vertical de vacío, donde se indica por dónde entra y sale la muestra y también la entrada de gases (izquierda) y en funcionamiento (derecha).



**Figura 2.7:** Horno vertical utilizado para diversos temple.

## 2.2. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

La caracterización microestructural de la aleación se ha llevado a cabo en un microscopio óptico y en un microscopio electrónico de barrido. Los posteriores análisis térmicos en el calorímetro diferencial de barrido.

### 2.2.1. Microscopio óptico

El microscopio óptico utilizado ha sido un “OLYMPUSBX51X”, de luz polarizada e interferometría Nomarski con pletina de calentamiento-enfriamiento “Linkam THMS600”.

Este microscopio dispone de cuatro objetivos de 50, 100, 200 y 500 aumentos, con los que observar la microestructura del material. Además, la imagen puede ser vista por un monitor al que está conectado y del que recibe la imagen a través de una cámara que incorpora el microscopio. El programa informático Linksys 32 permite definir las rampas de calentamiento o enfriamiento, en el sistema controlador, también permite realizar fotografías así como secuencias de vídeo.

Utilizando la pletina de calentamiento-enfriamiento se pueden calentar la pieza a estudio mediante un arrollamiento que recibe corriente eléctrica y produce calor (efecto Joule). Si por el contrario se desea enfriar la muestra se aporta Nitrógeno líquido, que previamente ha sido depositado en un vaso Dewar conectado con la pletina. Se pueden alcanzar temperaturas del orden de 100 K hasta 673 K.

También es posible resaltar contrastes topológicos mediante el interferómetro, lo que permite obtener una mejor visión de lo que se desea observar. Además, el diafragma, regula la intensidad de luz con la que el microscopio ilumina la muestra. Factor que también influye mucho si se desea la mejor visión posible de la pieza. La figura 2.8 muestra una imagen del microscopio óptico.





**Figura 2.8:** *Imagen del microscopio óptico, vaso Dewar, equipo de calentamiento y enfriamiento y pletina.*

### **2.2.2. Microscopio electrónico de barrido**

El microscopio electrónico de barrido se encuentra en el Servicio de apoyo a la investigación (SAI) de la Universidad Pública de Navarra. Es el modelo JSM-5610LV. El funcionamiento se basa en la incidencia sobre la muestra de un haz de electrones acelerados, a través del cañón del microscopio, que van barriendo la superficie a analizar y de esta manera forma imágenes con las variaciones de contraste a partir de un detector que capta la cantidad de electrones emitidos por muestra. Además de dichas imágenes, también es posible obtener un microanálisis porcentual de la composición química de la aleación en diversas zonas de la pieza, que se aprovechan para comprobar la homogeneidad y asegurarse de la composición tras la fusión y el temple. Esto requiere que las muestras deben tener la característica de ser conductoras, para poder trabajar con ellas, ya que el análisis lo efectúa por medio de electrones. Al estar las muestras de la aleación encapsuladas en resina, material no conductor, antes de ser analizado es necesario que metalicen la parte del cilindro de la cápsula que va a ser expuesta a los electrones con algún material conductor, como el carbono o en este caso oro, para proporcionar conductividad a la muestra. Este microscopio se observa en la figura 2.9.



El método que utiliza el calorímetro es el siguiente: Realiza el mismo proceso para los dos portamuestras y saca en pantalla a través del programa Universal Analysis la gráfica del proceso. Suministrando calor a ambos pans, hace una comparativa entre el pans vacío y el que contiene la muestra, midiendo la diferencia de potencia calorífica aplicada entre los dos termopares para que no exista entre ellos diferencia de temperatura, y varíe de forma constante. Realiza la comparativa tanto en procesos de subida como de bajada de temperatura. En este caso se han realizado tanto el calentamiento como el enfriamiento a una velocidad de 10 K por minuto. Durante el proceso, si la muestra no sufre ningún tipo de transformación, no existirá diferencia de potencia calorífica entre ambos termopares y se representará mediante una línea recta, pero si la muestra experimenta una reacción química o una transformación, será necesario suministrar al termopar de la muestra una potencia calorífica diferente de la referencia para que la variación de temperatura en ambos sea constante, ya que hay que tener en cuenta la potencia para incrementar la temperatura y la necesaria para la transformación (Calor latente). Debido a esto, si el proceso que sufre la muestra es exotérmico se demandará un menor flujo de calor en la muestra que en el vacío, por el contrario, si el proceso es endotérmico el flujo de calor requerido en la muestra será mayor que en el de referencia. Cuando se produce una transformación martensítica la señal presenta forma de pico, y es posible medir la temperatura de inicio y fin de la transformación. La temperatura del máximo del pico y la variación de entalpía de la transformación, así como la temperatura de Curie, donde sufre cambios magnéticos la aleación, por encima de la cual pierde el magnetismo pasando de ser ferromagnético a comportarse como un material paramagnético, en el caso de incrementar la temperatura o viceversa en el caso de reducirla. La figura 2.10 muestra el calorímetro diferencial de barrido utilizado.



**Figura 2.10:** Fotografía del calorímetro TAQ100.

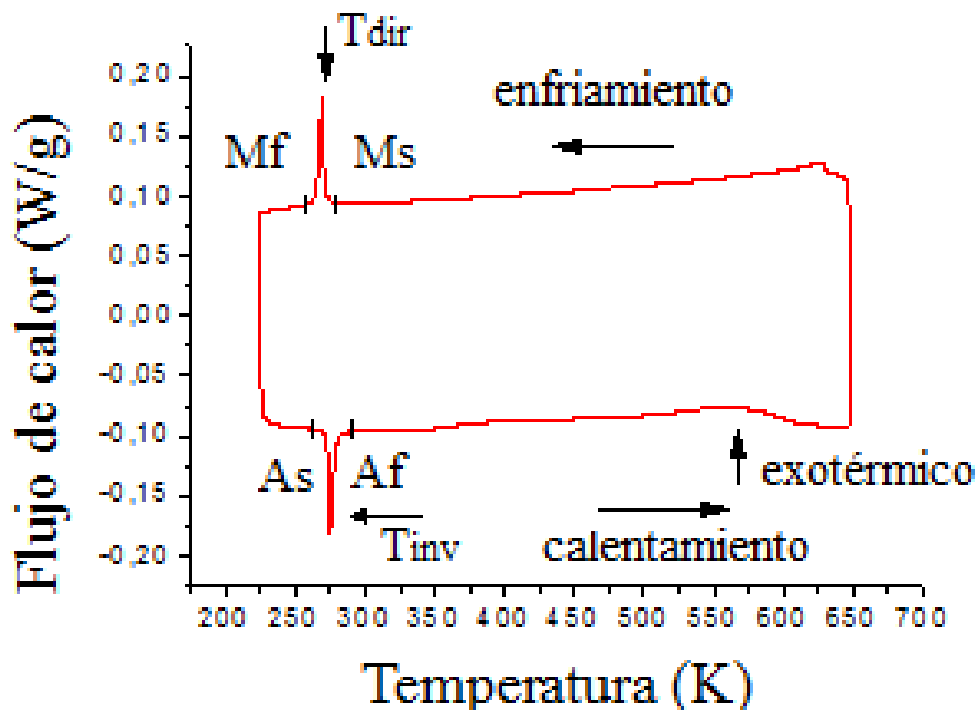


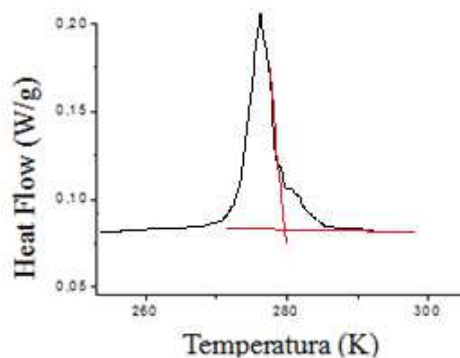
Figura 2.11: Imagen de un termograma DSC.

Como se puede observar en la figura 2.11, el resultado del análisis nos muestra una gráfica donde se destacan los siguientes puntos. En la parte superior y de derecha a izquierda tenemos  $M_s$  (Martensite start), punto donde comienzan a formarse variantes de martensita en la muestra. Seguido se encuentra  $T_{dir}$ . Este punto es la referencia de la temperatura del pico de transformación martensítica directa, corresponde al máximo del pico. Más adelante se encuentra  $M_f$  (Martensite finish), la muestra ha transformado totalmente a fase martensítica. Una vez que se ha llegado al mínimo de temperatura introducido en el programa, 225 K, comienza a calentarse la muestra. Es en el proceso de calentamiento cuando va a sufrir la transformación martensítica inversa. Primero se observa el punto  $A_s$  (Austenite start). En este punto comienzan a desaparecer las variantes de martensita. Continuando se halla el  $T_{inv}$ . Idéntico al caso de la transformación directa, es el máximo del pico de transformación inversa. Pasado este pico se encuentra el punto  $A_f$  (Austenite finish), la totalidad de la muestra se encuentra en fase austenita.

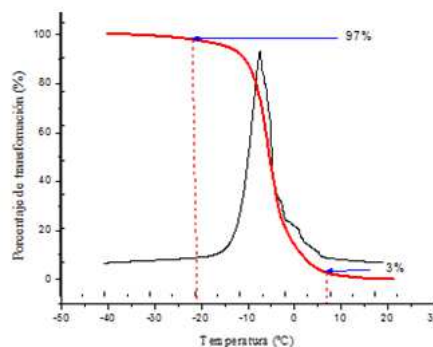
Las temperaturas de transformación se han estimado a partir de los termogramas. Los métodos para determinar dónde se encuentran los parámetros  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$ . Se pueden hallar mediante dos métodos: el método Onset y el método integral.

Para hallarlos se procede ciclo por ciclo y tanto para la transformación martensítica directa como para la inversa. El primer método, Onset, se puede apreciar en la figura 2.12. Muestra los

puntos donde se encuentran los parámetros característicos de la transformación martensítica (Ms, Mf, As, Af), realizando una intersección virtual de las curvas, la horizontal que llega al pico y la vertical del pico de transformación. El resultado de esa intersección determina la posición de los distintos parámetros. En el segundo método, lo primero que se hace es definir un intervalo de temperaturas el cual pueda albergar todos los picos de los diferentes ciclos, ya que no son todos iguales, siendo unos más altos y definidos y otros más anchos y planos. Se integra el pico en el intervalo de temperaturas escogido, para saber el porcentaje de transformación. En la figura 2.13 se puede observar el pico de la transformación martensítica directa (color negro) y la integral del pico (color rojo). De esta manera se buscan los puntos deseados y se obtiene la información de estos puntos característicos de la transformación martensítica (Ms, Mf, As, Af). Por lo descrito anteriormente, ya que los picos no son todos iguales, siendo algunos planos en su parte inicial, el primer método descrito puede que no sea efectivo en dichos picos. Por esta razón se ha utilizado para este proyecto segundo método descrito, el método de integración.



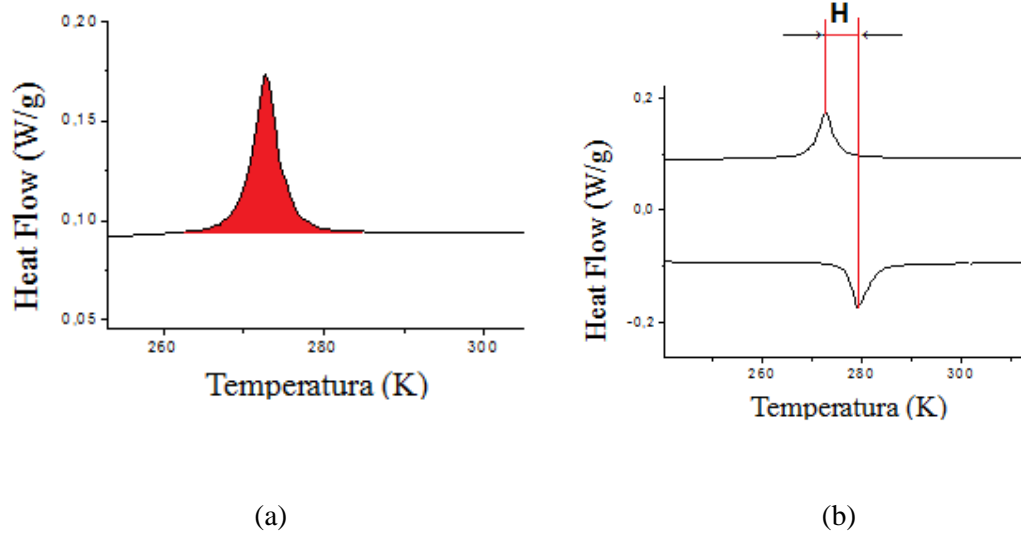
**Figura 2.12:** Pico de transformación martensítica e intersección virtual de las curvas.



**Figura 2.13:** Pico de transformación martensítica e integral de la transformación en porcentaje.

Por otra parte, se puede determinar la entalpía de transformación como el área bajo el pico. También destacar la existencia de histéresis en el proceso ya que los picos de transformación no

coinciden. Ésta se definirá a partir de la diferencia entre las temperaturas de los máximos de los picos de transformación directa e inversa, tal y como se muestra en la figura 2.14.



**Figura 2.13:** *Detalle de entalpía de transformación (a) e histéresis del proceso (b).*

### 3. CARACTERIZACIÓN

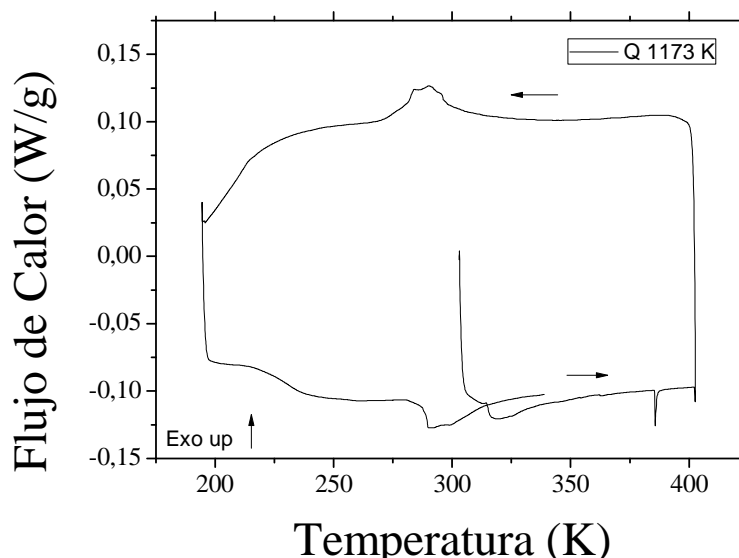
En este proyecto se ha estudiado una aleación de composición nominal  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{28}$ , denominada PN1. Con el fin de evaluar el grado de homogeneidad, se ha llevado a cabo un microanálisis de diferentes zonas de un disco extraído de la aleación. En todos los casos la composición obtenida fue prácticamente la misma, lo que indica que la muestra es homogénea. La tabla 3.1 muestra la composición en masa y la composición atómica en porcentaje promedio obtenida en el MEB.

Elemento	% en masa	% atómico promedio
Ni	52,46	54,87
Fe	14,91	16,39
Ga	32,63	28,74

**Tabla 3.1:** Porcentaje en masa y porcentaje atómico promedio según MEB.

Se comienza por la muestra templada desde 1173 K (AQ, del inglés AsQuench) ya que se espera que tenga una temperatura de transformación martensítica alta (dentro de los límites de funcionamiento, sin salirse del rango del RCS).

Tras el análisis composicional realizado con el microscopio electrónico de barrido se procede a comprobar si presenta transformación martensítica. Para ello es analizada en el DSC.

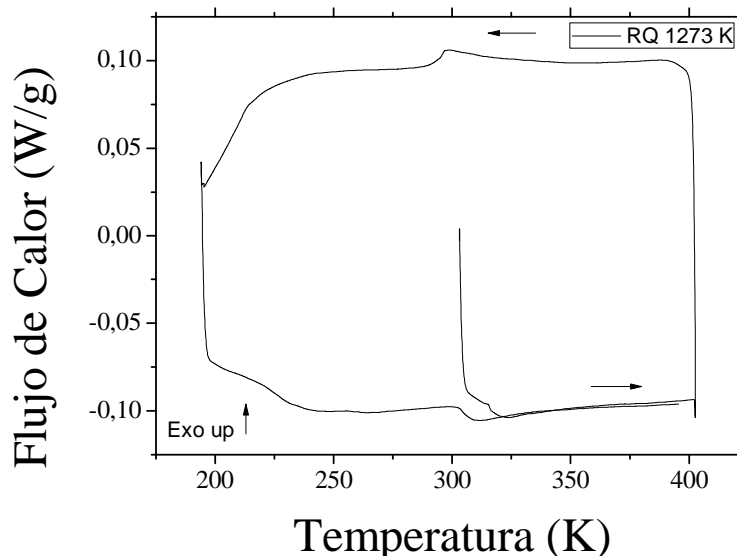


**Figura 3.2:** Ciclo de la muestra PN1 AQ 1173 K entre 193 K y 400 K.

La figura 3.2 muestra el termograma obtenido del DSC de la muestra templada desde 1173 K. Se puede comprobar en el termograma cómo al enfriar la muestra aparece un pico de transformación martensítica directa en torno a los 285 K. El pico no está muy bien definido,

siendo ancho y poco pronunciado. Se continúa descendiendo la temperatura hasta 193 K, a partir de la cual se comenzara a calentar la muestra. Al calentar la muestra, una vez que ésta llega a una temperatura alrededor de los 290 K comienza la transformación martensítica inversa. Al principio es muy pronunciado el pico de transformación y luego desciende de manera más lenta.

