

“ESTUDIO DEL EFECTO DE LA ADICIÓN DE TITANIO EN LA
MICROESTRUCTURA Y EL EFECTO MAGNETOCALÓRICO EN UNA
ALEACIÓN Ni-Mn-In-Co”



Trabajo Fin de Máster

Autor: Borja Anaut Ezquer

Tutor: Vicente Sánchez-Alarcos

Pamplona, 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Se ha estudiado el efecto de la adición de pequeñas cantidades de titanio en la microestructura, propiedades mecánicas y efecto magnetocalórico de una aleación metamagnética con memoria de forma Ni-Mn-In-Co. Se ha visto que la adición de Ti produce una mejora de las propiedades mecánicas, como la microdureza y el límite elástico, a través de la reducción del tamaño de grano de la aleación. Sin embargo el Ti disminuye el máximo efecto magnetocalórico alcanzable por la aleación, aunque el rango en el que puede producirse el MCE aumenta respecto a la aleación libre de Ti.

Palabras clave: Ni-Mn-In-Co, titanio, afinamiento de grano, propiedades mecánicas, efecto magnetocalórico, transformación martensítica.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	5
1.1. Introducción a las aleaciones con memoria de forma.....	5
1.2. La transformación martensítica.....	6
1.3. Propiedades de las aleaciones con memoria de forma.....	10
1.3.1. Efecto memoria de forma.....	10
1.3.2. Súper-elasticidad.....	11
1.3.3. Efecto memoria de forma magnética.....	12
1.3.4. Efecto magneto-calórico (MCE).....	13
1.4. Aleaciones Ni-Mn-X.....	16
1.4.1. Aleaciones Heusler.....	16
1.4.2. Ni-Mn-In.....	17
1.4.2.1. Composición.....	18
1.4.3. Orden atómico.....	19
1.5. Objetivos.....	21
2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	23
2.1. Elaboración.....	23
2.1.1. Sierras.....	23
2.1.2. Horno de arco eléctrico.....	24
2.1.3. Horno vertical.....	25
2.2. Caracterización.....	26
2.2.1. Análisis micro-estructural.....	26
2.2.1.1. Microscopio óptico.....	26
2.2.1.2. Microscopio Electrónico de Barrido.....	27
2.2.1.3. Difractómetro de rayos X.....	28
2.2.2. Análisis termo-magnético.....	30
2.2.2.1. Calorímetro Diferencial de Barrido.....	31
2.2.2.2. Magnetómetro SQUID.....	32
2.2.2.3. Microdurímetro.....	34
3. RESULTADOS.....	36
3.1. Elaboración.....	36
3.2. Caracterización micro-estructural.....	49
3.2.1. Microscopía óptica.....	49
3.2.2. Microscopía electrónica de barrido.....	53

3.2.3.	Difracción de rayos X.....	55
3.3.	Análisis de propiedades magnéticas.....	57
3.3.1.	Efecto magnetocalórico.....	62
3.4.	Análisis de propiedades mecánicas.....	66
3.5.	Influencia de la adición de Ti en la respuesta frente a tratamientos términos.....	67
4.	CONCLUSIONES.....	74
5.	BIBLIOGRAFÍA.....	76

1. INTRODUCCIÓN

En este trabajo se va a estudiar la influencia de la adición de titanio en las propiedades microestructurales y en el efecto magnetocalórico en una aleación tipo Heusler metamagnética del sistema Ni-Mn-In-Co. Para ayudar a una mejor comprensión del trabajo se presenta a continuación una introducción a las principales características y propiedades de este tipo de aleaciones, así como una descripción del fenómeno estudiado, el efecto magnetocalórico.

1.1.INTRODUCCIÓN A LAS ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA

Las aleaciones con memoria de forma, SMA (del inglés, Shape Memory Alloys), son aleaciones que tienen la capacidad de cambiar sus propiedades físicas y estructurales de un modo reversible y controlable en respuesta a un estímulo externo determinado. Las SMA son aleaciones metálicas que, después de una deformación, vuelven a su forma original en respuesta a diversos estímulos externos. En estos materiales se puede llegar a deformaciones recuperables del 10%.

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

A principios del siglo XX tuvieron lugar las primeras observaciones del fenómeno de la memoria de forma, en aleaciones de Au-Cd y Cu-Zn [4,5]. A partir de entonces se produjeron numerosos estudios, teóricos y experimentales, que culminaron en 1962 con el desarrollo de una aleación casi estequiométrica de Ni-Ti, que poseía muy buenas propiedades mecánicas (capacidad de recuperación de grandes deformaciones y estabilidad ante el ciclado). Esta aleación fue bautizada como Nitinol [6], y permitió el desarrollo de los primeros dispositivos basados en SMA.

Pese a que en la actualidad se conoce la existencia de numerosas aleaciones que presentan transformación martensítica termo-elástica, las superiores propiedades mecánicas del Nitinol, su bio-compatibilidad y su elevada resistencia a la corrosión hacen que todavía hoy siga siendo la aleación más comercializada.

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

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

1.2. LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA

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

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

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

La deformación homogénea de la red es el proceso mediante el cual pasamos de una fase con estructura completamente austenítica a una nueva fase con estructura completamente martensítica, mediante la cizalladura de determinados planos atómicos [10]. Esta deformación del material conlleva la aparición de energías elásticas y superficiales en la zona transformada, que pueden condicionar la transformación, pudiendo llegar a detenerla. Por ello, para acomodar la nueva estructura y minimizar las energías producidas por las deformaciones es necesaria una deformación de la nueva red mediante cizalladura invariante. Se trata de un proceso de acomodación, sin cambio de estructura, que se puede producir o bien por deslizamiento, o bien por maclado [11,12], como se puede ver en la figura 1.1:

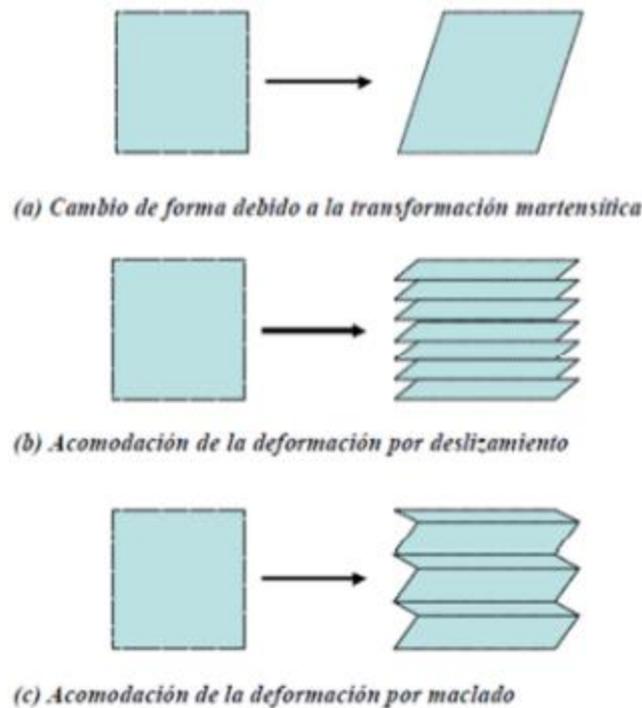


Figura 1.1: Representación gráfica de los mecanismos de acomodación.

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

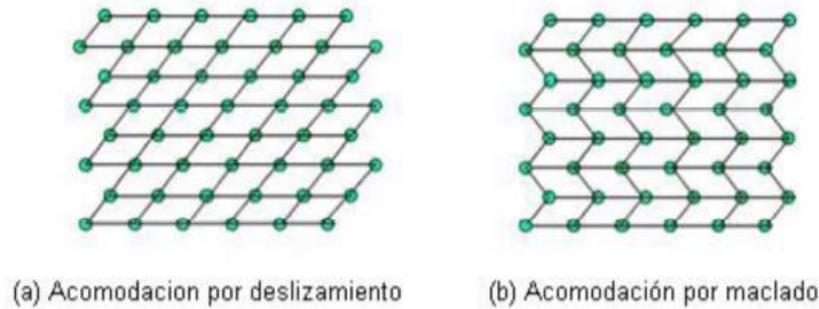


Figura 1.2: Representación atómica de los mecanismos de acomodación por deslizamiento (a) y por maclado (b).