Puesto que la transformación martensítica no queda muy bien definida, se procede a someter la muestra a un tratamiento de recocido (RQ). La figura 3.3 muestra el termograma DSC de la muestra PN1 tras el tratamiento de recocido.



**Figura 3.3:** Ciclo de la muestra PN1 RQ 1273 K entre 193 K y 400 K.

El termograma muestra cómo al descender la temperatura aparece el pico de transformación martensítica directa a una temperatura cercana a los 300 K. El pico es muy bajo y ancho. Al calentar la muestra se observa el pico de transformación martensítica inversa en torno a los 305 K. Éste pico también es muy bajo y poco definido. Se puede comprobar la histéresis térmica del proceso, ya que los máximos de los picos de transformación no coinciden, estando el de la transformación directa desplazado hacia temperaturas más bajas que el de transformación inversa.

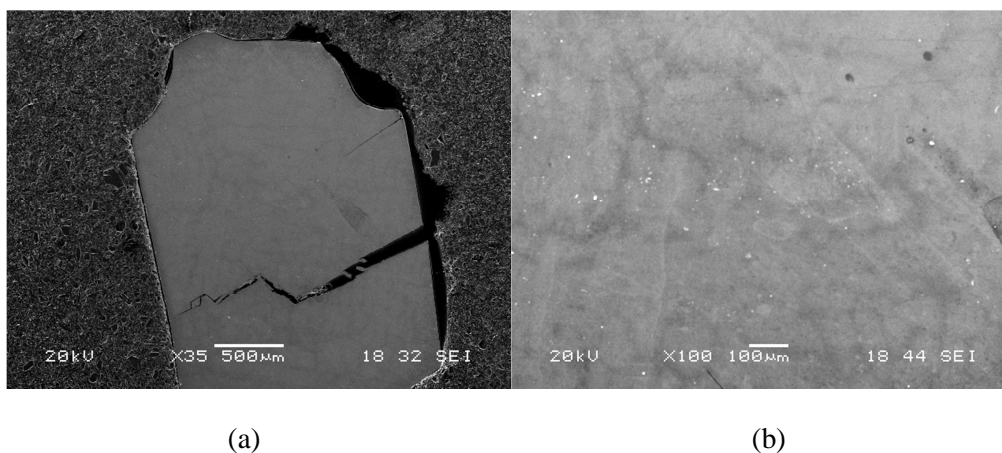
Con los resultados obtenidos se llegó a la conclusión de que la muestra había sufrido algún proceso que degrada la transformación martensítica probablemente como consecuencia de la presencia de precipitados (Fase  $\gamma$ ). Por ello, y puesto que la aleación ya no era apta para el estudio, se decidió proseguir con otra aleación y el procedimiento de la investigación.



Así pues, se elaboró otra aleación denominada PN2. Se siguió el mismo procedimiento que con la aleación anterior. Con la muestra ya elaborada y sin aplicarle ningún tratamiento térmico (del inglés AsCast, AC). Se analizó en el microscopio electrónico de barrido y se llevó a cabo un microanálisis de diferentes zonas de la muestra. Al ser la composición obtenida prácticamente igual en todas las zonas, se concluye que la muestra es homogénea. Se puede ver en la tabla 3.2 composición en masa y la composición atómica en porcentaje promedio obtenida en el MEB.

AsCast	% en masa	% atómico promedio
Ni	17,54	19,19
Fe	52,09	54,2
Ga	30,37	26,61

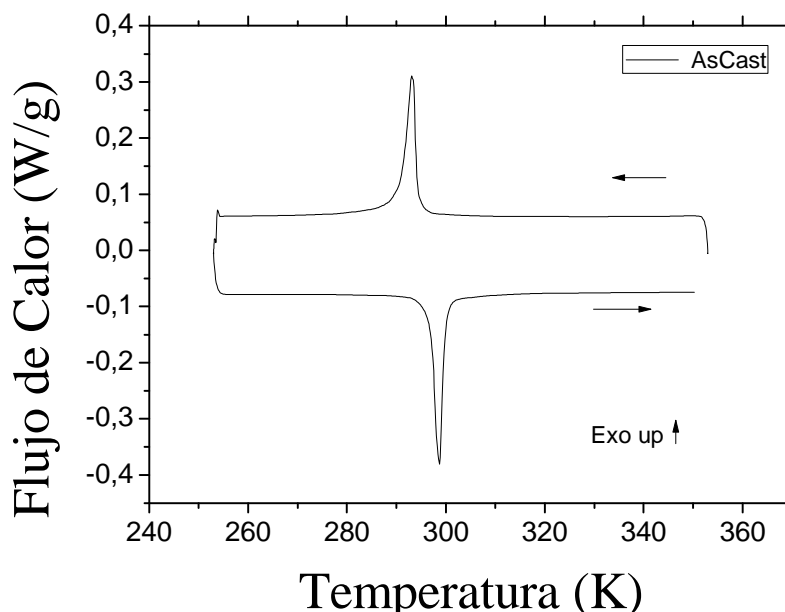
**Tabla 3.2:** Porcentaje en masa y porcentaje atómico promedio según MEB para muestra AsCast.



**Figura 3.4:** Micrografía NiFeGa AsCast a 35 aumentos y temperatura ambiente (a). A la derecha, (b), la misma muestra vista a 100 aumentos.

La imagen de la figura 3.4 es una micrografía tomada por el microscopio electrónico de barrido. Se observa una superficie lisa, sin contrastes significativos. Debido a que el MEB trabaja a temperatura ambiente, la muestra se encuentra en fase austenítica. Aumentando hasta 100 aumentos se aprecian zonas grises y se pueden distinguir juntas de grano. También se pueden ver algunos poros aunque no se observan precipitados.

Los resultados obtenidos en el análisis composicional muestran una aleación homogénea. Seguidamente se procede a comprobar si presenta transformación martensítica. Para ello es analizada en el DSC.

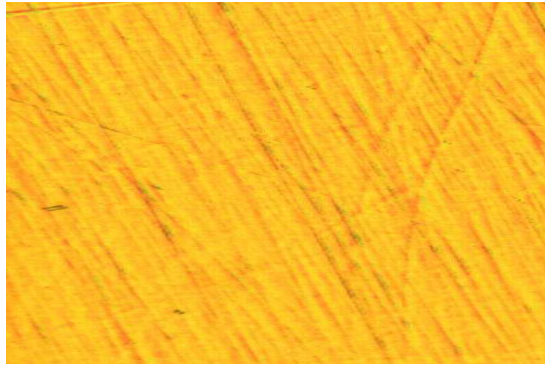


**Figura 3.5:** Ciclo de la muestra PN2 AsCast entre 250 K y 350 K.

El termograma de la figura 3.5 muestra claramente las transformaciones martensíticas directa e inversa. El ciclo de calentamiento-enfriamiento comienza a 350 K y va descendiendo la temperatura hasta llegar a 250 K. En la fase de enfriamiento se observa el pico de transformación martensítica directa cuyo máximo se encuentra a una temperatura de 293 K. La transformación comienza sobre los 297 K (Ms) y termina en torno a los 286 K (Mf). Al alcanzar la temperatura de 250 K, comienza el proceso de calentamiento. La temperatura a la que comienzan a desaparecer variantes de martensita es de 290 K (As). El máximo del pico de transformación inversa se halla a 299 K. Los picos, tanto el de transformación directa como el de transformación inversa están muy bien definidos, a diferencia de los mostrados en los termogramas de la muestra PN1. Por último, la temperatura a la que toda la muestra está en fase austenita (Af) se encuentra a 305 K. Se vuelve a destacar la histéresis térmica que sufre el proceso, ya que la diferencia entre los máximos de los picos de transformación es de 6 K.

Por último, tras ser sometida a microanálisis en el microscopio electrónico de barrido, MEB, para asegurar la homogeneidad de la aleación y al calorímetro diferencial de barrido, DSC, donde se ha comprobado cómo transforma la muestra, se analizará la muestra en el microscopio óptico.

El cambio estructural asociado a la transformación martensítica, se ha analizado mediante microscopía óptica. Como se ha explicado en el apartado 2.2.1, existe la posibilidad de variar la temperatura en la pletina de calentamiento. El siguiente paso es analizar la muestra en el microscopio óptico. En la figura 3.6 muestra una micrografía del óptico tomada a temperatura ambiente y 100 aumentos.



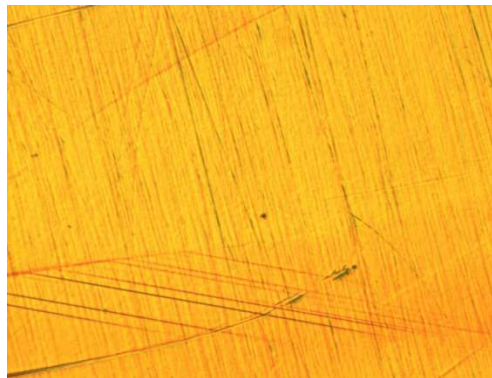
**Figura 3.6:** *Micrografía tomada a 298 K y 100 aumentos.*

En esta primera imagen la muestra se encuentra a temperatura ambiente y no se observa ninguna variante martensítica, por lo que se concluye que a esta temperatura se encuentra totalmente en fase austenítica. Aunque si se observan rayas producidas al lijar la muestra.

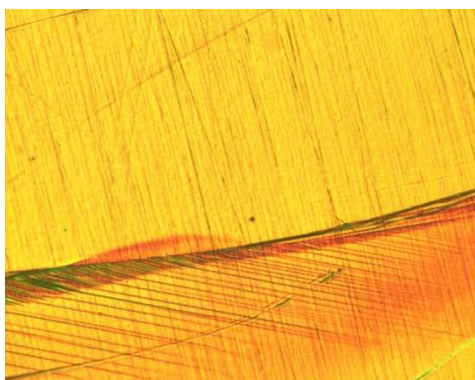
La figura 3.7 muestra una secuencia de micrografías captadas en el microscopio óptico. Todas ellas han sido tomadas a 100 aumentos. En esta secuencia se puede apreciar como partes de la muestra con la superficie lisa van adquiriendo relieve (aparición de variantes de martensita) y formando estructuras que indican que se está produciendo el cambio de fase austenita a fase martensita al enfriar la muestra desde una temperatura de 298 K hasta los 251 K.



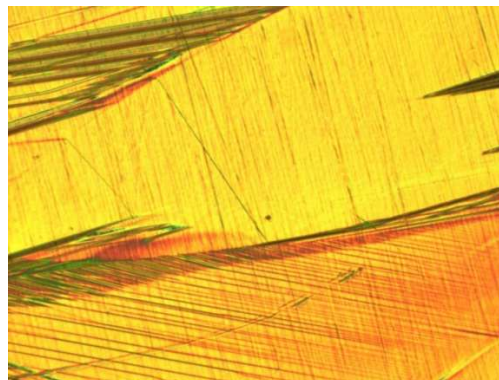
(a) NiFeGa (298 K)



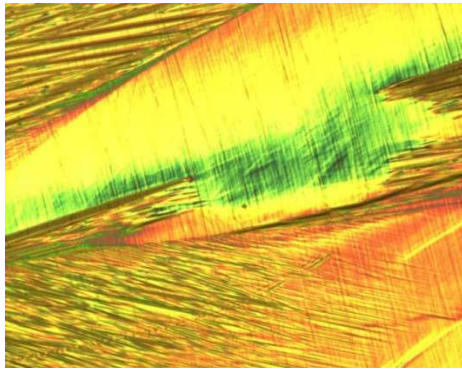
(b) NiFeGa (273 K)



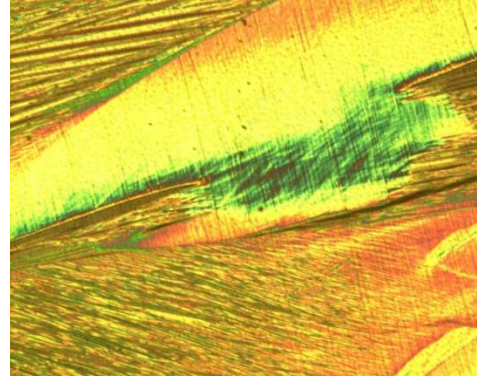
(b) NiFeGa (271 K)



(d) NiFeGa (270 K)



(e) NiFeGa (269 K)



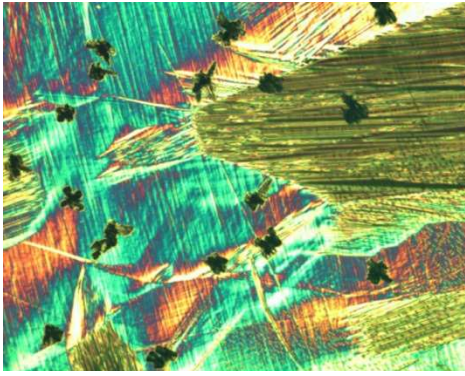
(f) NiFeGa (251 K)

**Figura 3.7:** *Micrográficas a distinta temperatura durante el enfriamiento de la muestra y evolución de la misma desde fase austenita (a) hasta fase martensita (f).*

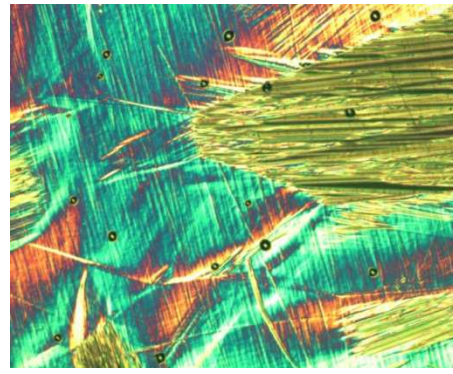
Como se puede apreciar en las imágenes anteriores la martensite start comienza alrededor de los 273 K. A partir de esa temperatura van apareciendo más variantes de martensita según se va enfriando la muestra. En la imagen (f), la totalidad de la muestra se encuentra en fase martensita. Se puede observar que la imagen (e) y la imagen (f) son prácticamente iguales, no hay mucha variación de una a la otra, en cambio el salto térmico es importante por lo que se podría decir que la martensite finish se encuentra a la temperatura de 269 K. Destacar que la transformación se lleva a cabo en un intervalo de menos de 3 K donde se pueden contemplar cada vez más variantes y en distinta orientación, imágenes (b), (c), (d), (e).

Si se suministra calor a la muestra vemos como van desapareciendo estas variantes martensíticas y la muestra vuelve a la fase austenita. Se puede observar la transformación inversa en la secuencia de aumento de temperatura en la figura 3.8

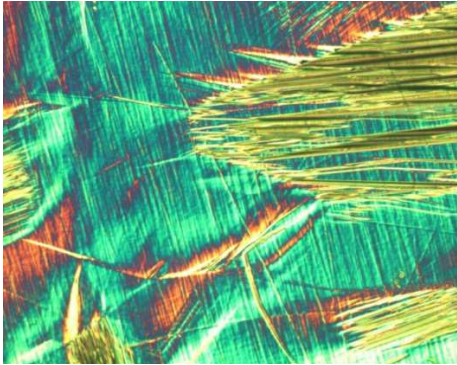
En las micrográficas de la figura 3.8 se observa la transformación martensítica inversa, que comienza con la muestra totalmente en fase martensita, imagen (a), y va evolucionando hasta alcanzar la fase austenita, imagen (f). Al igual que en la transformación martensítica, se puede comprobar como la fase austenita comienza en la imagen (b), por lo tanto se fijará ahí el punto  $A_s$ , a una temperatura de 276 K. A partir de ese momento van desapareciendo las variantes martensíticas de la muestra y esta va quedando cada vez más lisa, imágenes (b), (c), (d), (e), hasta llegar a la temperatura  $A_f$ , imagen (e) a una temperatura de 282 K, ya que es prácticamente igual a la imagen (f) y como se ha comentado anteriormente el salto térmico entre ambas es considerable.



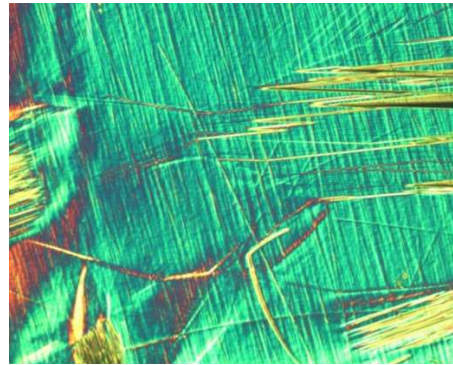
(a) NiFeGa (257 K)



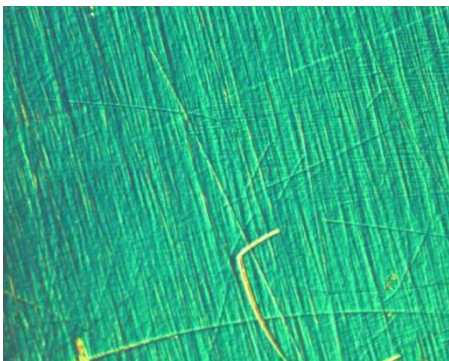
(b) NiFeGa (276 K)



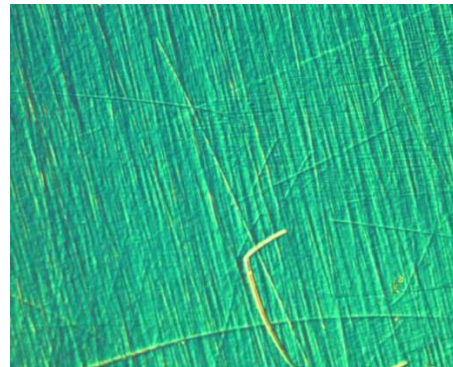
(c) NiFeGa (277 K)



(d) NiFeGa (278 K)



(e) NiFeGa (282 K)



(f) NiFeGa (293 K)

**Figura 3.8:** Micrografías a distinta temperatura durante el calentamiento de la muestra y evolución de la misma desde fase martensita (a) hasta fase austenita (f).

Esto está de acuerdo con los datos obtenidos del termograma DSC. Comparando los datos obtenidos del microscopio óptico con los del DSC, se observa cómo la transformación martensítica directa aparece a temperaturas mayores en el calorímetro. La variación de temperatura de  $M_s$  es 15 K mayor en el termograma. Lo mismo ocurre con  $M_f$  que es 17 K más. Al igual que la transformación directa, la inversa también sufre variaciones de temperatura entre las mediciones en el DSC y el microscopio óptico. La diferencia en el comienzo de la fase austenita,  $A_s$ , varía 14 K si medimos con el microscopio óptico o si lo hacemos con el DSC. La

temperatura Af es de 305 K en el termograma por 282 K, temperatura a la que se aprecia en el óptico. Por último, contrastando los datos obtenidos se observa la existencia de histéresis entre las transformaciones directa e inversa.

El hecho de que el microscopio óptico difiera con el calorímetro reside en que el termómetro del microscopio no es del todo fiable, ya que pueden existir gradientes de temperatura entre la muestra y el termómetro, pero principalmente, en que en el óptico se observa la transformación en la superficie de la muestra pudiendo haber transformado parte de ella.

### 3.1. EFECTOS DE LOS TRATAMIENTOS EN LA MICROESTRUCTURA.

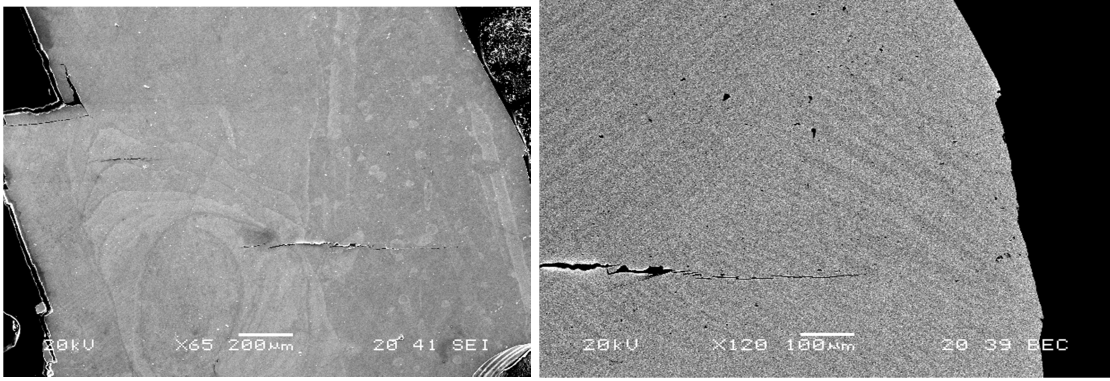
Tras ser sometida la muestra a diferentes tratamientos térmicos, ha sido templada desde 773 K y desde 1173 K, se ha analizado en el MEB. Como en los casos anteriores, se ha llevado a cabo un microanálisis de distintas zonas de un disco extraído de la aleación. Se ha comprobado la homogeneidad de la muestra ya que no presenta cambios significativos de composición de las distintas zonas analizadas. A continuación, tabla 3.3, se muestran los valores en porcentaje de la masa y de composición atómica promedio.

AQ 773 K	% en masa	% atómico promedio
Ni	16,87	18,5
Fe	51,51	53,73
Ga	31,63	27,78

AQ 1173 K	% en masa	% atómico promedio
Ni	17,24	18,86
Fe	52,35	54,48
Ga	30,41	26,65

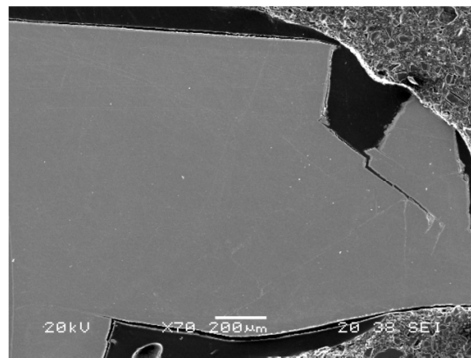
**Tabla 3.3:** Porcentaje en masa y porcentaje atómico promedio según MEB para muestras AQ773 K y AQ 1173 K.

Tras ser sometida la muestra a un tratamiento de temple a 773 K, se puede observar en la figura 3.9 cómo han aparecido pequeñas grietas y aunque no se aprecia el tamaño del grano, se puede ver la aparición de alguna variante de martensita, lo que nos indica que, como consecuencia del tratamiento de temple, la temperatura de transformación martensítica está ahora por encima de la temperatura ambiente.



**Figura 3.9:** Micrografía NiFeGa AQ 773 K a 65 aumentos (a) y a 120 aumentos (b).

Una vez que la muestra ha sido templada desde 1173 K, como muestra la figura 3.10, se aprecia en la micrografía obtenida del MEB una superficie lisa y en ausencia tanto de grietas destacables como de poros. En esta imagen tampoco es posible visualizar el tamaño del grano. En cualquier caso sólo una fase composicional (no presenta precipitados  $\gamma$ ).



**Figura 3.10:** Micrografía NiFeGa AQ 1173 K a 70 aumentos.

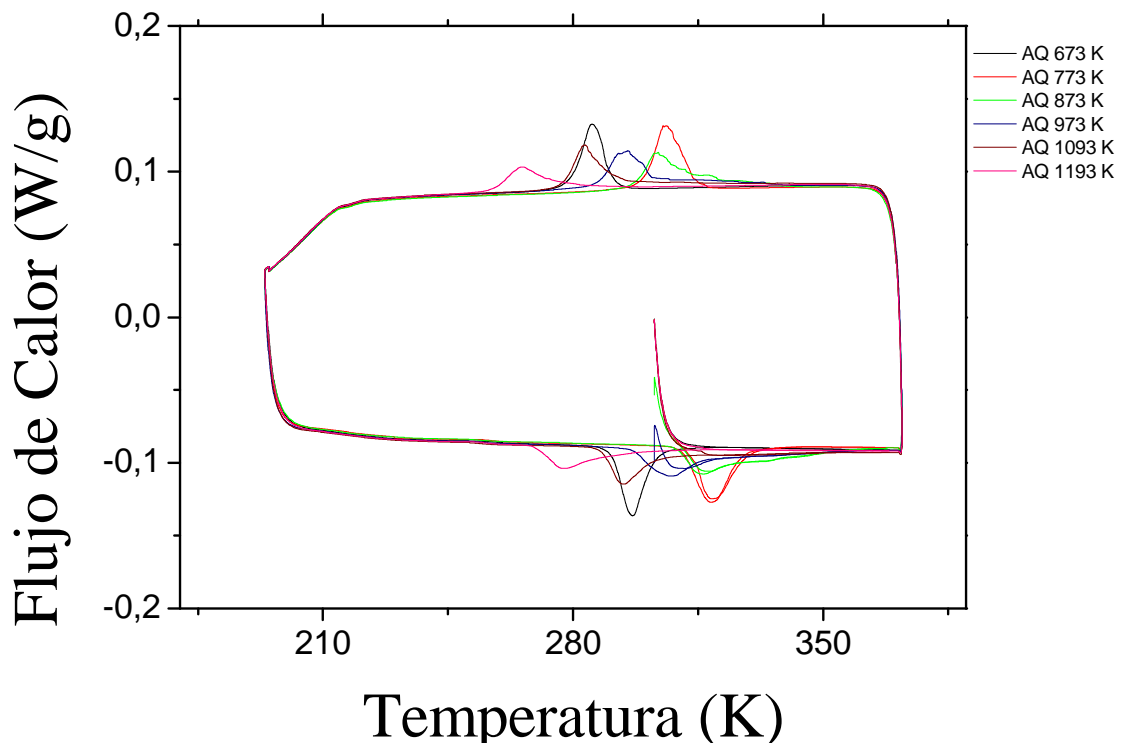
Observando los resultados del análisis microestructural realizado a la muestra sometida a diferentes tratamientos térmicos, se concluye que se trata de una muestra homogénea al no superar el 1% las diferencias entre las diferentes medidas.

## 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este apartado se ha estudiado cómo afectan los tratamientos térmicos de temple y de envejecimiento post-temple a la transformación martensítica de la aleación Ni-Fe-Ga. Para ello, se ha llevado a cabo tratamientos de temple (recocido + templado en agua) desde temperaturas de 673 K hasta 1173 K en intervalos de 100 K.

### 4.1. TRATAMIENTOS DE TEMPLE

La figura 4.1 muestra los termogramas obtenidos en la aleación templada desde diferentes temperaturas.



**Figura 4.1:** Comparativa de los termogramas DSC realizados a una muestra sometida a diferentes temperaturas de templeado.

Se puede observar cómo al templear desde diferentes temperaturas los picos de transformación martensítica, tanto los directos como los inversos, sufren desplazamientos unos respecto de otros. Por otro lado, no todos los picos son iguales, sino que existe variación en la forma de los picos de transformación. Las temperaturas del máximo de los picos de transformación martensítica directos ( $T_{md}$ ) e inversos ( $T_{mi}$ ), temperaturas de transformación

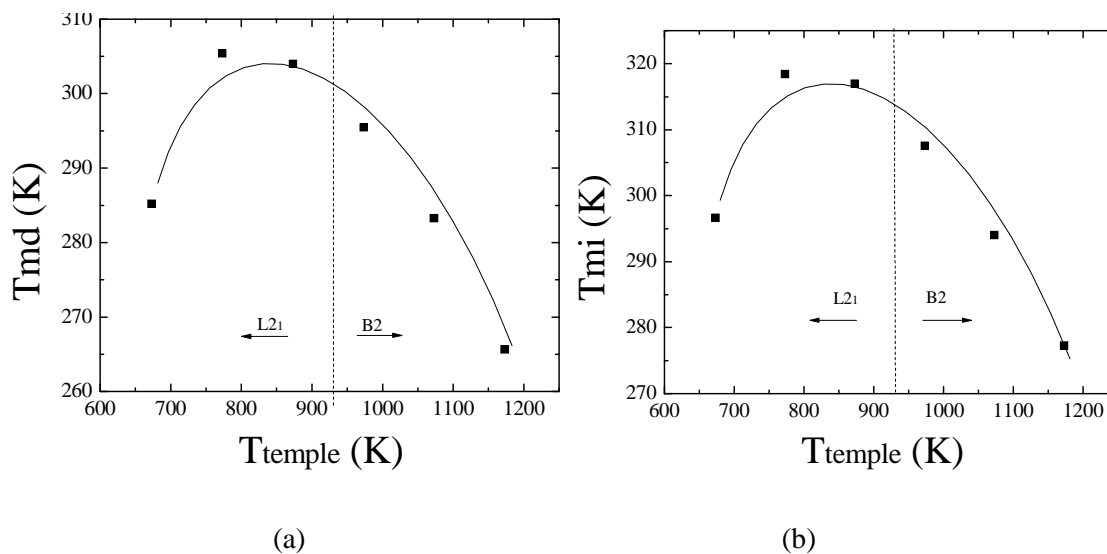


( $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$ ), el incremento de entalpía promedio de las dos transformaciones ( $\Delta H$ ), el incremento de entropía promedio de las dos transformaciones ( $\Delta S$ ,  $\Delta S = \Delta H/T$ ) y la histéresis térmica que presenta el proceso ( $H$ ), para cada temperatura de tratamiento, se muestran en la tabla 4.1.

$T_{temp}$	$T_{md}$	$T_{mi}$	$M_s$	$M_f$	$A_s$	$A_f$	$\Delta H$	$\Delta S$	Hist
K	K	K	K	K	K	K	J/g	J/g K	K
673	285	296	291	279	291	304	2,3	0,0083	11
773	305	318	315	299	311	328	2,6	0,0087	13
873	303	316	322	296	310	348	2,6	0,0088	13
973	295	307	301	287	298	318	2,5	0,0086	12
1073	283	294	292	277	288	304	2,0	0,0073	11
1173	265	277	275	258	270	291	1,6	0,0062	12

**Tabla 4.1:** Temperaturas y picos de transformación, variación de entalpía ( $\Delta H$ ) y entropía ( $\Delta S$ ) e histéresis térmica del proceso, en función de la temperatura de temple.

A partir de los valores de la tabla podemos analizar la influencia del tratamiento térmico de temple en la transformación martensítica representando la evolución de los diferentes parámetros en función de la temperatura de templeado.



**Figura 4.2:** Temperatura máxima del pico de transformación martensítica directa (a) y transformación martensítica inversa (b) en función de la temperatura de temple.

Como ilustra la figura 4.2, la temperatura del máximo del pico de transformación, tanto el directo como el inverso siguen la misma tendencia, evolucionan de la misma manera. En ambos casos, la temperatura de transformación aumenta. La diferencia de temperatura de

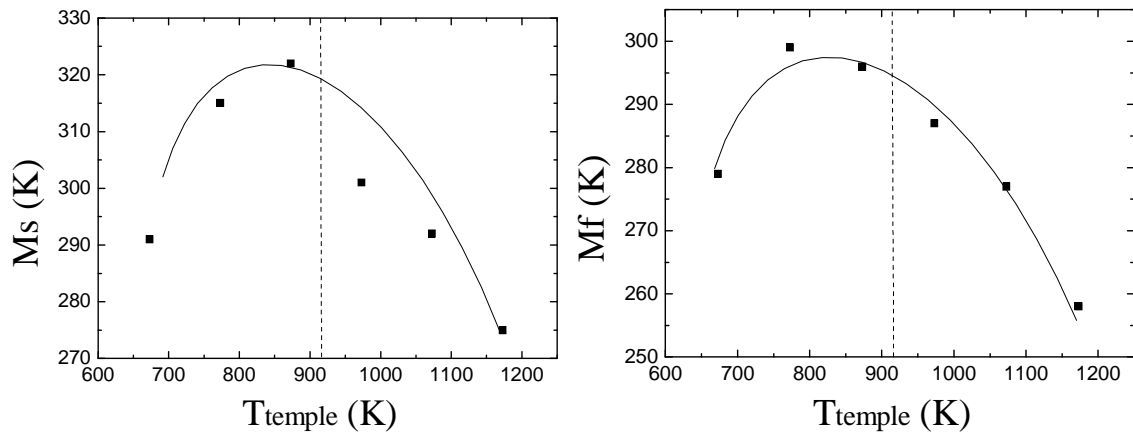
transformación se ha desplazado 20 K. Se observa cómo a partir del tratamiento de temple de 873 K, la temperatura de transformación martensítica cae de manera brusca hasta 265 K para el tratamiento a 1173 K, lo que supone una variación de alrededor de 40 K.

Como se ha comentado anteriormente, la temperatura de transición de la aleación Ni-Fe-Ga para pasar de una estructura atómica ordenada a primeros vecinos (B2) a una más ordenada, a segundos vecinos, ( $L2_1$ ) se encuentra alrededor de 930 K. Este fenómeno se puede comprobar en las gráficas. En los temples de 673 K, 773 K y 873 K la muestra se encuentra en una estructura muy ordenada,  $L2_1$ . Para temples a partir de esa temperatura, 973 K, 1073 K y 1173 K, la aleación se encuentra en la estructura B2, menos ordenada que la anterior.

Está claro que dependiendo del tipo de orden de equilibrio que tenga la aleación en el rango de temperaturas del temple, la evolución de la temperatura de transformación martensítica es diferente. Se ha observado que para temples severos desde alta temperatura se puede retener el orden B2 sin que se produzca el ordenamiento a  $L2_1$  [35].

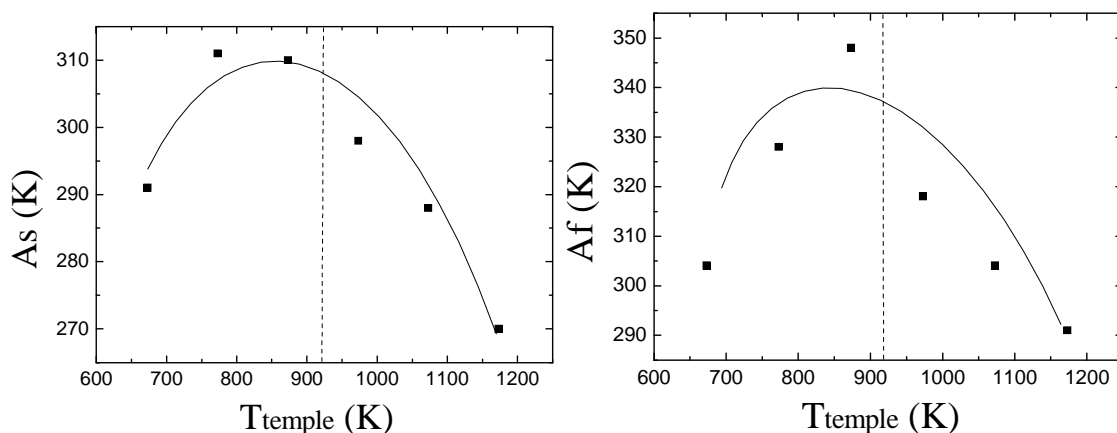
Un motivo del comportamiento que sigue la temperatura de transformación martensítica en función de la temperatura de temple es que al ir disminuyendo el grado de orden de la estructura B2, la temperatura de transformación disminuye y por otro lado y al contrario que en la aleación Ni-Mn-Ga, al aumentar el grado de orden de la estructura  $L2_1$ , la temperatura de transformación martensítica disminuye.