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

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

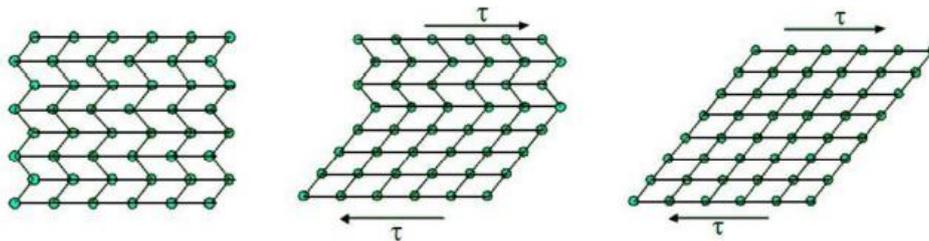


Figura 1.3: Variación de las fronteras de maclado frente a la aplicación de una tensión de cizalladura.

La frontera de maclado es un plano especular: si nos situamos en la frontera, la visión en una dirección es especular con respecto a la otra.

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

A esta transformación se le denomina transformación martensítica termoelástica, y se caracteriza por producirse mediante un crecimiento continuo de la fase martensítica durante el enfriamiento y por el hecho de que la acomodación de la nueva fase en el cristal no lleva consigo deformaciones plásticas irreversibles, por lo que se pueden considerar una transformación reversible. Esta transformación con carácter termo-

elástico es la que se da en las SMA [13]. Este tipo de transformación exige que la diferencia entre parámetros de red de las dos fases sea pequeña.

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

Desde un enfoque macroscópico, la transformación queda definida por las temperaturas de formación de las distintas fases. La transformación martensítica directa (austenita-martensita) se produce al enfriar, y comienza a una temperatura M_s (*martensite start*) y finaliza a una temperatura M_f (*martensite finish*), cuando la totalidad de la fase austenítica se ha transformado en fase martensítica. La transformación martensítica inversa ocurre al calentar, y comienza a una temperatura A_s (*austenite start*) y finaliza a una temperatura A_f (*austenite finish*), cuando toda la fase martensítica se ha transformado en fase austenítica. Se muestra en la figura 1.4:

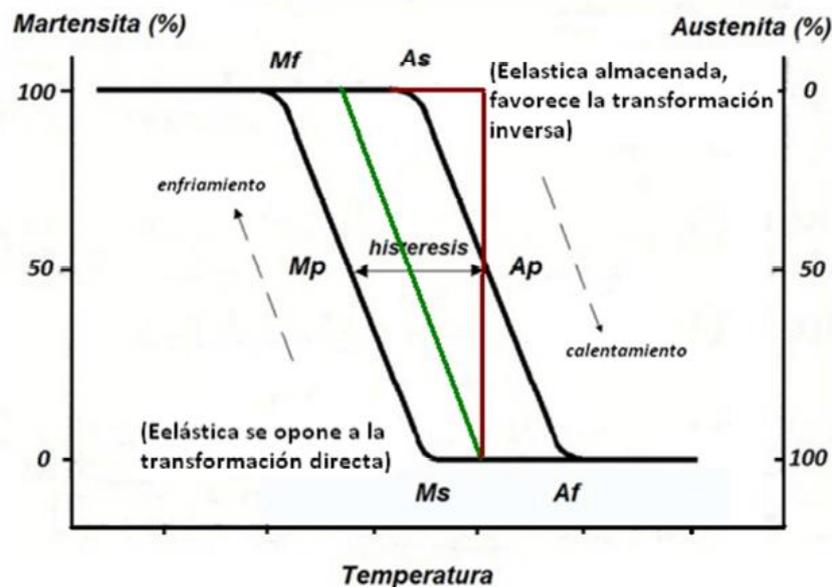


Figura 1.4: Fracción de fase martensítica formada en función de la temperatura. Se ilustran los siguientes casos: sin término elástico ni disipativo (en verde), con energía elástica pero sin término disipativo (en rojo), proceso real con términos elásticos y disipativos (en negro).

En la anterior figura se muestran tres casos distintos de transformación martensítica:

- En el caso ideal, en el que no se tienen en cuenta términos elásticos y disipativos, la transformación tendría lugar a una temperatura exacta T_0 .

- Teniendo en cuenta los términos elásticos, la transformación tendrá lugar en un intervalo de temperaturas, siguiendo la transformación directa e inversa el mismo camino.
- En el caso real, donde se tiene en cuenta los términos disipativos y los elásticos, se produce una histéresis fruto de las pérdidas de energía en los procesos disipativos.

La histéresis siempre acompaña a la transformación martensítica, y se caracteriza por el ancho de histéresis, que depende de cada aleación pero suele oscilar entre 20-40°C. Siempre se cumple que $A_s > M_f$ y $A_f > M_s$.

1.3. PROPIEDADES DE LAS ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA

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

1.3.1. Efecto memoria de forma

El efecto memoria de forma SME (del inglés, *Shape Memory Effect*) consiste en la aplicación de un esfuerzo mecánico sobre la fase martensítica de la aleación provocando una deformación en el sentido del esfuerzo externo aplicado, debido a la deformación elástica de la martensita y al crecimiento de las variantes orientadas favorablemente al esfuerzo externo. En el momento en que cese el esfuerzo mecánico, la deformación persistirá. Sin embargo, si se calienta el material a una temperatura superior a A_f , se producirá la transformación martensítica inversa y, con ella, se recuperará la estructura cristalina y orientaciones iniciales de la fase austenítica [9]. Si se quiere conseguir la recuperación total de la forma original, el esfuerzo aplicado no debe inducir ninguna deformación plástica, y la transformación martensítica ha de ser totalmente reversible. En la figura 1.5 se muestra el efecto memoria de forma:

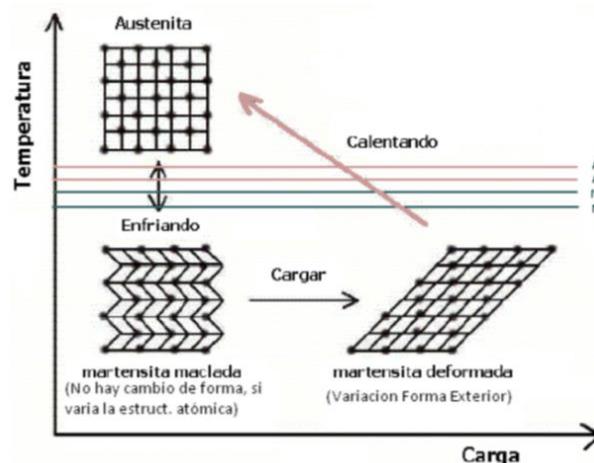


Figura 1.5: Representación atómica del efecto memoria de forma simple.

Si enfriamos desde temperaturas superiores a A_f a temperaturas inferiores a M_s , se produce la transformación martensítica directa. Una vez alcanzada una temperatura inferior a M_f , toda la aleación se encuentra en fase martensítica. Entonces, se aplica un esfuerzo mecánico, que deforma el material por el crecimiento de las variantes orientadas favorablemente al esfuerzo. Al cesar este esfuerzo persiste una deformación residual. Si calentamos por encima de A_f , se produce la transformación inversa, desaparece la deformación y recuperamos la estructura original austenítica.

1.3.2. Súperelasticidad

Consiste en la inducción de la transformación martensítica en la fase austenítica mediante la aplicación de un esfuerzo externo que constituye una contribución adicional a la fuerza conductora de la transformación [14]. De esta forma se posibilita que la transformación tenga lugar a temperaturas superiores a las que tiene lugar si sólo es inducida por la temperatura.

Una vez cesa el esfuerzo externo se induce la transformación martensítica inversa, por lo que la deformación desaparece y se restaura la forma inicial.

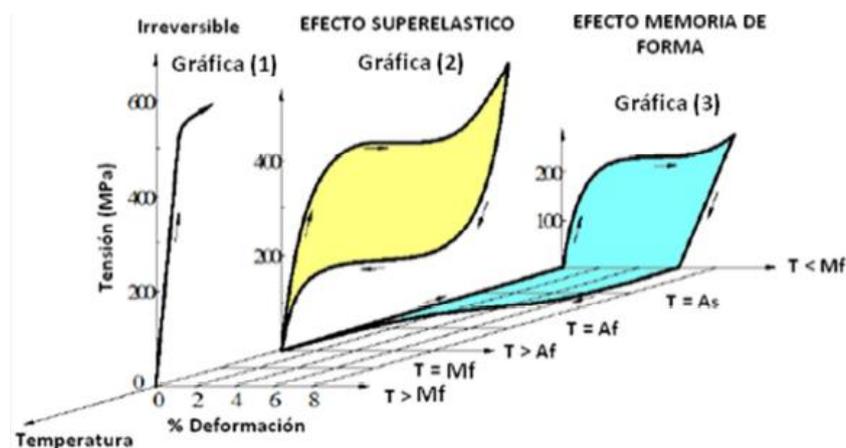


Figura 1.6: Diagrama temperatura-tensión-deformación de una SMA deformada por encima del límite elástico (gráfica 1), por encima de A_f (gráfica 2) y por debajo de M_f (gráfica 3).

En la figura 1.6 se muestra el fenómeno de súperelasticidad: se aplica tensión en la fase austenítica, formándose una fase martensítica provisional inestable. Cuando cesa la tensión, el material recupera automáticamente su forma inicial, desaparece la deformación sin necesidad de calentamiento, siempre que se encuentre por encima de A_f .

En algunos materiales que exhiben esta propiedad se han llegado a conseguir deformaciones del 10%, mucho mayores que en cualquier otro material.

1.3.3. Efecto memoria de forma magnética

Debido al acoplamiento de las propiedades estructurales y magnéticas de las aleaciones que presentan transformación martensítica termoelástica y son ferromagnéticas, se

origina en la aleación una estructura de dominios magnéticos ligada a la estructura de variantes de martensita.

La aplicación de un campo magnético en la fase martensítica de estas aleaciones puede provocar una redistribución de variantes como consecuencia de la redistribución de dominios magnéticos. Es posible incluso inducir la transformación martensítica mediante la aplicación de campo magnético a temperaturas superiores a M_s . Este fenómeno se conoce con el nombre de *deformación inducida por campo magnético (MFIS)* [15].

Cuando se aplica un campo magnético externo a un material ferromagnético, la imanación tiende a rotar desde unas determinadas direcciones cristalográficas, llamadas direcciones de fácil imanación, hacia la dirección favorable al campo magnético externo aplicado. Si la energía de anisotropía del material es alta, estas imanaciones estarán fuertemente ligadas a las orientaciones cristalográficas de cada variante. Si dicha energía de anisotropía es mayor que la energía de movimiento de las fronteras de variante, la aplicación de un campo magnético creará una diferencia de energía magnética a lo largo de la frontera de las variantes. Esta diferencia de energía magnética provocará una presión sobre la frontera, que producirá el movimiento de fronteras entre variantes, resultando una reorientación de variantes, y crecerán aquellas que estén orientadas favorablemente al campo magnético externo aplicado. Esta redistribución de dominios cristalinos supone una deformación macroscópica del material, que permanecerá después de retirado el campo magnético.

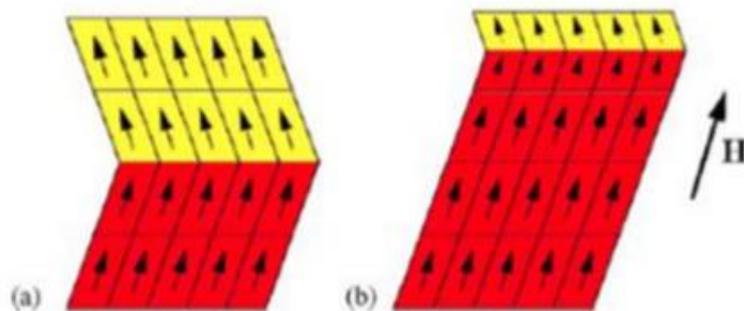


Figura 1.7: Reorientación de los dominios magnéticos debido a la aplicación de un campo magnético externo H .

En la figura 1.8 se representan esquemáticamente todas las propiedades explicadas hasta ahora:

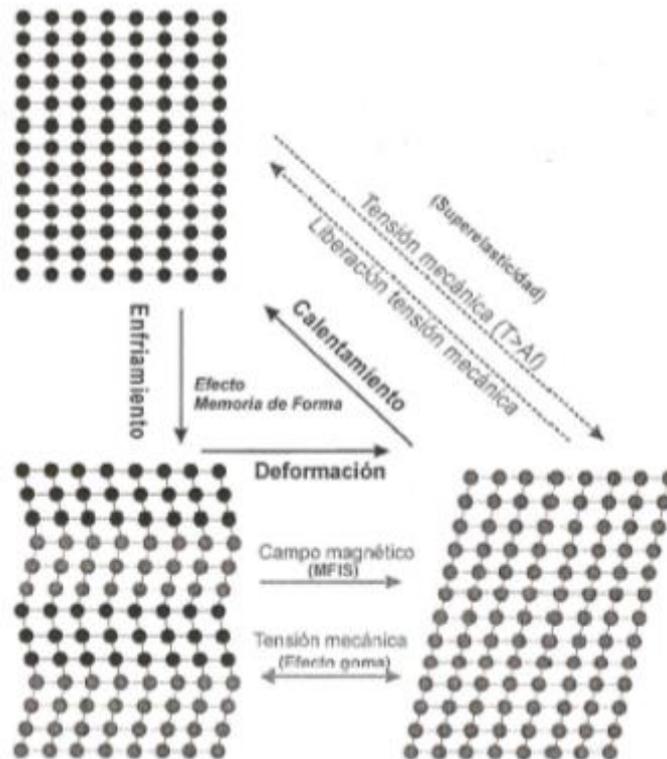


Figura 1.8: Propiedades de las FSMA: efecto memoria de forma, efecto memoria de forma magnética y súper-elasticidad.

La mayor deformación inducida mediante campo magnético conseguida hasta la fecha en una aleaciones FSMA se ha logrado en aleaciones del sistema Ni-Mn-Ga, con deformaciones de hasta el 10%. Al ser las primeras aleaciones que presentaron memoria de forma magnética, y al presentar grandes deformaciones bajo campo magnético, estas aleaciones han sido ampliamente estudiadas, y habitualmente se toman como referencia y modelo de las FSMA. No obstante, presentan una gran desventaja, su fragilidad. Esta fragilidad afecta de manera notoria a la aplicabilidad de estas aleaciones como sensores, actuadores, etc. Por ello, en los laboratorios continúa la búsqueda de otras FSMA con mejores propiedades mecánicas y magnéticas, bien a través de la investigación de nuevos sistemas (por ejemplo, Ni-Mn-X), o bien a través del dopaje de sistemas ya conocidos con elementos que mejores sus propiedades mecánicas (por ejemplo, dopaje con titanio).

1.3.4. Efecto magneto-calórico (MCE)

El efecto magneto-calórico (MCE, del inglés, *Magneto-Caloric Effect*) fue observado por primera vez en 1881 cuando el físico alemán Warburg observó cómo al colocar una pieza de metal cerca de un imán fuerte este se calentaba.

El MCE consiste básicamente en el cambio reversible que experimenta un material magnético en la entropía magnética (ΔS_m) o en la temperatura (ΔT_{ad}) al ser sometido a una variación isoterma o adiabática, respectivamente, de un campo magnético externo. Es una propiedad intrínseca de todos los materiales magnéticos.

Ambos fenómenos se reflejan en un diagrama T-S en la figura 1.9, donde se representa la dependencia de la entropía con la temperatura en un sistema magnético que presenta MCE en función del campo magnético aplicado:

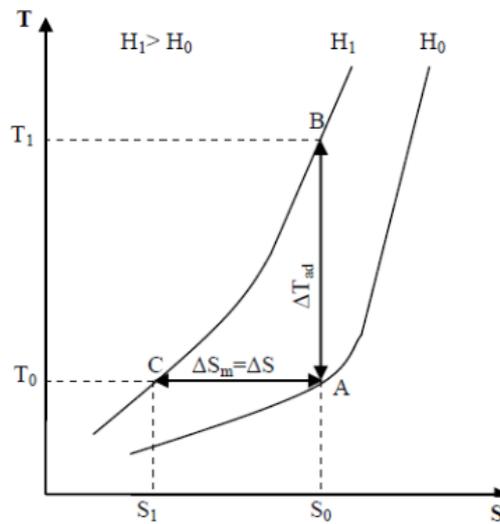


Figura 1.9: Dependencia térmica de la entropía en función del campo magnético aplicado en un material ferromagnético.

A una temperatura T_0 , la presencia de MCE puede provocar en el sistema un cambio adiabático de temperatura $\Delta T_{ad}=T_1-T_0$, o un cambio isotermo de entropía magnética $\Delta S_m=S_1-S_0$. Lo primero ocurre en condiciones isoentrópicas, y lo segundo en condiciones isotermas.

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

La entropía total de un material magnético es un parámetro fundamental a la hora de caracterizar el MCE. La entropía es una medida de orden en el sistema magneto-térmico. Una entropía baja significará un alto grado de orden, y una entropía alta significará un alto grado de desorden.