En el caso de que el temple no fuese lo suficientemente severo para entrar la transición  $B2 \rightarrow L2_1$ , se llega a la conclusión de que según se disminuye el grado de orden atómico de la estructura  $L2_1$  la temperatura de transformación aumenta. Al aumentar la temperatura de temple por encima de la temperatura de transición (B2), aunque la estructura está menos ordenada, el número de vacantes es mayor. Esto se traduce en un aumento del orden atómico ya que la aleación al enfriarse pasa a estructura  $L2_1$  para ordenarse, por la naturaleza de los átomos siempre tienden a ordenarse, y es por esto que al encontrarse en una estructura más ordenada y haber mayor número de vacantes, consigue mayor grado de orden y una temperatura de transformación martensítica más baja.



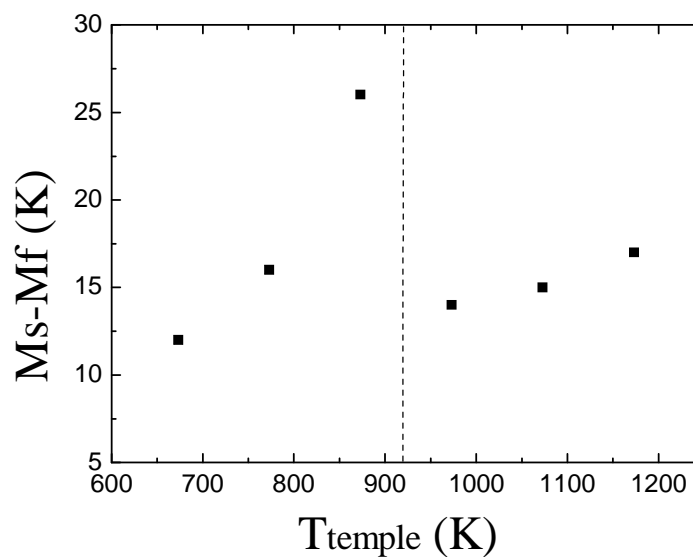
**Figura 4.3:** Temperatura inicial,  $M_s$ , (Izquierda) y final,  $M_f$ , (Derecha) de la transformación martensítica directa en función de la temperatura de temple.

La figura 4.3 muestra las temperaturas a las que comienza y termina la transformación martensítica directa. Se puede observar cómo al igual que en las temperaturas de los máximos de los picos, siguen la misma tendencia. Durante los templeos inferiores a 900 K,  $M_s$  sufre un desplazamiento hacia temperaturas más altas. En los templeos desde temperaturas superiores a 900 K, como muestra la gráfica, sufre una caída mucho mayor. La temperatura  $M_s$  aumenta algo más de 30 K desde el templeado desde 673 K hasta el de 873 K. En cambio, el descenso de temperatura que sufre tras ser templeado desde temperaturas superiores a 900 K es mucho más grande, ya que el templeado desde 1073 K, sitúa este parámetro a la misma temperatura que templeado desde 673 K, el templeado desde 1173 K desciende su temperatura hasta los 275 K. Existe una variación de 50 K entre las temperaturas más altas y las más bajas. La  $M_f$  se desplaza 20 K hacia temperaturas superiores y en el templeado desde 1173 K se encuentra 20 K por debajo de la  $M_f$  del templeado desde 673 K y 40 K de diferencia respecto a la  $M_f$  del temple desde 773 K, la más alta.



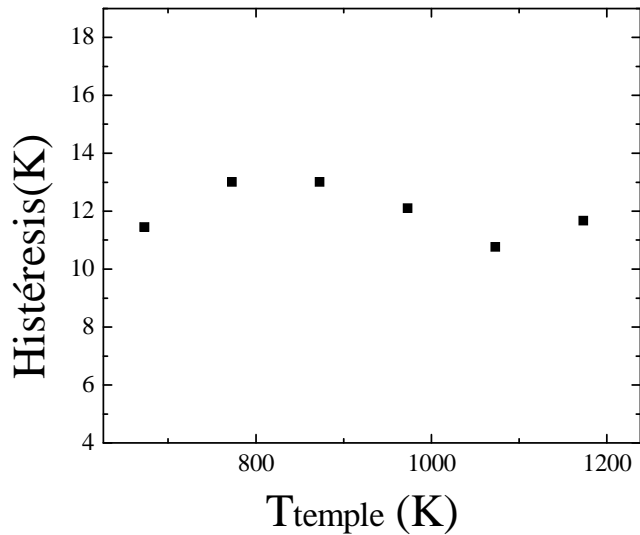
**Figura 4.4:** Temperatura inicial,  $A_s$ , (Izquierda) y final,  $A_f$ , (Derecha) de la transformación martensítica inversa en función de la temperatura de temple.

Como muestra la figura 4.4, la Austenite strart experimenta una subida de en torno a unos 20 K para llegar al máximo y luego desplazarse a temperaturas inferiores. El intervalo entre la temperatura más baja y la más alta de As es de más de 40 K. La tendencia de As es similar a la de Mf. En el caso de Af, sigue una evolución más parecida a la Ms ya que se desplaza a temperaturas más altas según se aumenta la temperatura de tratamiento para luego volver a desplazarse hasta temperaturas más bajas que la del templeado desde 673K. La variación de temperaturas entre las templadas por debajo de 900 K es de 45 K, mientras que para etmples más altos, la diferencia máxima es de 50 K entre el templeado desde 873 K y el de 1173 K.



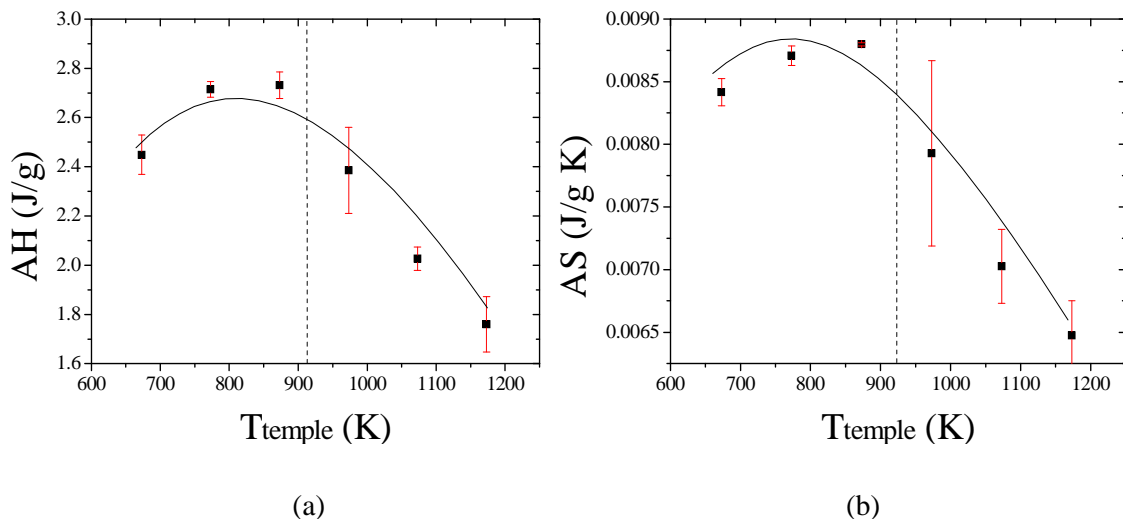
**Figura 4.5:** Diferencia de temperatura entre Ms y Mf de la transformación martensítica en función de la temperatura de temple.

La figura 4.5 ilustra la diferencia de temperatura entre el punto dónde comienza a formarse variantes martensíticas y el punto donde la totalidad de la muestra se encuentra en fase martensita, diferencia entre Ms y Mf, o lo que es lo mismo, la anchura del pico de transformación directa. Según va aumentando la temperatura de temple la diferencia entre estos parámetros se hace cada vez más grande. Se puede observar cómo la tendencia de la anchura del pico de transformación directa es a aumentar según se aumenta la temperatura de tratamiento. En cualquier caso, salvo la anchura del pico de transformación directa de la muestra templada desde 873 K que aumenta hasta más de 25 K, el resto se encuentran todas en un rango no muy amplio, 10 K.



**Figura 4.6:** Representación de la variación de la histéresis térmica en función de la temperatura de temple.

La histéresis térmica entre los picos de transformación (diferencia entre la temperatura de los valores máximos de los picos de transformación directa e inversa) se mantiene prácticamente constante entre valores de 10 K y 13 K, como muestra la figura 4.6. La variación que se produce es pequeña por lo que se considera dentro del error. La histéresis se suele asociar al rozamiento debido al movimiento de las fronteras de maclado de la martensita y, al ser esta variación pequeña pone de manifiesto la ausencia de precipitados ya que la existencia de éstos provocaría mayores rozamientos, es decir, mayores variaciones.



**Figura 4.7:** Variación del incremento de la entalpía promedio (a) y de la entropía promedio (b) en función de la temperatura de tratamiento térmico.

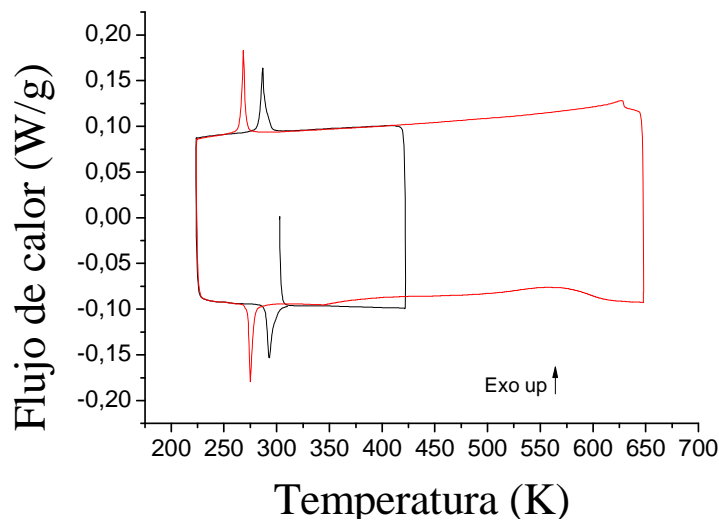
La figura 4.7 muestra las gráficas del promedio de la variación de la entalpía y entropía, entre la transformación directa e inversa. Ha sido calculada de la siguiente forma:  $\Delta H_{\text{avrg}} = (\Delta H_d + \Delta H_i)/2$ , donde  $\Delta H_d$  es la variación de entalpía del proceso de transformación martensítica directa y  $\Delta H_i$  es la variación de entalpía de la transformación inversa. Igualmente para la entropía,  $\Delta S = \Delta H/T$ , tenemos la medida del promedio:  $\Delta S_{\text{avrg}} = (\Delta S_d + \Delta S_i)/2$ . Se observa que tienen el mismo comportamiento. Siguen una evolución similar a la de temperaturas de transformación. Ambas tienden a aumentar según va aumentando la temperatura de los tres primeros templados (673 K, 773 K, 873 K) y a partir del templado de 873 K desciende de manera más clara, siempre dentro de los límites del error. En los tres primeros puntos se mantiene prácticamente constantes, tienen variaciones mínimas. Es a partir del templado de 973 K cuando las diferencias son considerables. En la variación de entalpía llega hasta 36 % comparando los valores de templado desde 873 K y 1173 K. En el caso de la entropía también es significativa puesto que varía un 28% para estas mismas temperaturas de templado.

Como conclusiones a la influencia de los tratamientos de temple en la transformación martensítica, destacar una variación de 20 K entre las temperaturas de templado desde 673 K y 873 K, que sitúan la temperatura máxima de transformación a los 305 K. Entre los temples de 873 K y 1173 K varían 40 K, llegando a la temperatura mínima de transformación martensítica directa de 265 K y una transformación inversa de 275 K. Las temperaturas  $M_f$  y  $A_s$  aumentan 20 K para llegar al máximo en la temperatura de templado de 873 K y descender posteriormente 40 K para la temperatura de temple de 1173 K. La histéresis térmica del proceso permanece constante sin superar en ningún caso una variación de más del 15%. Por último, las variaciones de entalpía y entropía evolucionan de manera similar a la temperatura de transformación; primero aumentan y a partir de temperaturas de temple mayores de 900 K disminuyen. Al no apreciarse precipitados en el MEB, puede ser que esta variación está asociada al grado de orden atómico debido a la transición de estructura  $L2_1 \rightarrow B2$ , punto de inflexión en la evolución de la temperatura de transformación. La variación de temperatura en la estructura B2 es el doble que en  $L2_1$ . Lo mismo ocurre con  $M_s$  y  $A_f$  que presentan una evolución casi simétrica, con eje de simetría en la temperatura de transición.

## 4.2. TRATAMIENTO DE ENVEJECIMIENTO POST-TEMPLADO

Una vez analizada la influencia del temple, se ha estudiado el efecto del tratamiento de envejecimiento post-temple en la transformación martensítica. Para ello, se ha sometido a la aleación templada a unos ciclos de calentamiento/enfriamiento comprendidos entre 223 K y 673 K. Cada ciclo está formado por una rampa de calentamiento y otra de enfriamiento. Se

comienza calentando la muestra hasta 423 K y enfriándola hasta los 223 K. En cada rampa de calentamiento se incrementará 25 K la temperatura máxima del ciclo anterior, hasta alcanzar los 673 K.



**Figura 4.8:** Variación de la temperatura de transformación debido al pico exotérmico asociado al proceso de ordenamiento a alta temperatura.

En la figura 4.8, se puede observar cómo la muestra templada se ha sometido a un tratamiento consistente en dos calentamientos y dos enfriamientos. Al calentar la muestra hasta 673 K, aparece un pico exotérmico. Este pico exotérmico ha sido observado en estudios previos y se conoce como pico exotérmico de orden-desorden. Al enfriar la muestra, se ha desplazado la temperatura de transformación martensítica, por lo que se cree que el proceso asociado al pico exotérmico afecta a la transformación martensítica (es posible que exista un proceso de ordenamiento atómico, ya que la muestra estaba desordenada). Si se vuelve a calentar la muestra ya no aparecerá el pico exotérmico y el hecho de que no aparezca indica la irreversibilidad del proceso.

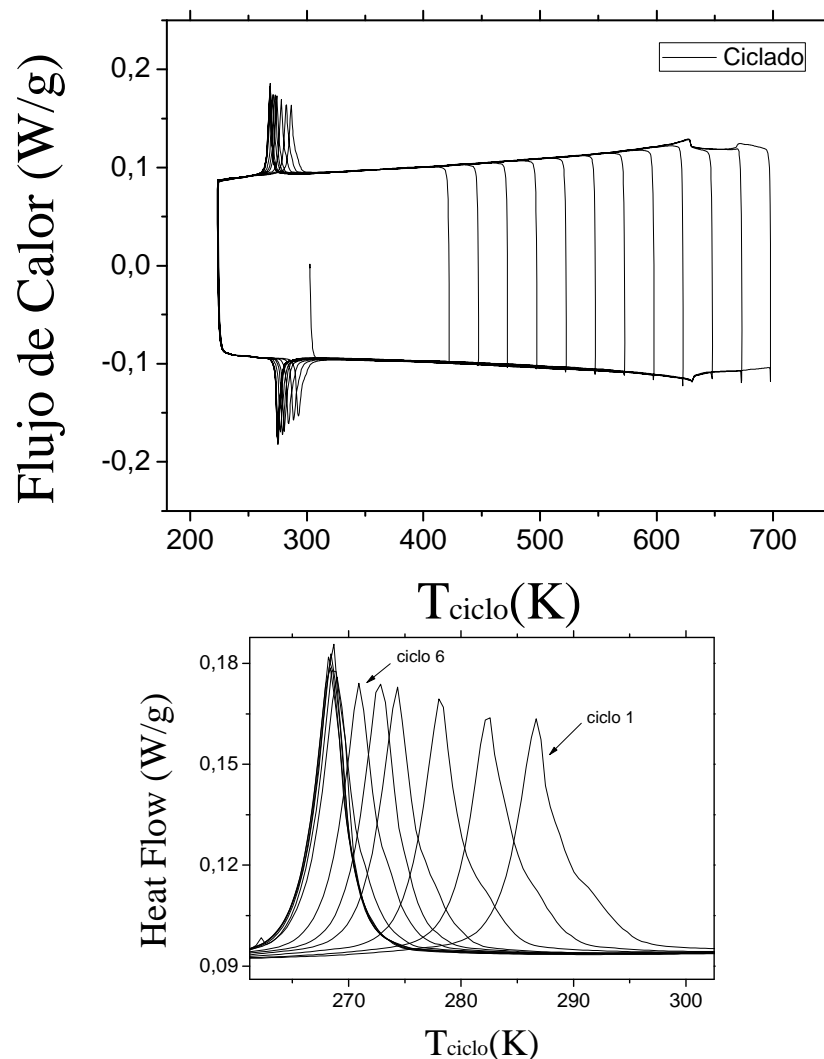
Esta evolución ha de estar relacionada con la consecución del proceso que da lugar al pico exotérmico asociado al orden atómico el cual se halla entorno a los 600 K. Este estudio de envejecimiento va a analizar para analizar la influencia de dicho proceso, para observar la evolución de las temperaturas de transformación con el desarrollo parcial del proceso exotérmico.

Vamos a analizar los ciclos de calentamiento/enfriamiento entre las temperaturas de 223 K y 423 K (el primer ciclo) y se incrementará en 25 K la temperatura máxima de cada ciclo sucesivo de calentamiento/enfriamiento.

Se ha realizado el mismo tratamiento en las muestras templadas desde distintas temperaturas (673 K, 773 K, 873 K, 973 K, 1073 K y 1173 K). Se describirá en detalle los resultados del tratamiento de envejecimiento para la muestra templada desde 673 K y se procederá a comparar los resultados obtenidos para las distintas temperaturas de temple.

#### 4.2.1. Tratamiento post-temple. Temperatura de temple 673 K

Con la muestra templada desde una temperatura de 673 K, se procede a un tratamiento post-templado de ciclado donde se puede ver la evolución seguida por la transformación martensítica en los termogramas del DSC.