La aplicación de un campo magnético en un material ferromagnético origina la ordenación magnética de espín de las moléculas. Los spines se orientan en la misma dirección que el campo magnético aplicado y la entropía del sistema disminuye.

La temperatura también influye en la entropía total del sistema. Al disminuir la temperatura, se consigue un sistema con menor agitación térmica y más ordenado.

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

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

Los parámetros que tienen más influencia en el MCE que presenta un material son la variación del campo magnético externo (controlable de forma externa), la variación de

la magnetización con la temperatura ($(\delta M/\delta T)_H$) y el calor específico (intrínsecos al material).

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

En un proceso en el que el campo magnético aumenta ($\Delta H > 0$), el signo del MCE viene dado por el signo de la variación de la magnetización con la temperatura $(\delta M/\delta T)_H$. Podemos, por lo tanto, distinguir entre MCE directo, $(\delta M/\delta T)_H > 0$, resultando $\Delta S_m < 0$ y $\Delta T_{ad} > 0$ y MCE inverso, $(\delta M/\delta T)_H < 0$, resultando $\Delta S_m > 0$ y $\Delta T_{ad} < 0$

Casi todos los materiales que presentan MCE presentan MCE directo, ya que su magnetización se reduce al aumentar la temperatura. No obstante, algunas aleaciones basadas en el sistema Ni-Mn, como es el caso de la aleación objeto de estudio en este trabajo, presentan efecto magnetocalórico inverso, es decir, se enfrían cuando son magnetizados y se calientan cuando se desmagnetizan.

En el presente trabajo se va a estudiar en particular el efecto magneto-calórico inverso en aleaciones magnéticas del sistema Ni-Mn-In-Co que presentan transformación de fase magneto-estructural de primer orden (transformación martensítica). Como se verá más adelante, en estas aleaciones el efecto magnetocalórico inverso tiene su origen en la transformación de fase desde una estructura paramagnética martensítica a una estructura ferromagnética austenítica, inducida por la aplicación de un campo magnético. La inducción de la transformación martensítica inversa mediante la aplicación de un campo magnético se debe a la reducción de la temperatura de transformación martensítica, de forma que estando a la misma temperatura sin campo magnético la aleación se encuentra en fase martensítica y bajo campo se encuentra en fase austenítica.

En la figura 1.10 se muestra la contribución de las transiciones de primer orden al efecto magnetocalórico.

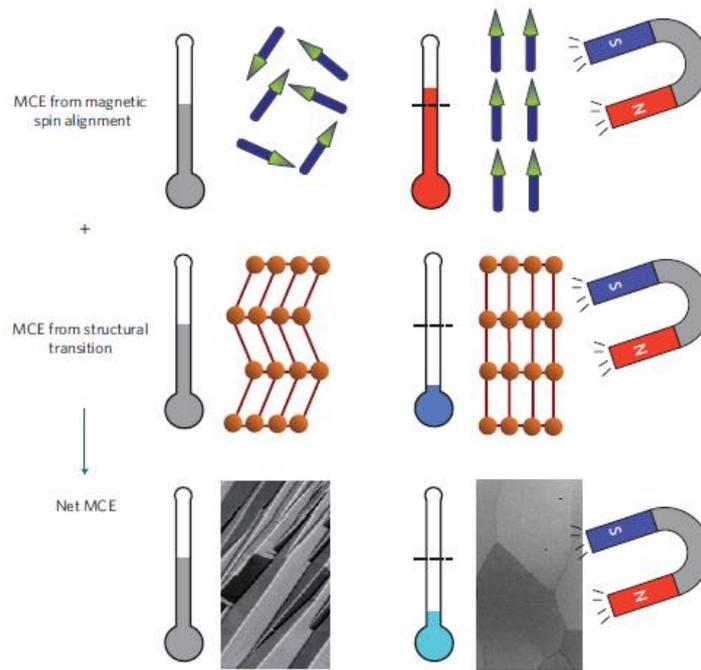


Figura 1.10: Contribución de los efectos magnéticos y estructurales de una transición de primer orden al efecto magneto-calórico en una aleación Heusler del sistema Ni-Mn.

La alineación de los momentos magnéticos de la muestra ante la aplicación de un campo magnético externo resulta en el calentamiento de la muestra. Simultáneamente se produce la transición estructural desde la fase martensítica paramagnética a la fase austenítica ferromagnética, que conlleva un gran efecto de enfriamiento. La suma de ambos efectos resulta en un enfriamiento neto de la muestra.

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

1.4. ALEACIONES Ni-Mn-X

En este apartado se van a describir las principales características de las aleaciones Ni-Mn-X. Como ya se ha comentado, en este trabajo se va a estudiar el efecto magneto-calórico en una aleación con composición $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{35}\text{In}_{16}\text{Co}_4$.

1.4.1. Aleaciones Heusler

Las aleaciones Heusler, con fórmula general X_2YZ , son aleaciones ferromagnéticas compuestas por elementos magnéticos y no magnéticos. Estas aleaciones pueden llegar

a presentar carácter ferromagnético incluso aunque ninguno de sus componentes lo sea, lo que ha generado un enorme interés desde su descubrimiento en 1903 por parte del alemán Fritz Heusler [16].

Estas aleaciones son compuestos intermetálicos ternarios con composición estequiométrica X_2YZ , que presentan la llamada estructura "Heusler": estructura cristalina cúbica tipo $L2_1$, con orden atómico de largo alcance a segundos vecinos.

Dentro de estas aleaciones existen además algunas que presentan transformación martensítica termoelástica y, por tanto, efecto memoria de forma, donde sobresale la aleación Ni-Mn-Ga, en la cual el campo magnético puede llegar a inducir deformaciones de hasta el 10%.

1.4.2. Ni-Mn-In

Dentro de las aleaciones Heusler ferromagnéticas, una de las familias más interesantes es la de las aleaciones Ni-Mn-X. En ellas se sabe que el momento magnético se localiza principalmente en los átomos de Mn [17]. El carácter magnético depende, por tanto, de la posición de los átomos de Mn en la red cristalina y de su separación. Por ello la familia de aleaciones Heusler ternarias Ni-Mn-X muestra diferentes propiedades en función del elemento X.

Como ejemplo, en la figura 1.11 se muestra la respuesta magnética de dos aleaciones con diferente carácter magnético. Por un lado se muestra el comportamiento de la aleación Ni-Mn-Ga, cuyo momento magnético de la fase martensítica es mayor que el de la fase austenítica. Estas aleaciones sufren una transformación martensítica directa "ferro-ferro", durante el enfriamiento se pasa de una fase austenítica ferromagnética a una fase martensítica más ferromagnética. Como se ha comentado en el apartado 1.3.3, esta alta magnetización de la fase martensítica permite inducir deformaciones en el material mediante la aplicación de campos magnéticos externos, e incluso inducir la transformación martensítica, a través de la redistribución de variantes ocasionada por la redistribución de dominios magnéticos.

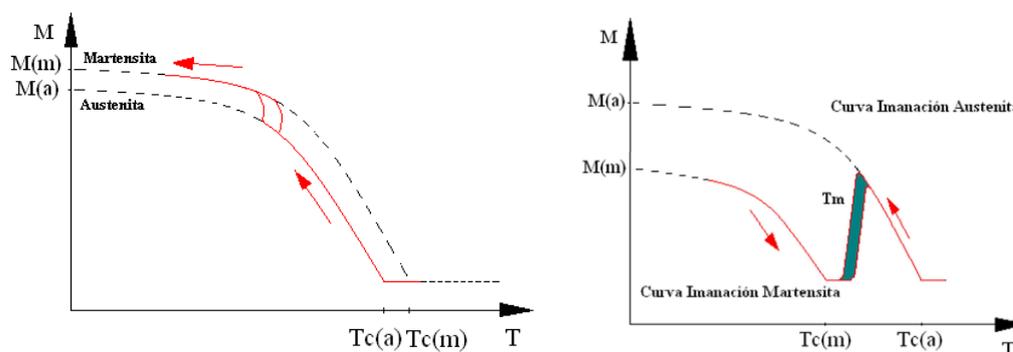


Figura 1.11: De izquierda a derecha, comportamiento magnético de aleaciones Ni-Mn-Ga y Ni-Mn-In, respectivamente.

Por otro lado, en la figura de la derecha se muestra el comportamiento de la aleación Ni-Mn-In. Se trata de una aleación metamagnética, al igual que otras aleaciones como Ni-

Mn-Sn o Ni-Mn-Sb, en los que la transformación martensítica directa se da durante el enfriamiento desde una fase austenítica ferromagnética a una fase martensítica paramagnética. Se han realizado numerosos estudios de las propiedades estructurales y magnéticas de las aleaciones Ni-Mn-In [18,19,20]. Se ha demostrado que, al contrario que en el sistema Ni-Mn-Ga, los momentos magnéticos de la fase martensítica son menores que los de la fase austenítica [19]. Esto conlleva que la transformación martensítica se da entre una fase austenítica ferromagnética y una fase martensítica paramagnética. Como consecuencia, mediante la aplicación de un campo magnético externo se puede disminuir la temperatura de transformación martensítica, posibilitando la inducción de la transformación martensítica inversa.

En base a la relación de Clausius-Clapeyron ($\frac{dT_M}{dH} = -\mu_0 \frac{\Delta M}{\Delta S}$), en las aleaciones metamagnéticas la diferencia de imanación entre ambas fases (ΔM) es grande, y por tanto la variación de temperatura de transformación (ΔT_M) entre los casos sin aplicación de campo magnético y con aplicación también es grande. Con lo que es posible desplazar la temperatura de transformación de fase y, al tener una diferencia de temperaturas grande, es posible inducir totalmente la transformación de fase mediante la aplicación de campo magnético. De esta forma, mediante la inducción de la transformación se puede obtener un gran cambio de entropía, y así producir el efecto magneto-calórico inverso, obteniendo como resultado un enfriamiento neto de la aleación que puede ser de gran aplicabilidad en refrigeración.

En estudios previos de las aleaciones Ni-Mn-In han demostrado que las temperaturas de transformación martensítica y la temperatura de Curie, es decir, los parámetros que definen las propiedades magneto-estructurales, dependen fundamentalmente de la composición y del orden atómico.

1.4.2.1. Composición

En la aleación Ni-Mn-In se ha demostrado que la temperatura de transformación aumenta conforme disminuye el porcentaje de indio en la composición [18]. Esta dependencia composicional puede ser establecida en función de la concentración de electrones en la banda de conducción. En 1999 se estableció de forma empírica la relación entre las temperaturas de transformación y el número de electrones por átomo (e/a) [21]. Para calcular esta relación, hay que tener en cuenta los electrones de las capas más externas. Así, el Ni ($3d^84s^2$) contribuye con 10 electrones, el Mn ($3d^54s^2$) lo hace con 7, el In ($4d^{10}5s^25p^1$) contribuye con 13 y el Co ($3d^74s^2$) contribuye con 9. Como en este Trabajo añade también Ti, se tendrá en cuenta que contribuye con 4 ($3d^24s^2$). El número de electrones por átomo se calcularán pues según la expresión siguiente:

$$e/a = \frac{10(Ni_{at\%}) + 7(Mn_{at\%}) + 13(In_{at\%}) + 9(Co_{at\%}) + 4(Ti_{at\%})}{Ni_{at\%} + Mn_{at\%} + In_{at\%} + Co_{at\%} + Ti_{at\%}}$$

En la figura 1.12 se puede ver cómo varían M_s y T_c en función de los valores de e/a . Puede observarse cómo al aumentar e/a M_s aumenta, mientras que T_c disminuye de

forma más moderada. A partir del punto en que los valores de M_s y T_c coinciden, la aleación dejará de ser ferromagnética.

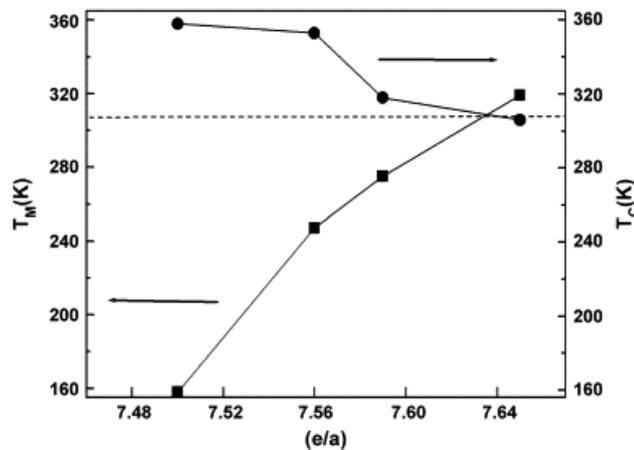


Figura 1.12: Representación de M_s y T_c en función de los valores de e/a .

Recientemente se ha demostrado que al añadir cobalto en la aleación Ni-Mn-In, los átomos de éste se colocan en las posiciones del níquel. Esto produce un aumento de la magnetización (momento magnético) de la austenita y una disminución de la imanación de la martensita, por lo que la diferencia de momentos magnéticos de las dos fases (ΔM) será mayor. Por tanto, el desplazamiento de la temperatura de transformación martensítica (ΔT_M) también será mayor y, finalmente también lo será el efecto magneto-calórico. De hecho, dentro de las aleaciones Heusler metamagnéticas, la cuaternaria Ni-Mn-In-Co es la que presenta un mayor MCE. Es por ello por lo que en este trabajo se estudia el efecto magneto-calórico de la aleación Ni-Mn-In-Co.

1.4.3. Orden atómico

También se ha demostrado que la variación de temperaturas características de transformación martensítica y propiedades magnéticas de las aleaciones Ni-Mn-In son dependientes del orden atómico.

Este tipo de aleaciones presentan dos tipos de estructuras de orden. Al enfriar desde el fundido la aleación solidifica en una estructura B2, con ordenamiento de sus átomos a primeros vecinos, donde los átomos de níquel representados de color negro en la figura 1.13 se encuentran en el centro de las celdas y una mezcla aleatoria de átomos de manganeso e indio representados de color amarillo ocupando las subredes de los vértices [22,23,24,25].

Al enfriar por debajo de una determinada temperatura (T_{orden}) se produce un ordenamiento atómico hacia una estructura austenítica tipo L21, con ordenamiento a segundos vecinos. En esta estructura los átomos de manganeso están representados de color verde y los átomos de níquel de color negro.

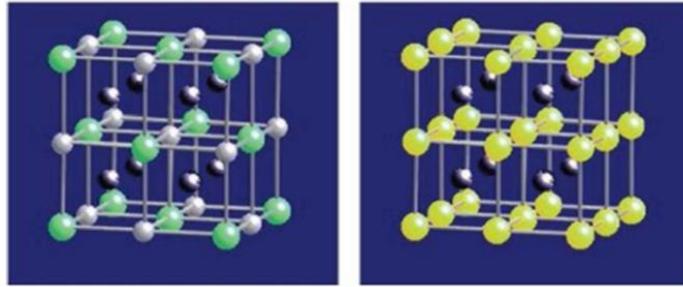


Figura 1.13: A la derecha, estructura tipo B2 (alta temperatura) del sistema Ni-Mn-In. A la izquierda, estructura L21 (baja temperatura) del sistema Ni-Mn-In.

El orden atómico puede ser modificado cambiando la composición de la aleación o mediante diversos tratamientos térmicos, como el temple y el recocido.

En la figura 1.14 se representa de forma esquemática la evolución del grado de orden L21 en función de la temperatura, tanto para una muestra recién templada (AQ, del inglés "as quenched") como para una muestra recocida y enfriada lentamente. Observando la figura se puede ver que a temperatura ambiente (RT, del inglés "room temperature") el orden de la muestra AQ es menor que el orden de la muestra enfriada lentamente. Además se muestran dos temperaturas relevantes, una es la temperatura que separa las estructuras B2 y L21, estimada aproximadamente a 700°C para Ni-Mn-In, y la otra es la temperatura de máximo orden atómico L21 alcanzable, en torno a 300°C [22,25].

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

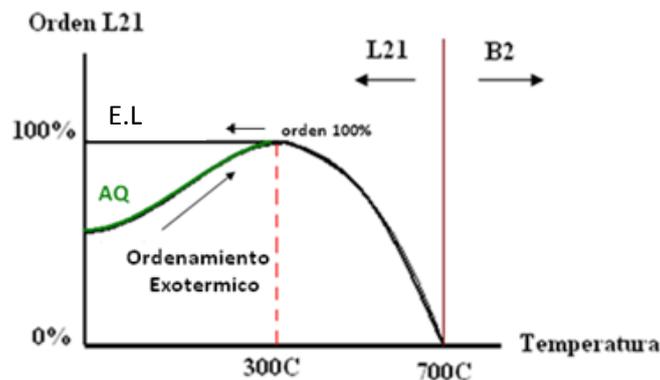


Figura 1.14: Representación del orden atómico según la temperatura y el tratamiento térmico.