**Figura 4.9:** Termograma DSC del ciclado de la muestra templada desde 673 K (arriba) y detalle de la evolución de los picos de transformación (abajo).



En la figura 4.9 se muestra cómo la temperatura de transformación martensítica directa se desplaza hacia temperaturas más bajas según aumenta la temperatura de los ciclos. También se observa como los picos van haciéndose cada vez más estrechos y altos.

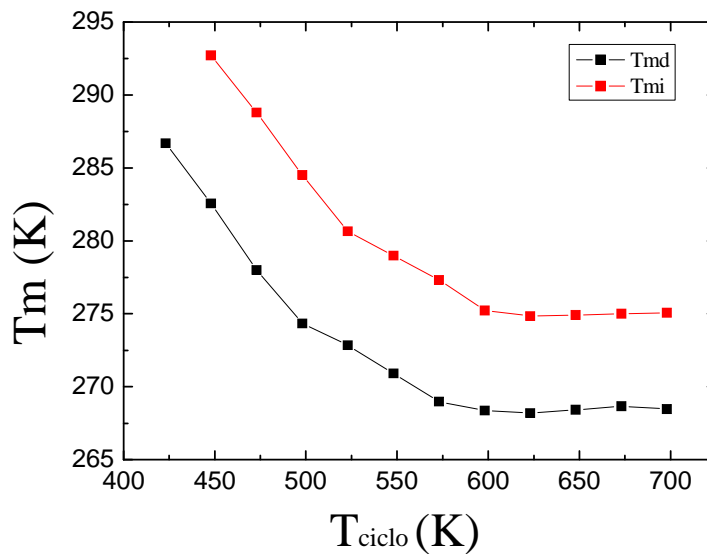
Para la transformación inversa, los picos evolucionan de la misma manera que en la transformación directa, haciéndose más estrechos y altos según va ciclando.

En la tabla 4.2 se recopilan los resultados obtenidos en el análisis de la temperatura del pico de la transformación martensítica, las temperaturas a las que comienza y termina cada cambio de fase, el promedio de entalpía y el promedio de entropía y la histéresis en función de la temperatura máxima del ciclo para la muestra templada desde 673 K.

Tciclo	Tmd	Tmi	Ms	Mf	As	Af	$\Delta H$	$\Delta S$	Hist
K	K	K	K	K	K	K	J/g	J/g K	K
423	286	-	293	282	-	-	-	-	-
448	282	292	290	278	289	303	2,57	0,0089	10
473	278	288	283	274	284	297	2,62	0,0093	10
498	274	284	279	271	281	292	2,62	0,0094	10
523	272	280	277	269	277	287	2,67	0,0096	7
548	270	278	276	266	276	284	2,64	0,0096	8
573	268	277	274	265	274	283	2,64	0,0096	8
598	268	275	271	264	272	280	2,64	0,0097	6
623	268	274	271	264	271	280	2,65	0,0097	6
648	268	274	272	265	271	280	2,65	0,0097	6
673	268	275	271	264	272	280	2,68	0,0098	6

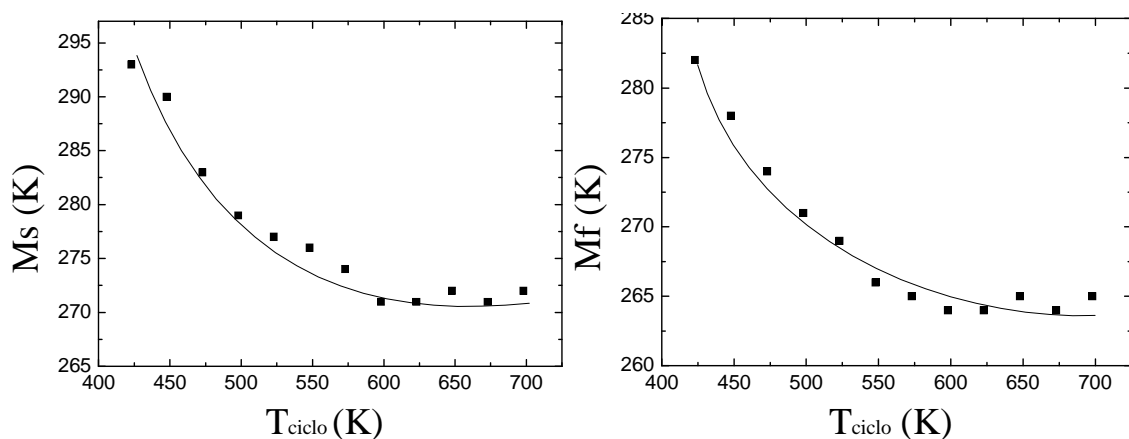
**Tabla 4.2:** *Tabla que muestra los distintos parámetros del ciclado post-templado desde 673 K.*

A partir de los valores de la tabla se puede analizar la influencia del envejecimiento en la transformación martensítica representando dicha evolución respecto de la temperatura máxima de cada ciclo.



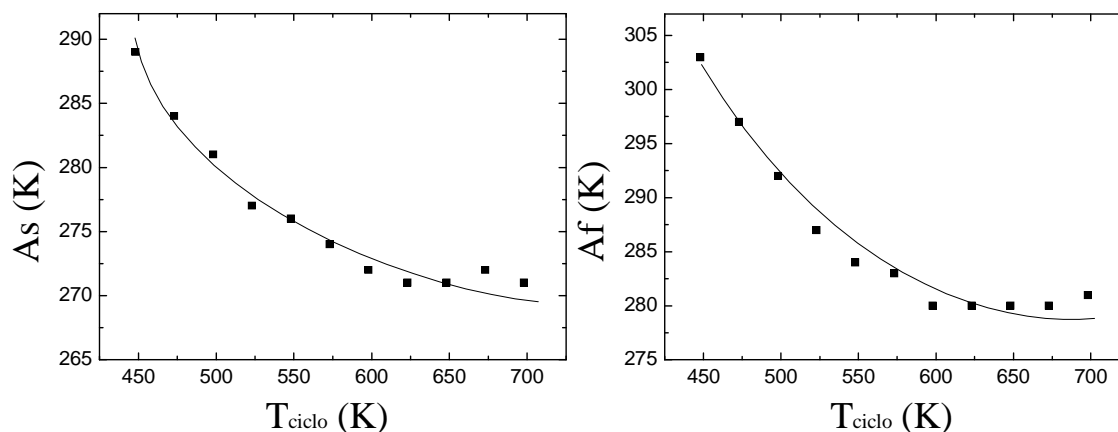
**Figura 4.10:** Representación gráfica de las máximas de los picos de transformación martensítica directos e inversos respecto de la temperatura máxima de ciclo.

En la gráfica anterior se ve claramente cómo tanto el máximo del pico de transformación martensítica directo (negro) como el máximo del pico de transformación martensítica inverso (rojo) evolucionan de la misma manera, descendiendo la temperatura de ellos según más alta es la temperatura del ciclo, hasta que llega la temperatura de los ciclos a 600 K donde queda estancada la temperatura máxima de los picos y permanece constante. Destacar la variación de temperatura de transformación, que desciende desde el tratamiento de 423 K para la transformación directa hasta el tratamiento de 600 K, 20 K la temperatura de transformación. En el caso de la transformación inversa en el ciclo de temperatura máxima de 600 K, el pico de transformación se ha desplazado desde el ciclo inicial de 448 K, 20 K hacia temperaturas inferiores.



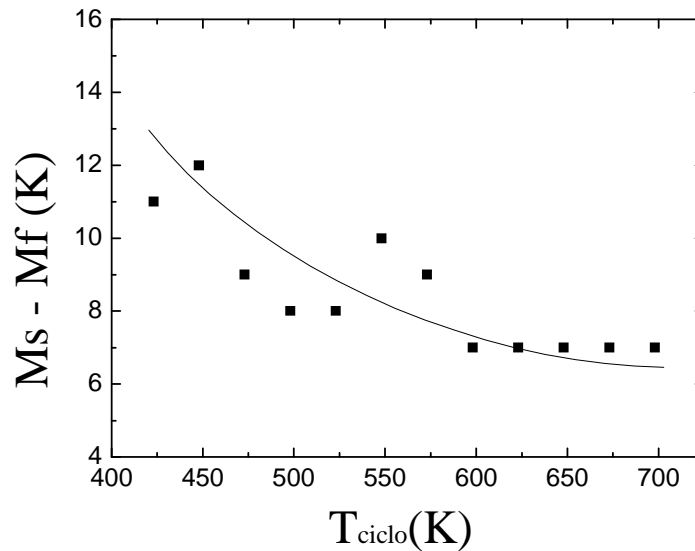
**Figura 4.11:** Evolución de las temperaturas de Ms y Mf en función de la temperatura máxima del ciclo post-templado.

La figura 4.11 muestra la evolución que siguen los parámetros Martensite start (Ms) y Martensite finish (Mf) en función de la temperatura máxima de cada ciclo de calentamiento/enfriamiento. Como se puede observar, siguen una evolución similar, ya que Ms y Mf descienden bruscamente hasta el ciclo de 598 K y luego se mantienen constantes. La temperatura de Ms desciende 23 K desde el ciclo de temperatura de 423 K hasta el ciclo de temperatura máxima de 598 K. Mf desciende desde el ciclo de temperatura de 423 K hasta el ciclo de 548 K también algo más de 20 K. A partir de ese ciclo se mantienen constantes hasta el último ciclo, de temperatura máxima de 698 K.



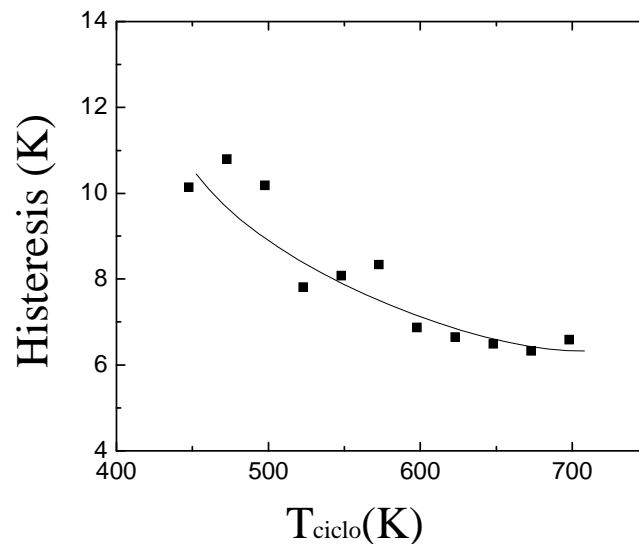
**Figura 4.12:** Evolución de las temperaturas de As y Af en función de la temperatura máxima del ciclo post-templado.

Como se observa en la figura 4.12, la tendencia que siguen tanto As como Af son similares. Al principio sufren un descenso importante, As desciende alrededor de 205 K entre el ciclo de 448 K y el de temperatura de 623 K a partir del cual se estabiliza y se mantiene constante. Por su parte, Af desciende de manera continua hasta el ciclo de 598 K, hasta el cual ha sufrido una variación de temperatura de más de 20 K. En las siguientes temperaturas de ciclado se mantiene constante.



**Figura 4.13:** Evolución de la anchura del pico de transformación directa ( $M_s - M_f$ ) en función de la temperatura máxima del ciclo post-templado.

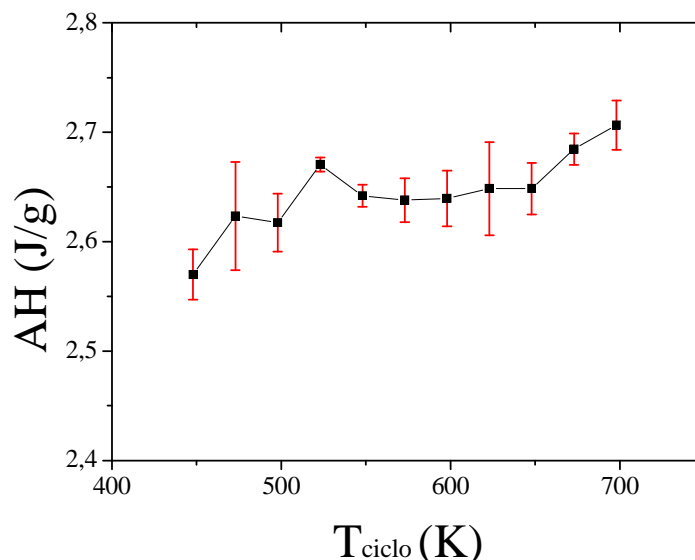
La evolución de los picos de transformación en función de la temperatura máxima de ciclo es hacerse más altos y más definidos que los anteriores. Es por esta razón que los primeros ciclos muestran una anchura del pico de transformación directa de unos 12 K y a medida que van sucediéndose los ciclos de envejecimiento la diferencia entre  $M_s$  y  $M_f$  es más pequeña. Los últimos ciclos presentan una anchura de pico de transformación de sólo 7 K.



**Figura 4.14:** Evolución de la histeresis térmica en función de las temperaturas máximas de los ciclos de envejecimiento.

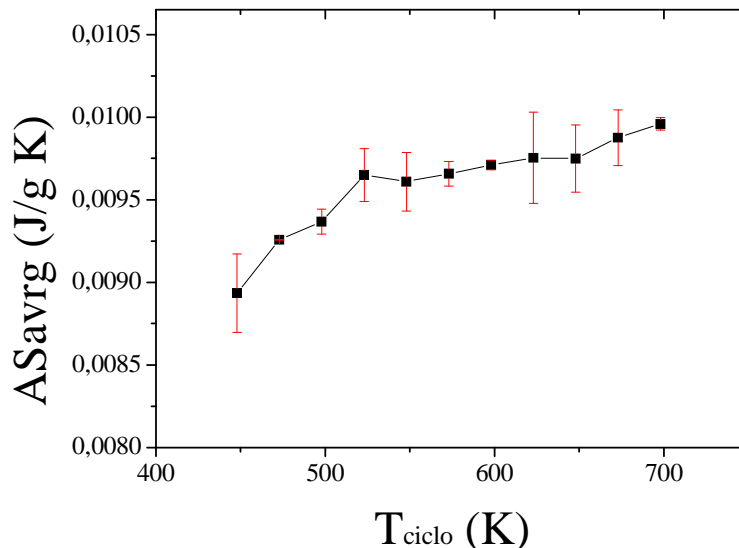
La figura 4.14 muestra la evolución de la histéresis de la transformación martensítica en función de la temperatura máxima de cada ciclo de post-templado. Como se puede observar, los primeros puntos, correspondientes a temperaturas máximas de ciclo de 448 K, 473 K y 498 K, alcanzan diferencias de temperatura entre picos de en torno a los 10 K. A medida que se aumenta la temperatura máxima de ciclo, la histéresis térmica del proceso va disminuyendo. La diferencia entre los primeros puntos y los últimos es de unos 4 K, por lo que disminuye 6 K entre los primeros ciclos y los últimos.

En la siguiente imagen, figura 4.15, se encuentra la variación de la entalpía del proceso. Como se ha comentado anteriormente, es el promedio entre la variación de entalpía de transformación directa y la variación de la entalpía de transformación inversa.



**Figura 4.15:** Variación de entalpía y su respectivo error en la transformación martensítica en función de las temperaturas máximas de los ciclos de envejecimiento.

Tal y como muestra la figura 4.15 se ha analizado la influencia del envejecimiento post-templado en la variación de entalpía que sufre el proceso. En la gráfica se puede observar un crecimiento amplio hasta la temperatura de ciclo de 523 K, a partir del cual desciende mínimamente y pasa a mantenerse en un pequeño intervalo durante los siguientes ciclos, concretamente hasta 650 K, donde vuelve a crecer hasta alcanzar el máximo. El aumento de la entalpía coincide con el pico exotérmico, cuando este aparece a temperaturas en torno a los 525 K, la variación de entalpía se mantiene estable.

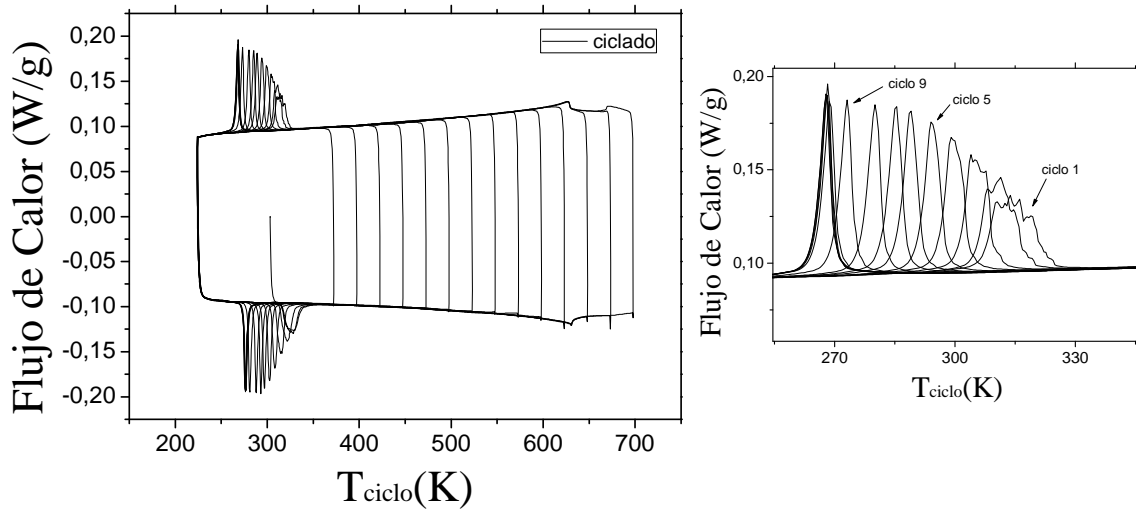


**Figura 4.16:** Variación de entropía y su respectivo error en la transformación martensítica en función de las temperaturas máximas de los ciclos de envejecimiento.