Estudios basados en la variación del orden atómico mediante tratamientos térmicos han demostrado que influye en las propiedades estructurales y magnéticas. Por ejemplo, en el sistema Ni-Mn-In, la temperatura de transformación martensítica disminuye al aumentar el grado de orden atómico de la estructura $L2_1$, mientras que la temperatura de Curie aumenta [26,27]. Además, se ha relacionado el orden atómico de la estructura $L2_1$ con la ubicación de los átomos de manganeso en la red cristalina. Así, cuando los átomos de Mn se sitúan en su correspondiente subred (aumenta el grado de orden atómico $L2_1$) también se ve afectada la imanación de la muestra, ya que los átomos de Mn se acoplan ferromagnéticamente incrementando el momento magnético al encontrarse en su correspondiente subred [26]. En caso contrario, cuando los átomos de Mn se encuentran en la subred del In (disminuye el orden atómico $L2_1$) los átomos de Mn se acoplan antiferromagnéticamente, disminuyendo el momento magnético y disminuyendo también la temperatura de Curie.

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

1.5.OBJETIVO

Dada la comentada fragilidad de las aleaciones Ni-Mn-X el presente trabajo se va a centrar en el estudio de la influencia de la adición de titanio en las propiedades microestructurales y magnéticas del sistema Ni-Mn-In-Co. El titanio es un metal que tiene un efecto de afinamiento de grano que puede redundar en unas mejores propiedades mecánicas.

El objetivo principal de este trabajo es analizar el efecto de la adición de titanio en una aleación Ni-Mn-In-Co que presenta MCE inverso grande, de cara a estudiar la posibilidad de mejorar las propiedades mecánicas de las aleaciones Ni-Mn-In-Co sin perjudicar las propiedades magnéticas como el MCE, con objeto de potenciar su aplicabilidad en sensórica y refrigeración magnética.

Los objetivos parciales del trabajo son:

• **Elaboración**

Elaboración de aleaciones Ni-Mn-In-Co a partir de elementos puros, ya que estas aleaciones no se encuentran comercialmente. El objetivo es la elaboración de cuatro aleaciones, dos cuaternarias con composición en torno a $Ni_{45}Mn_{35}In_{15}Co_5$ (una con temperatura de transformación martensítica por encima de temperatura ambiente (HT, del inglés "*high temperature*"), y otra con temperatura de transformación por debajo de temperatura ambiente (LT, del inglés "*low temperature*")) y otras dos aleaciones dopadas con Ti (HT_{Ti}) y (LT_{Ti}).

- **Caracterización**

Caracterización micro-estructural de las aleaciones elaboradas (composición, tamaño de grano, presencia de precipitados,...).

- **Propiedades mecánicas**

Medida de la microdureza de las aleaciones elaboradas. Análisis de la influencia del Ti y correlación con el tamaño de grano.

- **Estudio termo-magnético**

Determinar la influencia del Ti en las propiedades termodinámicas de la transformación martensítica y las propiedades magnéticas de las aleaciones elaboradas, especialmente el efecto magnetocalórico.

- **Estudio de procesos de ordenamiento atómico**

Estudio de la influencia del Ti en la respuesta de las aleaciones frente a tratamientos térmicos. En particular, análisis del proceso de recuperación de orden en las muestras recién templadas, y la influencia de este proceso en las temperaturas de transformación martensítica de la muestra y en la temperatura de Curie.

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Para lograr los objetivos expuestos anteriormente, se han empleado las técnicas y equipos que se describen a continuación. Distinguiremos entre los equipos empleados para la elaboración y preparación de la aleación y los empleados en la caracterización de la muestra.

2.1. ELABORACIÓN

Todas las aleaciones objeto de estudio en el presente trabajo se han elaborado en el Laboratorio de Materiales del Departamento de Física de la Universidad Pública de Navarra, situado en la planta baja del edificio de los Acebos.

2.1.1. Sierras

El primer paso es elaborar la aleación ternaria a partir de los elementos puros que constituirán la aleación (níquel, manganeso, indio y cobalto). Los elementos disponibles en el laboratorio tienen una pureza de cuatro 9's.

Para obtener los pesos deseados de cada elemento y los discos de la pastilla metálica tras la fusión de la aleación se ha utilizado una sierra *Buehler Isomet Low speed Saw*.

Se trata de una sierra de corte lenta, con una anchura de corte mínima, con lo que se consiguen cortes muy finos y con poca pérdida de material. Utiliza como refrigerante agua.

Para realizar los cortes de una manera correcta, se debe empezar a cortar a bajas revoluciones y con poco peso, hasta que el disco haga una muesca en la muestra. A partir de entonces se puede ir añadiendo peso y aumentando la velocidad de giro de la sierra. Cuando está a punto de finalizar el corte, conviene retirar peso y disminuir el número de revoluciones, a fin de evitar una rotura prematura de la muestra. En la figura 2.1 se puede apreciar una fotografía de la sierra:



Figura 2.1: Sierra Buehler Isomet Low Speed Saw.

2.1.2. Horno de arco eléctrico

El dispositivo empleado para llevar a cabo la fusión de las aleaciones ha sido un horno de arco Edmund Buehler MAM-1. Se trata de un dispositivo que produce un arco eléctrico mediante la transferencia de electrones entre un electrodo móvil y el material a fundir.

El horno consta de un crisol, donde se elabora la aleación, que está perfectamente firme y aislada herméticamente con un cristal que permite observar el interior. En la figura 2.2 se observa una fotografía del horno de arco disponible en el laboratorio.



Figura 2.2: *A la izquierda, horno de arco empleado en la elaboración de la aleación. A la derecha, fotografía de la pastilla elaborada tras uno de los procesos de fusión.*

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

Se hace contacto entre el ánodo y el cátodo hasta que se produce el arco eléctrico buscado. Este arco puede llegar a alcanzar temperaturas de 3500°C, provocando la fusión del material situado en el crisol.

El arco eléctrico se consigue haciendo contacto entre el cátodo (manipulado mediante un “joystick”) y el ánodo (situado fijo en el crisol), hasta que salta el haz de electrones, e inmediatamente se retira el cátodo del ánodo para no dañarlo. En ese momento, se maneja el haz de electrones mediante el “joystick” y se incide sobre los metales hasta conseguir su fusión. Una vez terminada la fusión, se apaga el horno y se deja enfriar la pieza en su interior en atmósfera inerte (el enfriamiento es direccional y no homogéneo). Una vez está fría la pieza, se hace vacío en el interior para eliminar el Argón, y se introduce aire a presión atmosférica para abrir el horno sin problemas.

Si la fusión no ha sido completa y no se ha conseguido unir todos los metales en una sola vez, se recolocan los fragmentos y se realiza un nuevo proceso. Este proceso se repite varias veces, para conseguir que la aleación tenga forma de ampolla y una buena homogeneidad composicional.

2.1.3. Horno vertical

El horno vertical se ha empleado para someter a la aleación a tratamientos térmicos de homogeneización a alta temperatura y temple posterior.

El horno vertical consta de un tubo de cuarzo dispuesto verticalmente, en el cual se introducen las pastillas enrolladas en alambre de hilo Kanthal. El hilo Kanthal es un hilo de aleaciones de la familia Fe-Cr-Al, y tiene una gran resistencia y elevada resistencia a alta temperatura, por lo que es muy usado en este tipo de aplicaciones. El alambre se sujeta y cuelga de un pasador en la parte superior del tubo. En la parte inferior el horno tiene un arrollamiento eléctrico que se calienta al pasar la corriente eléctrica y, a su vez, calienta la pieza situada a su misma altura colgando del hilo Kanthal. En la figura 2.3 se aprecia una fotografía del horno vertical disponible en el laboratorio.

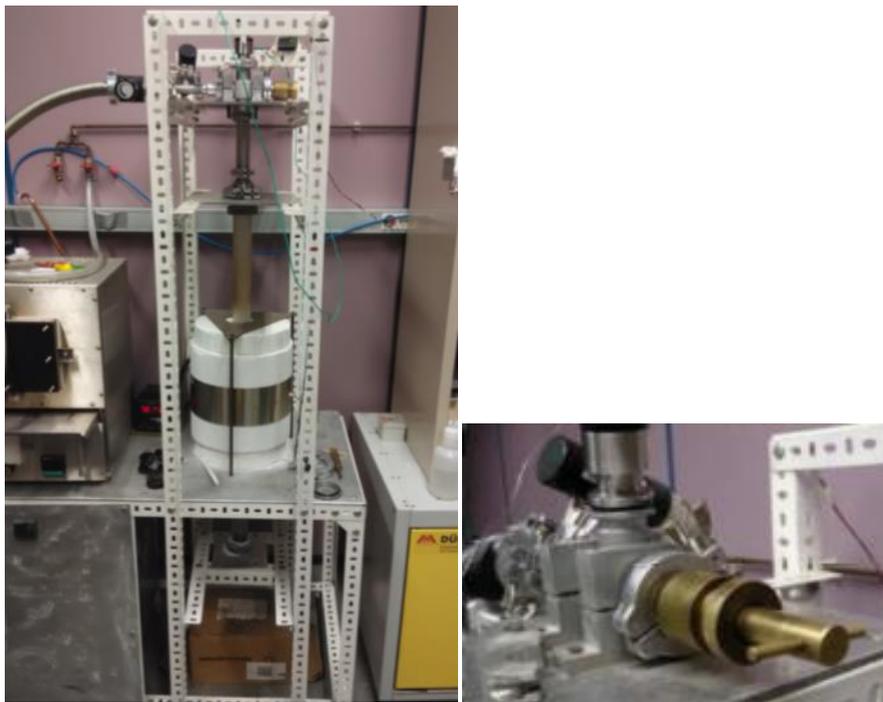


Figura 2.3: A la izquierda, horno vertical empleado en la realización de tratamientos térmicos en la aleación. A la derecha, detalle del mecanismo del pasador que sujeta la aleación que cuelga del hilo Kanthal.

Para comenzar a trabajar en el horno es necesario cerrarlo herméticamente con presillas tanto en la parte superior como en la inferior. Una vez cerrado se lleva a cabo un ciclo de vacío-argón similar al del horno de arco. En primer lugar se hace vacío hasta una presión de 3×10^{-2} mbar, para crear una atmósfera adecuada y evitar la oxidación de la pastilla a alta temperatura. Posteriormente se introduce argón a una presión de 21mbar para crear una atmósfera inerte. El proceso se repite tres veces, dejando finalmente en el

horno argón a presión de 2,1 mbar (una presión mayor sería muy peligrosa para el equipo).

El dispositivo cuenta con un sistema controlador de temperatura basado en dos termopares. Uno de ellos está situado a la altura de la pastilla en el interior del horno y proporciona el valor de temperatura de la muestra en cada momento. El otro termopar se encuentra en el arrollado eléctrico, conectado al controlador de temperatura. El sistema controlador de temperatura presenta cierto desfase debido a la inercia térmica respecto a la lectura que hacemos en el termopar, por lo que el horno se calienta hasta una temperatura ligeramente inferior a la que se quiere conseguir, para luego, cuando la temperatura real de horno se estabilice, ir aumentándola poco a poco hasta la temperatura deseada.

2.2. CARACTERIZACIÓN

En el presente trabajo se han empleado varias técnicas de caracterización estructural, microestructural y magnética de la aleación, que se presentan a continuación.

2.2.1. Análisis micro-estructural

El análisis microestructural de la aleación se ha llevado a cabo mediante un microscopio óptico Olympus y mediante un Microscopio Electrónico de Barrido, perteneciente al Servicio de Apoyo a la Investigación (SAI).

2.2.1.1. Microscopio óptico

El microscopio óptico que se ha empleado en la visualización de la muestra ha sido el Microscopio Óptico OLYMPUS BX15X de luz polarizada e interferometría Nomarski, con pletina Linkam THMS600. En la figura 2.4 se puede fotografías del microscopio óptico y del equipo controlador de temperatura disponibles en el laboratorio.



Figura 2.4: A la izquierda, microscopio óptico OLYMPUS BX15X. A la derecha, dispositivo Linkam THMS600 y equipo encargado de realizar el proceso de calentamiento-enfriamiento.

Con este instrumento somos capaces de observar la superficie de la muestra tanto a temperatura constante como variando la temperatura de la muestra. Consta de tres mandos para regular la intensidad de luz proyectada, una manilla giratoria para controlar el enfocado, cuatro lentes con distintos aumentos (X50, X100, X200, X500) y un portamuestras regulable en los tres ejes (x, y, z) mediante manillas giratorias.

Antes de visualizar la muestra en el óptico es necesario realizar un pulido de la muestra lo más perfecto posible, primero con lijas y luego con paños con polvos de diamante de varios tamaños. La muestra estudiada tendrá forma de disco, y es muy importante que las dos caras sean plano-paralelas, de forma que el microscopio sea capaz de enfocar correctamente todo su campo de visión y no queden zonas desenfocadas.

Se comienza a lijar con lijas de menor número de grano, hasta lijas de mayor número (desde BUEHLER Grift P400 hasta BUEHLER Grisft P4000). Posteriormente se emplearán los paños de pulido, en orden decreciente de tamaño de grano de polvo (desde 6 μm hasta 0.05 μm). Es necesario que el pulido sea al agua destilada, para no sobrecalentar la muestra. El objetivo del pulido es la eliminación de rayas de la superficie de la muestra.

El microscopio se encuentra conectado a un software, Linksys 32, que permite visualizar la imagen a través de oculares, tomar fotografías e incluso crear videos.

Para poder observar en el microscopio la transformación martensítica de la aleación se necesita un equipo complementario que permita variar la temperatura a la vez que se tenga la muestra en el campo de visión de las lentes. Para ellos contamos en el laboratorio con un equipo compuesto por una cámara LINKAM THMS600, que permite encerrar la muestra herméticamente y colocarse debajo de las lentes de forma que se puede observar a través del cristal. Esta cámara está conectada a dos controladores de temperatura, CI94 y LNP, y a un “Dewar” con nitrógeno líquido, que conforman el sistema encargado de variar la temperatura del interior de la cámara. Este sistema se controla mediante Linksys 32. El sistema controlador utiliza nitrógeno líquido como refrigerante, y es capaz de alcanzar hasta 103 K. Para el calentamiento se dispone de una entrada eléctrica a la cámara que puede llegar a calentarla hasta 873 K por efecto Joule. Además de la temperatura, también se puede controlar la velocidad con la que ésta varía.

2.2.1.2. Microscopio electrónico de barrido

El MEB permite obtener imágenes con más aumentos y mayor profundidad de foco. Además cuenta con una sonda EDX que permite realizar un microanálisis de la composición de la aleación: estima el porcentaje atómico de cada componente en la aleación y de esta forma se sabe con mucha precisión la composición de la muestra. El microscopio empleado es el JSM-5610LV, y se encuentra en el Servicio de Apoyo a la Investigación (S.A.I) en el edificio El Sario, en el campus de la Universidad Pública de Navarra. En la figura 2.5 puede verse una imagen del microscopio electrónico de barrido empleado.



Figura 2.5: Microscopio electrónico de barrido JSM-5610LV del Servicio de Apoyo a la Investigación (S.A.I).

El microscopio electrónico de barrido tiene un funcionamiento basado en la incidencia sobre la superficie de la muestra de un haz de electrones acelerados, que barre la superficie a analizar. Un detector capta la cantidad de electrones emitidos por la muestra, y forma imágenes con las variaciones de contraste.

2.2.1.3. Difractómetro de rayos X

El análisis de la estructura cristalina se ha realizado mediante difracción de rayos X. El equipo empleado en este trabajo ha sido el Diffraktometer D5000 de Siemens. Nos permite conocer la estructura atómica de la muestra a partir del análisis de las direcciones de difracción de un haz de rayos X focalizados contra la muestra.

Para comprender el funcionamiento del difractómetro y cómo es posible deducir la estructura atómica a partir del análisis de las direcciones de difracción, es necesario conocer la condición de Bragg:

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

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes, d es la distancia entre los planos atómicos (hkl) y θ es el ángulo entre los planos atómicos y el rayo incidente. En la figura 2.6 podemos ver gráficamente el significado de la condición de difracción de Bragg.

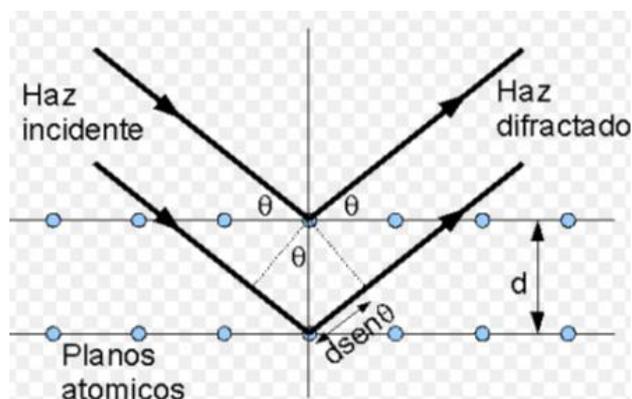


Figura 2.6: Condición de difracción de Bragg.