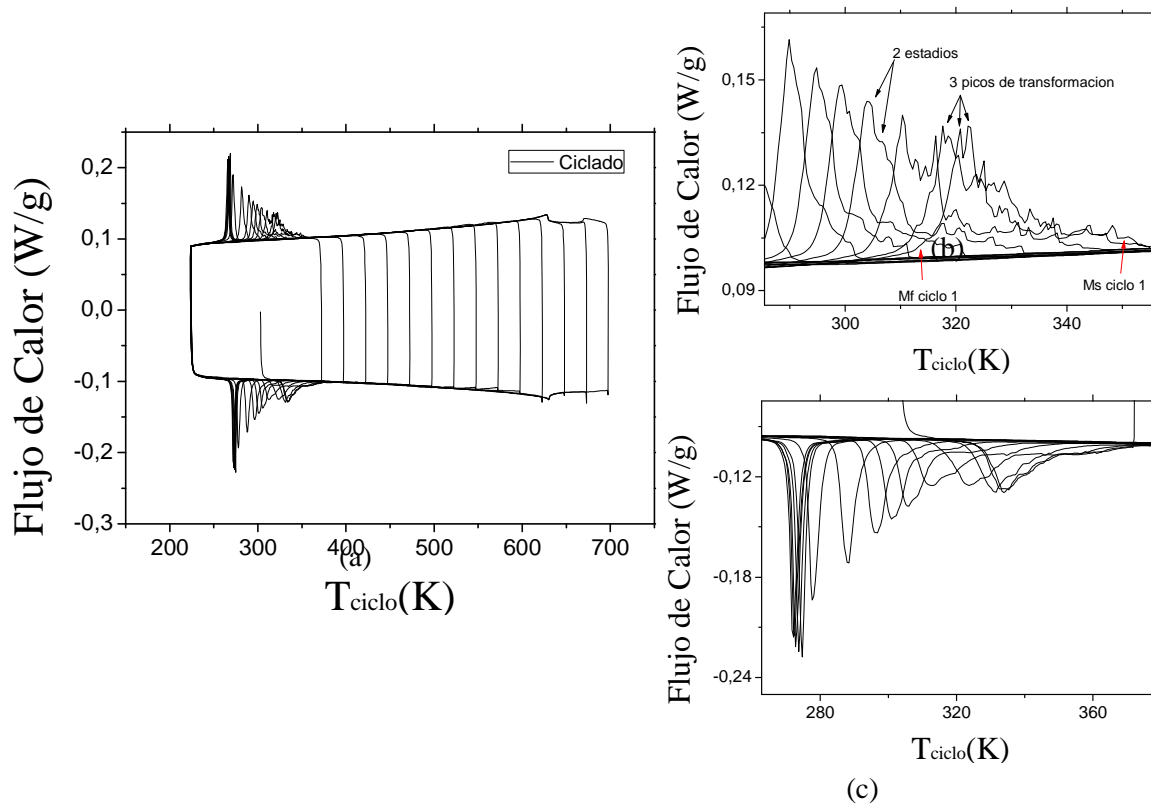
La figura 4.16 ilustra la variación del promedio de la entropía en función de la temperatura máxima de cada ciclo calentamiento/enfriamiento. En las primeras medidas hay un amplio crecimiento, hasta la temperatura de ciclo de 523 K, a partir de ese ciclo continúa el crecimiento pero con menos pendiente. La variación de la entropía tiene lugar en el mismo rango que la temperatura de transformación martensítica. El aumento de la entropía con la temperatura de ciclo está de acuerdo con el incremento del orden atómico de la aleación y la disminución de las temperaturas de transformación, pero por otro lado no coincide con el pico exotérmico.

### 4.3. COMPARATIVA TRATAMIENTOS POST-TEMPLADO

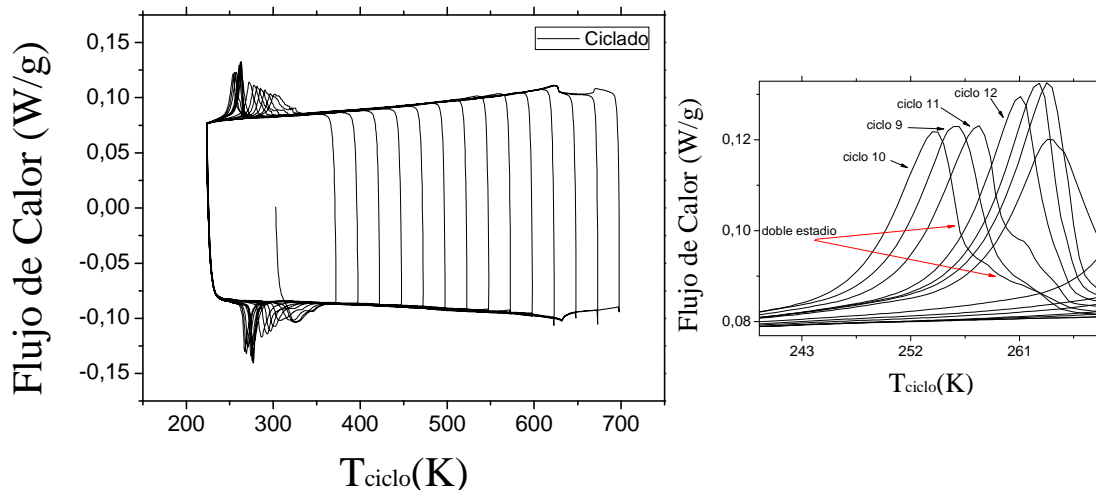
Una vez se ha estudiado la evolución de las propiedades características de la transformación martensítica en función de la temperatura máxima de ciclo, para la muestra templada desde 673 K, se van a analizar y compararla evolución de dichos parámetros en función de la temperatura máxima de ciclo para cada temperatura desde la que ha sido templada la muestra, 773 K (figura 4.17), 873 K (figura 4.18), 973 K (figura 4.19), 1073 K (figura 4.20) y 1173 K (figura 4.21).



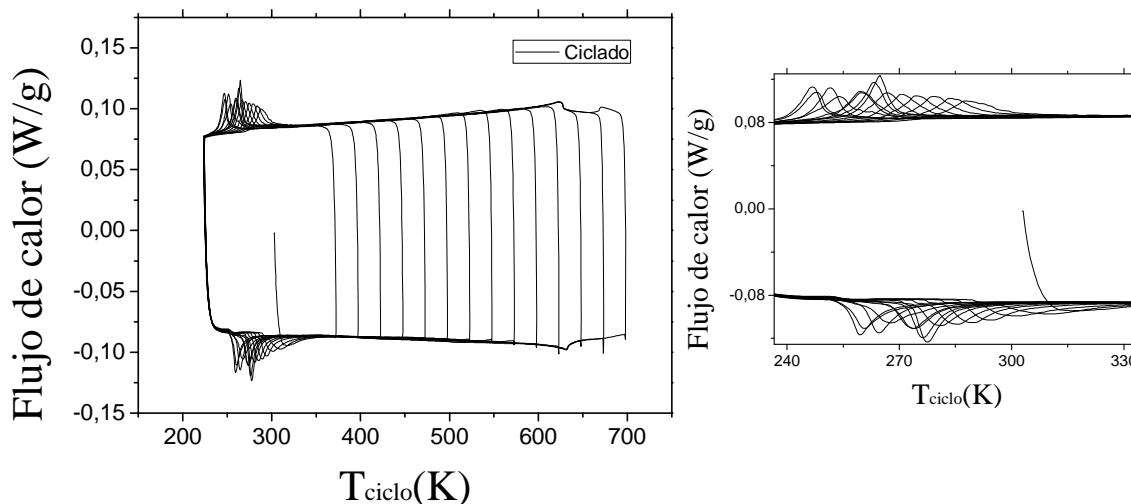
**Figura 4.17:** Termograma DSC del ciclado de la muestra templada desde 773 K (izquierda) y detalle de la evolución de los picos de transformación (derecha).



**Figura 4.18:** Termograma DSC del ciclado de la muestra templada desde 873 K (a) y detalle de la evolución de los picos de transformación directa (b) e inversa (c).

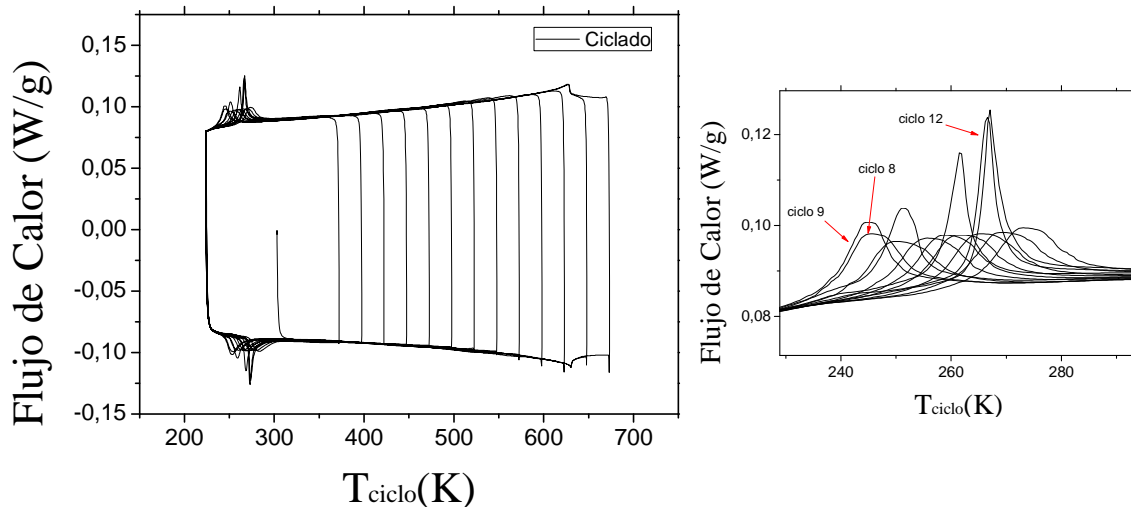


**Figura 4.19:** Termograma DSC del ciclado de la muestra templada desde 973 K (izquierda) y detalle de la evolución de los picos de transformación (derecha).



**Figura 4.20:** Termograma DSC del ciclado de la muestra templada desde 1073 K (izquierda) y detalle de la evolución de los picos de transformación (derecha).

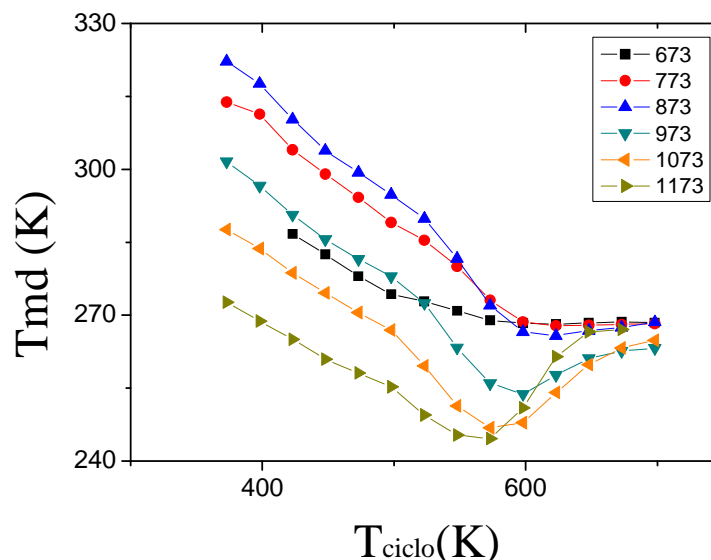




**Figura 4.21:** Termograma DSC del ciclado de la muestra templada desde 1173 K (izquierda) y detalle de la evolución de los picos de transformación (derecha).

A continuación se va a mostrar los parámetros característicos de la transformación martensítica, comparando para cada temperatura de temple su evolución en función de la temperatura máxima de ciclo.

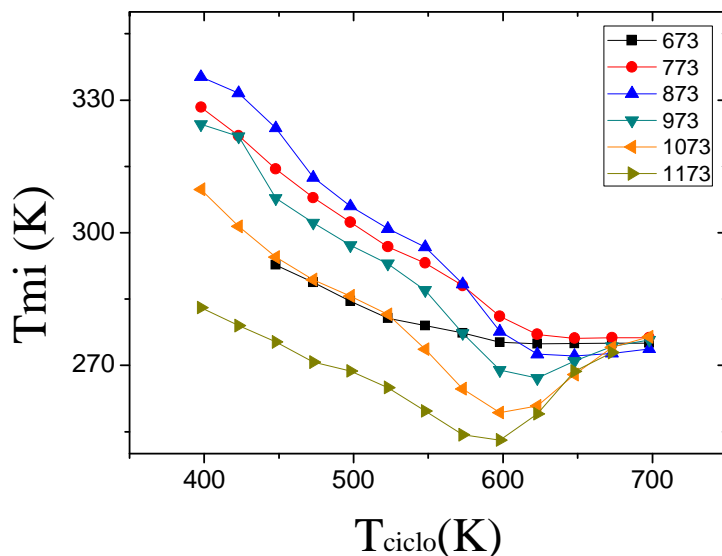
En la figura 4.22 se representa la evolución de la temperatura del pico de la transformación martensítica directa para cada temperatura de temple en función de la temperatura máxima de los tratamientos post-templado.



**Figura 4.22:** Temperatura de transformación directa en función de la temperatura máxima de los ciclos de envejecimiento para las distintas temperaturas de temple.

En la gráfica anterior se puede observar cómo la temperatura de transformación directa se desplaza hacia temperaturas inferiores conforme van acumulándose ciclos de calentamiento-enfriamiento e incrementando la temperatura máxima de ciclo. Se observa que para temperaturas máximas de ciclo menores de 550 K, todas siguen la misma evolución y la temperatura de transformación directa disminuye. Para temperaturas máximas de ciclo mayores que 550 K presenta dos casos; por un lado, se engloba a las que han sido templadas por debajo de 900 K, las cuales a medida que aumenta la temperatura máxima de ciclo, la temperatura de transformación directa permanece constante. Por el otro lado, las muestras templadas desde temperaturas superiores a 900 K según aumenta la temperatura máxima del ciclo presentan un aumento en la temperatura de transformación martensítica directa. También puede observarse cómo todas ellas van a morir al mismo punto, es decir, la temperatura de transformación martensítica directa para las diferentes temperaturas de temple, independientemente del camino que hayan seguido acaban a la misma temperatura, en torno a 270 K, valor de equilibrio.

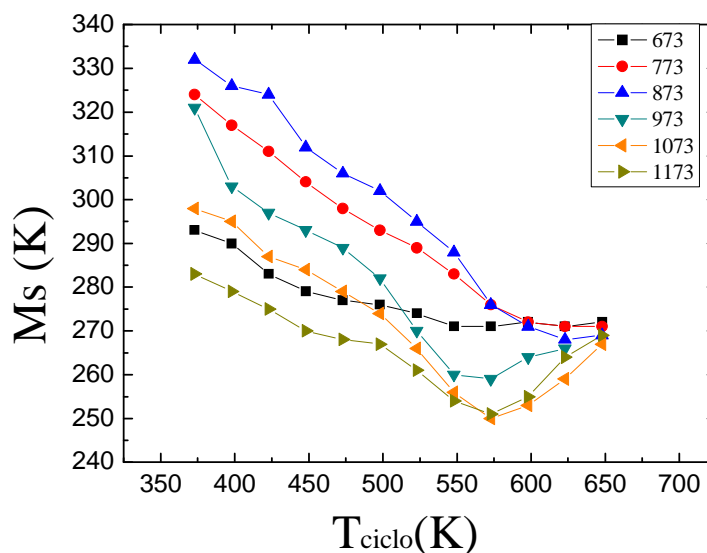
El templado desde 673 K sufre una variación de unos 15 K, descendiendo de 285 K a 270 K. La más próxima a 900K, es decir la templada desde 873 K, es la que alcanza temperaturas más altas. Inicialmente establece la temperatura de transformación en torno a 325 K. También es la que mayor descenso de temperatura sufre, ya que desciende hasta los 270 K, por lo tanto 55 K. En cuanto a la temperatura posterior de temple a 900 K, comentar que desciende desde valores de 300 K hasta unos 255 K, para recuperarse hasta alcanzar el valor de equilibrio, 270 K. El templado desde 1173 K es el que menores temperaturas ofrece, aunque en el primer ciclo y el último es igual, sufre un descenso de 25 K para temperaturas de ciclo de en torno a 550 K.



**Figura 4.23:** Temperatura de transformación inversa en función de la temperatura máxima de los ciclos de envejecimiento para las distintas temperaturas de temple.

La figura 4.23 muestra evolución de la temperatura de transformación martensítica inversa en función de la temperatura máxima de los ciclos de envejecimiento. La temperatura de transformación inversa, al igual que la directa, siguen la misma evolución. Las muestras que han sido templadas desde temperaturas inferiores a 900 K (673 K, 773 K y 873 K) sufren un descenso en la temperatura a la cual transforma hasta una temperatura máxima de ciclo de 600 K. Para los siguientes ciclos la temperatura de transformación se mantiene constante. Las muestras templadas desde temperaturas superiores a 900 K (973 K, 1073 K y 1173 K), su temperatura de transformación descende de manera similar a las templadas desde temperaturas inferiores a 900 K pero en los ciclos de temperaturas máximas de 573 K y 598 K sufren un aumento de su temperatura de transformación. Todas ellas acaban transformando en torno a 280 K, para temperatura de ciclo de 698 K, valor de equilibrio.

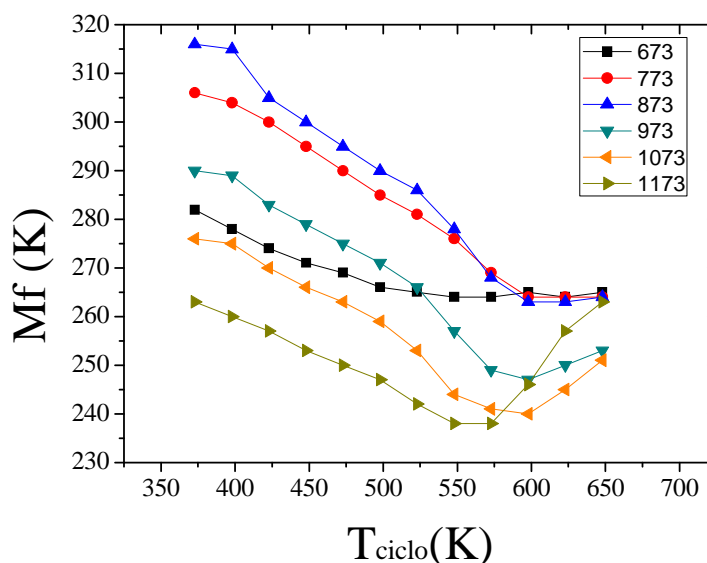
Así pues las temperaturas más altas las presenta la muestra templada desde 873 K. Inicialmente tiene una temperatura de transformación de algo más de 330 K, 45 K más que la templada desde 1173 K, la cual presenta una temperatura de 285 K. Así pues esta última no varía prácticamente la temperatura de transformación comparando el primer ciclo con el último, aunque presenta un descenso de la temperatura de transformación de 30 K para una temperatura de ciclo de 600 K, los cuales recupera posteriormente. Destacar también el notable descenso de temperatura en la muestra templada desde 873 K la cual desciende más de 50 K.



**Figura 4.24:** Evolución de Ms para cada temperatura de temple en función de la temperatura máxima del ciclo de envejecimiento post-templado.

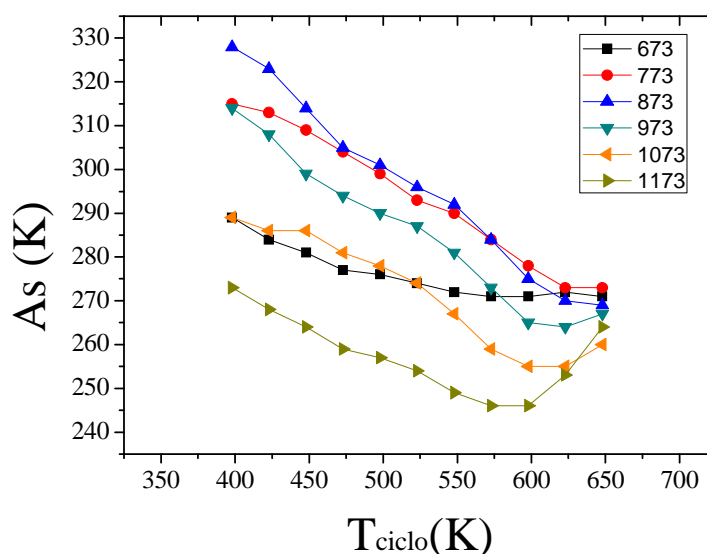
La figura 4.24 muestra cómo desciende la temperatura Ms según aumenta la temperatura máxima de ciclo. Al igual que con el máximo del pico de transformación, se tienen dos grupos. Los templados por debajo de 900 K descienden según se aumenta la temperatura del ciclado y a

partir del ciclo de 600 K permanecen constantes. Destacar el templado desde 873 K el cual sufre el mayor descenso, desde 330 K hasta 270 K. El descenso que sufre el templado desde 773 es menor, siendo de 55 K y por último el descenso de temperatura de MS para el templado desde 673 K es de algo más de 20 K. Por otro lado tenemos los templados desde temperaturas superiores a 900 K, los cuales descienden hasta la temperatura de ciclo de 525 K y luego sufren un aumento de temperatura. El que presenta temperaturas más bajas es el templado desde 1173 K que en el ciclo de 373 K está a unos 280 K. Desciende hasta los 250 K en el ciclo de 573 K y llega hasta los 270 K en el último ciclo, el de 650 K. Las templadas desde 973 K y 1073 K siguen la misma evolución aunque comienzan en temperaturas más altas, siendo la templada desde 973 una de las más altas, 320 K.



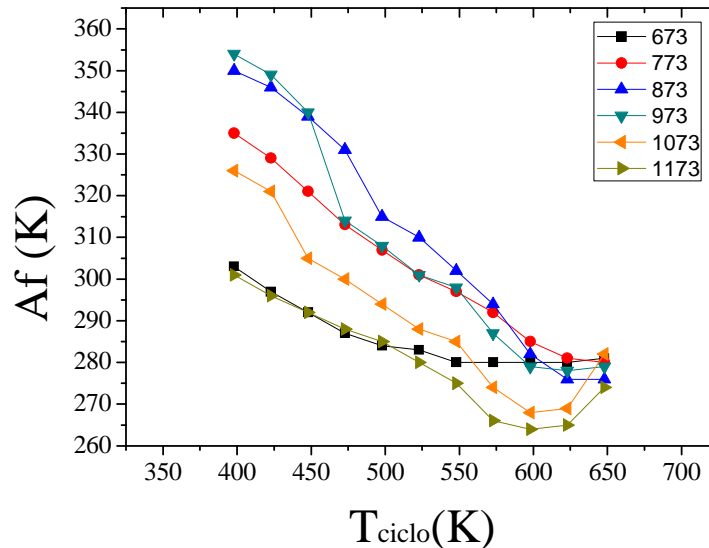
**Figura 4.25:** Evolución de  $M_f$  para cada temperatura de temple en función de la temperatura máxima del ciclo de envejecimiento post-templado.

La figura 4.25 ilustra la evolución que sigue el parámetro característico de la transformación directa  $M_f$ . Excepto la muestra templada desde 673 K que desciende la temperatura unos 20 K y a temperaturas de ciclo mayores que 550 K se mantiene constante, podemos observar dos casos. Las muestras templadas desde 773 K y 873 K, las que presentan temperaturas más altas, descienden de manera similar hasta pasados los 550 K de temperatura de ciclo, desde ese valor permanecen constantes, aunque la variación de temperatura hasta ese punto está en torno a los 60 K. Por otro lado las templadas desde temperaturas superiores a 900 K, descienden desde temperaturas inferiores a las anteriores y cuanto mayor es la temperatura de templado, menor es la temperatura de  $M_f$ . La temperatura de ciclo de 575 K es un punto de inflexión, a partir de la cual aumenta la temperatura de  $M_f$ , siendo la de mayor temperatura de templado la que más aumenta, concretamente 15 K, y la de temperatura de templado de 973 K la que menos, 5 K.



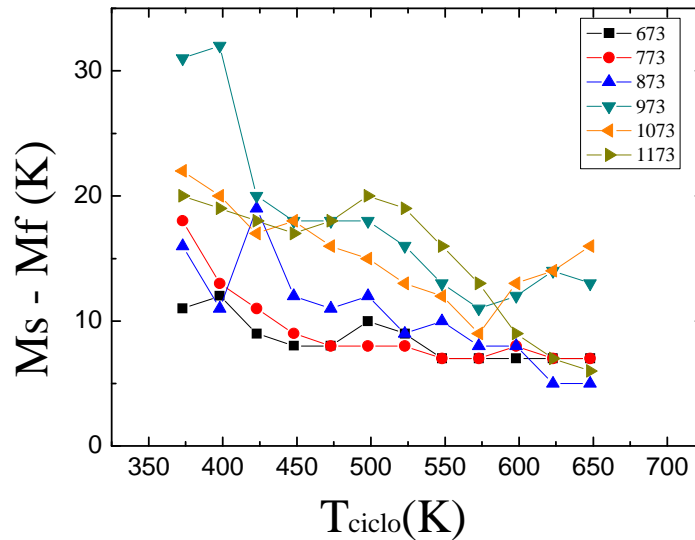
**Figura 4.26:** Evolución de  $A_s$  para cada temperatura de temple en función de la temperatura máxima del ciclo de envejecimiento post-templado.

La evolución de la temperatura  $A_s$  se muestra en la figura 4.26. Las diferentes temperaturas de temple evolucionan de la misma manera hasta la temperatura máxima de ciclo de 548 K, desplazándose hacia temperaturas más bajas cuanto mayor es la temperatura del ciclo. Desde temperaturas superiores de ciclo a 548 K, las muestras templadas por debajo de 900 K se mantienen constantes. Las muestras templadas desde temperaturas superiores a 900 K, tras superar la temperatura máxima de ciclo de 548 K descienden de manera más pronunciada y seguidamente sufren una recuperación, desplazándose a temperaturas más altas. El templado desde 873 K presenta las temperaturas más altas, sufriendo un descenso de 60 K desde la temperatura de ciclo de 400 K hasta la de 648 K. La que menor temperatura presenta es el templado desde 1173 K que en el ciclo de temperatura de 400 K se encuentra en 275 K desciende 35 K al alcanzar la temperatura de ciclo de 600 K y vuelve a aumentar hasta valores cercanos a los 270 K. Los templados desde 773 K y 973 K presentan una temperatura de 315 K para el ciclo de 400 K, descendiendo hasta los 275 K. La menor variación la sufre la muestra templada desde 673 K la cual sólo varía 20 K, de 290 K a 270 K.



**Figura 4.27:** Evolución de Af para cada temperatura de temple en función de la temperatura máxima del ciclo de envejecimiento post-templado.

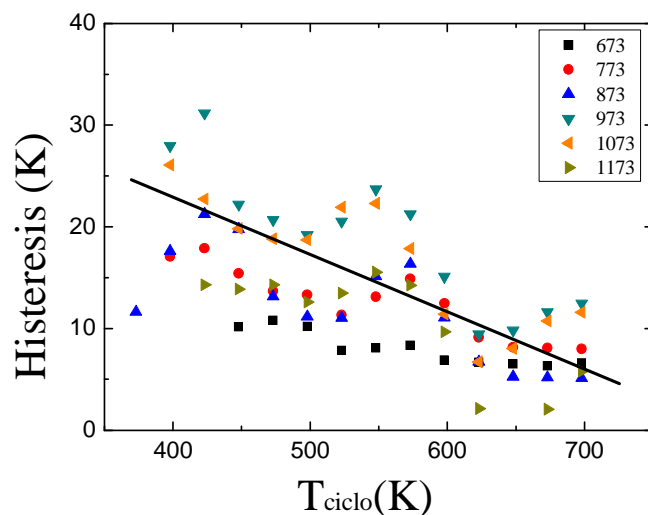
La figura 4.27 detalla la evolución de Af para cada temperatura de templado en función de la temperatura máxima de ciclo. Se puede observar cómo se dividen en dos grupos. Las temperaturas de temple inferiores a 900 K sufren un descenso de la temperatura Af según va aumentando la temperatura de ciclo. Alrededor de 623 K se estabiliza y permanece constante. Al contrario que en Ms, Mf y As la muestra templada desde 873 K no es la que presenta mayores temperaturas iniciales en los tratamientos de envejecimiento, sino que es la templada desde 973 K. Los templados desde 673 K, comienza los ciclos de envejecimiento transformando a temperaturas más bajas, junto con el templado desde 1173 K. La variación para estos dos templados es de unos 20 K, aunque el templado desde 1173 K desciende hasta temperaturas de 265 K, en el ciclo de 598 K, y luego aumenta hasta los 275 K. La variación de temperatura de los templados desde 873 K y 973 K, es de 75 K, una variación muy grande. En los ciclos de 648 K todos los valores de Af se encuentran en torno a 280 K, valor de equilibrio.



**Figura 4.28:** Evolución de  $M_s - M_f$  para cada temperatura de temple en función de la temperatura máxima del ciclo de envejecimiento post-templado.

La figura 4.28 muestra la evolución de la variación de la anchura del pico de transformación directa ( $M_s - M_f$ ). Como se puede observar, todas evolucionan de manera similar. En los primeros ciclos presentan picos de transformación más anchos. Según se aumenta la temperatura de los ciclos, la diferencia entre estos parámetros se hace menor llegando todos a una anchura del pico de entre 5 K y 8K a excepción de los templados desde 973 K y 1073 K, los cuales al llegar al ciclo de 573 K vuelven a aumentar la anchura del pico de transformación a valores de alrededor de 15 K, probablemente debido a la degradación de la muestra. Cabe destacar la anchura que presenta el templado desde 973 K en los primeros ciclos, el cual prácticamente dobla en anchura al resto de templados.

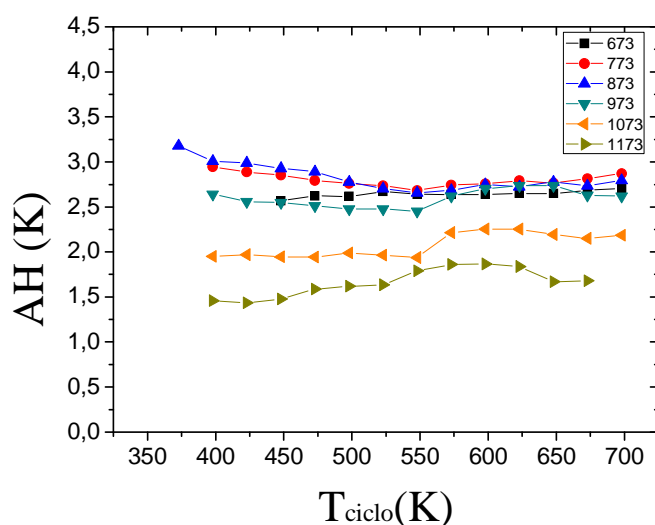
En la figura 4.29 se representa la evolución de la histéresis térmica del proceso de transformación de las diferentes temperaturas de tratamiento post-templado para las temperaturas desde las que ha sido templada la pieza.



**Figura 4.29:** Evolución de la histéresis térmica para cada temperatura de temple en función de la temperatura máxima del ciclo de envejecimiento post-templado.

Como muestra la gráfica de la figura 4.29, la evolución que sigue la histéresis es similar para todas las temperaturas de temple. Se puede distinguir cómo todas las temperaturas de temple, excepto la templada desde 673 K, que sólo se aprecia un descenso, sufren una caída para temperatura de ciclo en torno a 448 K. Hasta temperatura de ciclo de 548 K se mantienen constantes y sufren otra caída hasta los 10 K, cuando inicialmente presentan un valor de en torno a 25 K (973 K y 1073 K) y el resto alrededor de 10 K.

En la figura 4.30 queda reflejada la variación del promedio de la entalpía en función de la temperatura de tratamiento para las distintas temperaturas de temple.

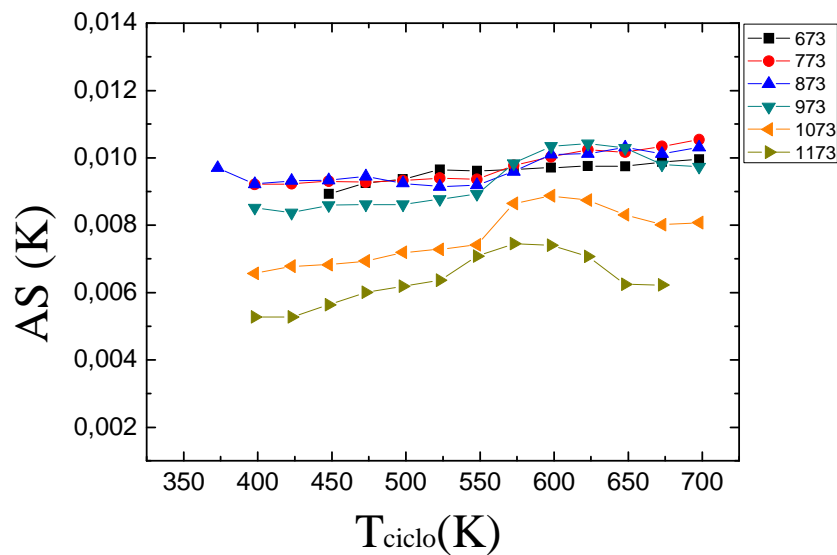


**Figura 4.30:** Promedio entalpía en función de la temperatura de tratamiento post-templado de envejecimiento para las distintas temperaturas de temple.



Observando la gráfica se pueden distinguir dos grupos. Al igual que con la temperatura de transformación, las muestras templadas desde temperaturas menores que 900 K siguen la misma tendencia, manteniéndose en todas sus medidas en un intervalo de menos de 1 J/g. Por otro lado las templadas desde temperaturas superiores a 900 K están más dispersas. Cuanto mayor es la temperatura de temple, menor es la variación de entalpía. Su comportamiento es constante hasta llegar a la temperatura máxima de ciclo de 550 K donde sufren un aumento destacable y vuelven a mantenerse constantes.

En la figura 4.31 se observa cómo evoluciona el promedio de la entalpía en función de la temperatura de tratamiento para las distintas temperaturas de temple.



**Figura 4.31:** Promedio entalpía en función de la temperatura de tratamiento post-templado de envejecimiento para las distintas temperaturas de temple.

La entropía al ser función de la entalpía sigue una evolución similar. La dispersión existente entre las distintas temperaturas de temple de la muestra se manifiesta en las últimas medidas. Sólo las mediciones aplicadas a las temperaturas de temple de 1073 K y 1173 K se distancian del resto. Al igual que con la entalpía están divididas en dos grupos según su evolución. En las muestras templadas por encima de 900 K, se observa cómo aumenta la entropía de forma notable a partir de la temperatura máxima de ciclo de 550 K. Esta variación de entropía de las temperaturas de temple superiores a 900 K coincide con el pico exotérmico.

## 4.4. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

Una vez ha sido analizada la influencia de uno de los procesos asociado al pico exotérmico, ya que hay dos pero solo podemos analizar el que presenta pico en el DSC, tras los tratamientos post-templado en la transformación martensítica, se va a proceder a calcular la energía de activación del proceso. La energía de activación del proceso se va a calcular mediante el método Kissinger, el cual permite estimar la energía de activación de los procesos térmicamente activados a partir de la evolución de la temperatura del máximo del pico exotérmico asociado a dichos procesos.

Este método se basa en efectuar rampas de calentamiento en el calorímetro diferencial de barrido DSC a distintas velocidades de calentamiento. Al calentar la muestra a diferentes velocidades de calentamiento, la temperatura a la que la aleación alcanza el pico exotérmico también varía. La energía de activación se obtiene de la representación gráfica de  $\ln(\phi/T_p^2)$  en función de  $1/T_p$ , la cual tiene un comportamiento lineal cuya pendiente es  $-E_a/K_B$ . Para calcular la energía de activación se utiliza la siguiente expresión:

$$\ln \frac{\phi}{T_p^2} = -\frac{E_a}{K_B T_p} + B \quad (1)$$

Siendo:

$\phi$ : Velocidad de calentamiento (K/s)

$T_p$ : Temperatura del pico exotérmico (K)

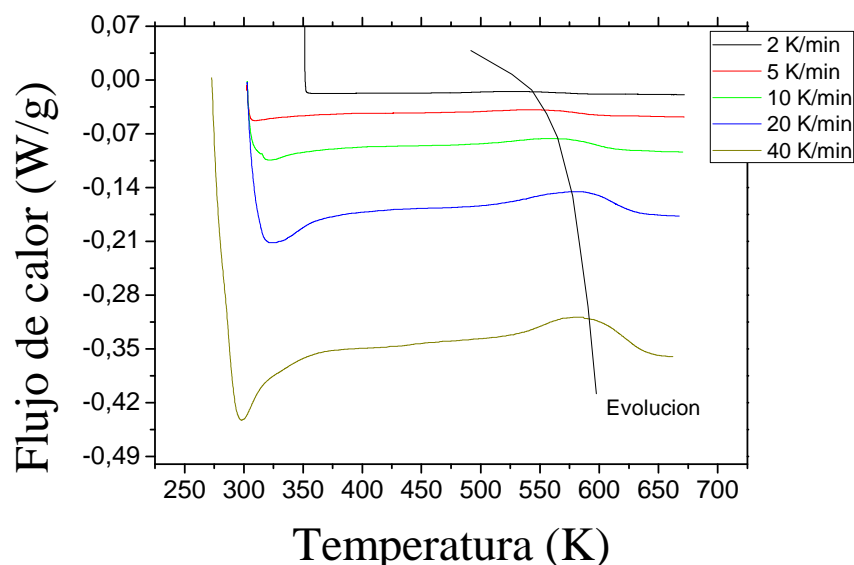
$E_a$ : Energía de activación

$K_B$ : Constante de Boltzman = 8,617 (eV/K)

B: Valor constante.

Una vez templada la muestra de aleación desde 1073 K, es sometida a rampas de calentamiento en el DSC. Se programa el calorímetro para desde temperatura ambiente hasta los 673 K. Se realizarán las medidas con velocidades de calentamiento de 2 K/min, 5 K/min, 10K/min, 20 K/min y 40 K/min.

Ahora se mostrarán las gráficas obtenidas para las distintas velocidades de calentamiento de la muestra.



**Figura 4.32:** Termogramas de las distintas velocidades de calentamiento recogidas en el DSC.

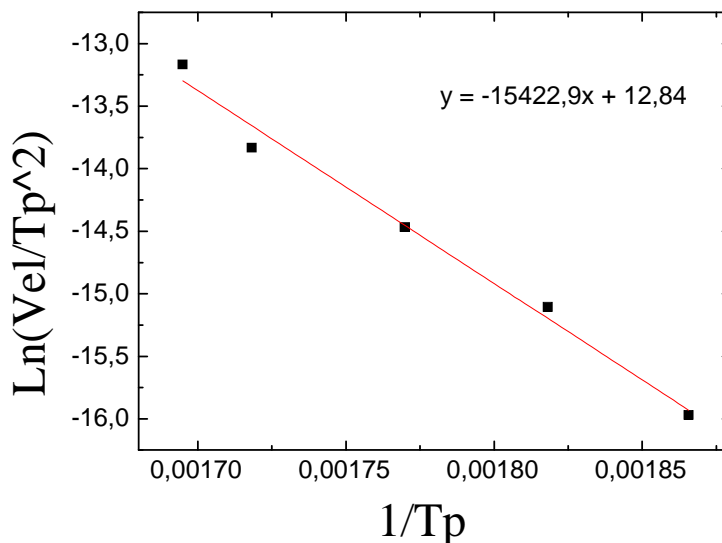
En la escala de la gráfica 4.32 no se aprecia el pico exotérmico del proceso de calentamiento a velocidad 2 K/min a pesar de que mediante una ampliación de la zona de temperaturas la posición del pico exotérmico ha podido ser determinada. Se aprecia que a medida que se aumenta la velocidad de calentamiento de la muestra, el pico exotérmico se desplaza hacia temperaturas más altas. La diferencia de temperatura del pico exotérmico a velocidad 2 K/min y a velocidad 40 K/min es de 54 K.

A continuación se exponen los resultados obtenidos de manera individual en la tabla 4.3.

Velocidad (K/s)	Tpico (K)	1/Tp (K <sup>-1</sup> )	Ln(Vel/Tp <sup>2</sup> )
0,03333	536	0,00187	-15,96947
0,08333	550	0,00182	-15,10474
0,16667	565	0,00177	-14,46541
0,33333	582	0,00172	-13,83155
0,66667	590	0,00169	-13,16571

**Tabla 4.3:** Tabla de datos obtenidos del DSC necesarios para calcular la energía de activación.

En la gráfica 4.33 se representa la variación del  $\ln(\Phi/Tp^2)$  respecto a  $1/Tp$  del pico exotérmico.



**Figura 4.33:** Evolución de  $\ln(\Phi/Tp^2)$  respecto a la inversa de la Temperatura del pico.

Mediante la ecuación (1) se ha realizado un ajuste lineal obteniéndose la línea de ajuste representada en color rojo en la gráfica de la figura 4.33. Se multiplica la pendiente de la recta ajustada por la constante de Boltzman y se obtiene la energía de activación. Se expresa en eV. También puede expresarse en J/mol. El error es de 0,09 eV

$$\text{Energía de activación} = 1,33 \text{ eV} \pm 0,09 \text{ eV}$$

Los valores obtenidos para la energía de activación son comparables con los obtenidos en la aleación Ni-Mn-Ga por ejemplo. En dicha aleación, la energía de activación para una muestra templada desde 873 K es de  $1,55 \pm 0,07$  eV. Comparando la energía de activación de la aleación Ni-Fe-Ga, se puede comprobar como es algo menor que la de Ni-Mn-Ga.

## 5. CONCLUSIONES

En este proyecto se ha estudiado el comportamiento de la aleación Ni-Fe-Ga. Para caracterizar esta aleación con memoria de forma, se ha pretendido determinar la influencia de los tratamientos térmicos de temple en las propiedades de la transformación martensítica.

### 5.1 Caracterización

Para caracterizar la aleación se ha intervenido mediante un microscopio electrónico de barrido y un microscopio óptico.

Microscopio electrónico de barrido: En el MEB se analizaron las muestras enviadas que previamente habían sido encapsuladas. Tras desechar la aleación PN1 por la presencia de precipitados y por su degradación, se elaboró la aleación PN2. Estas muestras fueron estudiadas con diferentes tratamientos: *AsCast*, templada desde 773 K y templada desde 1173 K. Los resultados obtenidos descartaban precipitados en la aleación que pudieran influir en las propiedades de la transformación martensítica. Observando la composición de las muestras, como indica el apartado 3.1 se concluye que se trata de una muestra homogénea en la que no varía la composición con los tratamientos térmicos.

Microscopio óptico: Aplicando ciclos de calentamiento-enfriamiento se observa la transformación martensítica. A temperatura ambiente la muestra se encuentra en fase austenita. Al enfriar la muestra comienzan a aparecer variantes de martensita hasta llegar a  $M_f$  donde la totalidad de la muestra ha cambiado de fase. Siguiendo el proceso inverso, al calentar la muestra comienzan a desaparecer estas variantes de martensita, hasta desaparecer todas. Ese punto es el  $A_f$  y a partir del cual toda la muestra se encuentra en fase austenita.

### 5.2 Influencia de los tratamientos térmicos de temple

Se ha estudiado la influencia de los tratamientos térmicos de temple sobre el grado de orden de la estructura atómica y se concluyen los siguientes resultados:

Cuanto mayor es la temperatura desde la que se temple la aleación, la transformación martensítica directa primero tiene lugar a temperaturas más altas, hasta templado desde 873 K. Para temperaturas de temple mayores que 900 K la temperatura la transformación se desplaza a temperaturas más bajas. Para la transformación inversa ocurre exactamente lo mismo. Esto es debido a que la temperatura de transición de estructura  $L2_1$  a  $B2$  se encuentra en el sistema NiFeGa a una temperatura en torno a los 930 K. Al aumentar la temperatura el grado de orden de la estructura  $L2_1$  desciende y la temperatura de transformación aumenta. Al seguir aumentando la temperatura de temple el grado de orden de la estructura  $B2$  desciende y por ello

la temperatura de transformación descende. El hecho de permanecer a valores constantes tras pasar la temperatura de 600 K puede estar relacionado con el orden atómico o un proceso de eliminación de defectos.

Por tanto si se busca trabajar con temperaturas de transformación altas habrá que templar la muestra e temperaturas próximas a la de transición L21-B2 pero sin llegar a ella. De otro modo si se requieren temperaturas de transformación muy bajas será necesario templar la muestra desde temperaturas más altas.

La variación del promedio de la entalpía del proceso de transformación aumenta para el temple de 773 K, se mantiene para el de 873 K y cae de manera significativa a partir del tratamiento desde 973 K. La variación del promedio de la entropía es igual a la de la entalpía, aumentando en los dos primeros tratamientos para luego sufrir un importante descenso. El comportamiento puede asociarse a la transición de estructura ordenada al igual que la temperatura de transformación.

Por último la histéresis térmica del proceso se mantiene prácticamente constante para todos los tratamientos. Se halla entre los valores esperados y sigue una tendencia normal, dentro del error.

### **5.3 Influencia del tratamiento térmico de envejecimiento post-templado**

Se ha estudiado también la influencia del pico exotérmico asociado al orden atómico mediante un tratamiento de envejecimiento post-templado.

Las temperaturas de la transformación martensítica tanto las directas como las inversas evolucionan de la misma manera. Según avanza el proceso de envejecimiento, las temperaturas de transformación se desplazan hacia temperaturas más bajas hasta estabilizarse. A partir del templado de 973 K evolucionan descendiendo la temperatura de transformación para luego recuperarse y desplazar los picos de transformación hacia temperaturas más altas. Esto puede ser debido a que algún proceso tiene lugar a partir de esas temperaturas, y al que no vamos a entrar en detalle, ya que la muestra no presenta precipitados.

La variación del promedio de entalpía y entropía al igual que en la temperatura de transformación, a partir del templado de 973 K tiene lugar algún proceso a alta temperatura, que altera la tendencia que siguen las muestras templadas desde temperaturas inferiores, incrementando de manera notable la variación de entalpía y entropía. Esta variación coincide con el pico exotérmico.

La histéresis térmica se mantiene casi constante. En general en las últimas medidas disminuye respecto a las primeras pero se mantiene estable.

Desde el punto de vista práctico esta aleación en base Ni-Fe-Ga puede ser de gran utilidad en sensores o actuadores. Por ejemplo, si se desean alcanzar temperaturas de trabajo mayores que 300 K sería necesario tratar la aleación térmicamente con un templado desde 873 K, ya que al sobrecalentarse la temperatura de transformación disminuye considerablemente. Probablemente será necesario refrigerarla, ya que, como se aprecia en las gráficas de ciclado, para una temperatura de 500 K ya se encuentra la transformación por debajo de 300 K. Si por el contrario se requiere la transformación a temperaturas inferiores a 273 K, se deberá proceder al templado desde 1073 K ó 1173 K, teniendo en cuenta que al llegar a la temperatura de 600 K, el aumento de la temperatura de transformación puede irse a valores superiores.

Aunque las mejores propiedades mecánicas del Ni-Mn-Ga juegan a su favor, pero por otra parte, la temperatura de trabajo está limitada, por lo que en aplicaciones que se requiera una temperatura mayor de 400 K esta aleación no es apta.

## 5.4 Cinética de ordenamiento atómico

Se ha obtenido y estudiado la energía de activación de la SMA Ni-Fe-Ga por el método Kissinger , realizando un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 673 K a diferentes velocidades de calentamiento, 2 K/min, 5 K/min, 10 K/min, 20 K/min y 40 K/min.

La energía de activación determinada en la aleación Ni-Fe-Ga es de  $1,33 \text{ eV} \pm 0,09 \text{ eV}$ . Comparada con la aleación ya caracterizada Ni-Mn-Ga, es algo menor que esta, lo que implica que el proceso de ordenamiento atómico puede tener lugar a menor temperatura. Este hecho también limita la temperatura de utilidad de la aleación Ni-Fe-Ga ya que un calentamiento accidental de la aleación alteraría las propiedades del dispositivo.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Olander, Z. Kristall. 83 (1932) 145.
- [2] A.B. Greninger, *Nature* 141 (1938), p. 38.
- [3] W.J. Bhueler, F.E. Wang, *Ocean. Eng.* (1967) 105.
- [4] k. Ullakko, J. H. Huang, C. Kantner, R. c. O’Handley, V.V. Kokorin, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 1966.
- [5] L. C. Chang, T.A. Read, *Trans. AIME* 191 (1951) 47.
- [6] G. Kurdjumov, Khandros, *V.J. of Metal.* 449 (1959) 7.
- [7] C.M. Wayman, Engineering aspects of Shape Memory Alloys, ed. T. W. Duering, K. N. Melton, D. Stockel, C. M. Wayman, Butterworth-Heinemann Ltd. 1990.
- [8] R. D. James and M. Wuttig: *Philos. Magazine A* Vol. 77 (1998), p 1273.
- [9] K. Otsuka, C. M. Wayman: *Shape Memory Materials*, Ed. K. Otsuka yC. M Wayman, Cambridge University Press 1999.
- [10] Z. Nishiyama: *Martensitic Transformations*, Ed. M. Fine, M. Meshi y C. Wayman, Academic Press, 1978.
- [11] Callister W. D., Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Editorial Reverté, (1997).
- [12] Pons J., Jordan L., Morniroli J. P. and Portier R., *Journal de Physique IV-C2*, 293-298 (1995).
- [13] C. M. Wayman, *Physical Metallurgy*, Ed. R. W. Cahn, P. Haasen, Elsevier Science publisher BV 1983.
- [14] C. M. Wayman, *Introduction to crystallography of martensitic transformations*. New York: MacMillan 1964.
- [15] C. M. Wayman: *Progress in Materials Science* 36, (1992) p. 203-224.
- [16] A. L. Roytburd, *Mater. Scie. Eng. A* 127 (1990) 229.
- [17] A. L. Roytburd, *J. Phys. IV France* C8 (1995) C8.
- [18] A. Planes, L. Manosa, *Sol. Stat. Phys.* 55 (2001) 159.



- [19] L. C. Chang, T. A. Read, *Trans. AIME* Vol. 191 (1951), p. 47.
- [20] K. Otsuka, C. M. Wayman, *Shape Memory Materials*, Ed. K. Otsuka y C. M. Wayman, Cambridge University Press 1999.
- [21] J. R. Patel, M Cohen, *Acta Metall.* 1 (1953) 531.
- [22] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* 5(1903) 220.
- [23] M. Elfazani, M. DeMarco, S. Jha, G.M. Julina, J.w. Blue, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 2043.
- [24] F. A. Hames, *J. Appl. Phys.* 31 (1960) 370S.
- [25] J. Soltys, *Acta Phys. Polonica A* 46 (1974) 383.
- [26] RW. Overholser, M Wutting, DA. Neimann. *Scripta Mater* (1999) 40:1095.
- [27] VV Khovailo, Takagi T, Vasil'ev AN, Miki H, Matsumoto M, Kainuma R. *Phys Stat Sol* 2001(a):183 R1.
- [28] O Soderberg, Friman M, Sozinov A, Lanska M, Ge Y, Hamalainen M, et al. *Z Metallkd* (2004) 95:724.
- [29] DL Schlagel, Wu YL, Zhang W, Lograsso TA. *J Alloys Comp* (2000) 312:84.
- [30] R. Santamarta, E. Cesari, J. Font, J. Muntasell, J. Pons, J. Dutkiewicz. *Scripta Materialia* 54 (2006) 1985-1989.
- [31] V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, G. J. Cuello, *Acta Materialia* 55, (2007) 3883.
- [32] V. Sánchez-Alarcos, J. I. Pérez-Landazábal, C. Gómez-Polo, V. Recarte, *J. of Mag. Mag. Mater.* 320, e160 (2008).
- [33] V. Sánchez-Alarcos, J. I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, J.A. Rodríguez Velamazán, V.A. Chernenko, : *J. of Phys: Condensed Matter* 22, (2010) 166001.
- [34] V. Sánchez-Alarcos, J. I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, *Materials Science Forum* 684, 85 (2011).
- [35] T. Omori, N. Kamiya, Y. Sutou, K. Oikawa, R. Kainuma, K. Ishida, *Materials Science and Engineering A* 378 (2004) 403-408.