En la figura 2.6 se ha representado el rayo incidente y el refractado de dos planos atómicos consecutivos. El rayo inferior recorre una distancia mayor que el superior, concretamente la diferencia es de $2d\text{sen}\Theta$. Para que se produzca difracción, la diferencia entre ambos recorridos debe de ser igual a la longitud de onda, o un múltiplo, para que las ondas de ambos planos coincidan. Si la diferencia es distinta a la longitud de onda o a uno de sus múltiplos, se producirá un desfase de las ondas y no habrá difracción.

En el caso en el que haya difracción, sólo lo harán aquellos planos que formen un ángulo Θ con el haz incidente de rayos X.

Cuando los rayos reflejados por la muestra estén en fase, la interferencia dará lugar a un pico de intensidad. Por el contrario, cuando no lo estén, no se producirá ningún pico. En la figura 2.7 puede verse una representación gráfica de este efecto.

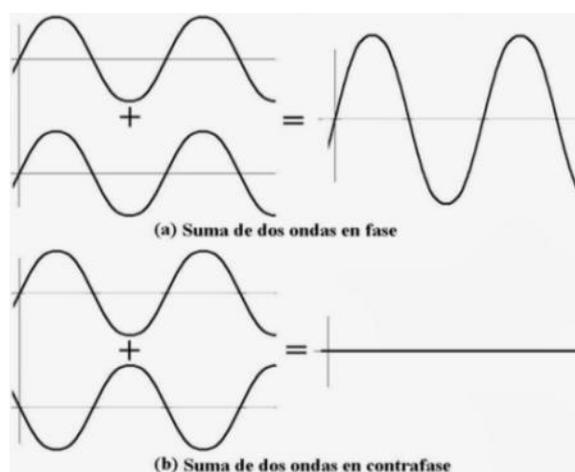


Figura 2.7: Ondas en fase y ondas desfasadas.

El equipo consta de un generador de radiación (produce rayos X y los dirige contra la muestra) y un detector de radiación (recibe los rayos reflejados por la muestra). Este último no está fijo, sino que va rotando a lo largo de una circunferencia. La muestra a analizar se coloca en un soporte llamado goniómetro, que irá fijado al equipo. El goniómetro tampoco está fijo, sino que gira alrededor de su centro, que sí lo está.

En el equipo de rayos X empleado la longitud de onda de los rayos es siempre constante, la línea espectral k-alfa del Cu ($\lambda=1.54\text{Å}$), por lo que el ángulo de difracción depende exclusivamente de la distancia entre planos cristalográficos. Los resultados de análisis de difracción obtenidos vendrán en forma de gráfica en la que se representará la intensidad del rayo reflejado frente al ángulo 2Θ . En la figura 2.8 se puede ver un difractograma tipo:

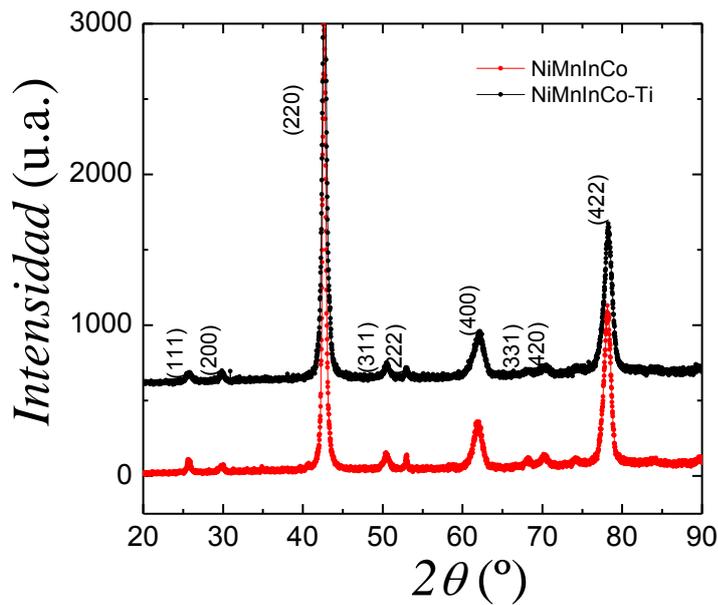


Figura 2.8: Representación de un difractograma "tipo".

El difractograma contiene una gran cantidad de información de la muestra analizada, por ejemplo, información de la estructura de la aleación en función de la posición de los picos de difracción (geometría de la red cristalina, grado de sustitución, tensiones del material), intensidad de los picos (contenido de la celdilla unidad y posiciones atómicas) y perfil de las reflexiones (micro-estructura de la muestra). En la figura 2.9 puede verse una imagen del difractómetro D5000 disponible en el laboratorio.



Figura 2.9: Imagen del difractómetro D5000 (Siemens).

2.2.2. Análisis termo-magnético

En el presente estudio del efecto magneto-calórico en una aleación Ni-Mn-In-Co, ha sido necesario caracterizar la aleación elaborada de forma térmica y magnética. Para la caracterización térmica de la muestra se ha empleado el calorímetro diferencial de

barrido (DSC), mientras que en la caracterización magnética se ha empleado el magnetómetro SQUID.

2.2.2.1. Calorímetro diferencial de barrido

El calorímetro diferencial de barrido (DSC) se ha empleado para determinar las características termodinámicas de la transformación martensítica de la aleación. Esta técnica de análisis se basa en la medición de la diferencia de calor entre una muestra y una referencia en función de la temperatura, manteniendo la muestra y la referencia a la misma temperatura.

El DSC empleado es el modelo TAQ100, que consta de dos termopares muy sensibles, con un portamuestras de idéntica masa cada uno. Para realizar mediciones, uno de los portamuestras se deja vacío y en el otro se coloca la muestra a analizar. El DSC suministra calor a ambos porta-muestras y hace una comparativa entre los dos termopares, para que no exista diferencia de temperatura entre ellos y la temperatura varíe de forma constante en ambos.

Estas medidas comparativas se realizan en procesos de subida y bajada de temperatura, (en nuestro caso a una velocidad de 10°C/min). El calorímetro utiliza nitrógeno como gas inerte, para evitar la oxidación de la muestra durante el proceso. La presión del nitrógeno es de 0.8 bar.

El software empleado para manejar el DSC se llama “Q Series”, y sus resultados se representan en otro programa llamado “Universal Analysis”. En la figura 2.10 se puede ver una imagen del DSC.

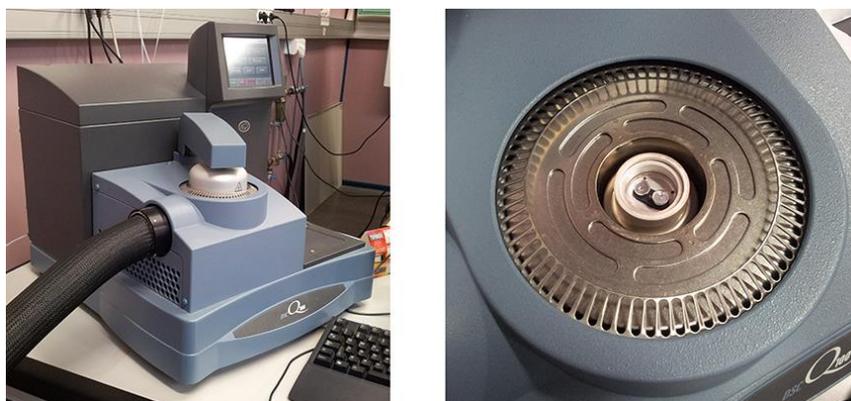


Figura 2.10: Calorímetro diferencial de barrido TAQ 100.

Los resultados de las medidas realizadas en el DSC, representados en Universal Analysis, son los llamados termogramas. En ellos se representa la diferencia de potencia calorífica aportada al porta-muestras vacío y al que contiene la muestra. Si la muestra no sufre ningún tipo de transformación, la diferencia de potencia calorífica será constante y se representará mediante una recta. No obstante, si la muestra experimenta una transformación, será necesario suministrar al termopar que contiene la muestra una potencia diferente de la referencia para que la variación de temperatura de ambos termopares sea constante, ya que hay que tener en cuenta la potencia necesaria para

incrementar la temperatura y la necesaria para la transformación (calor latente). Si el proceso es exotérmico el flujo de calor demandado por la muestra será menor que en vacío, mientras que si el proceso es endotérmico el flujo requerido será mayor en la muestra que en vacío.

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

Todos los procesos mencionados pueden apreciarse en la figura 2.11, en la que se ve un termograma de una muestra sometida a un ciclo calentamiento-enfriamiento en el DSC:

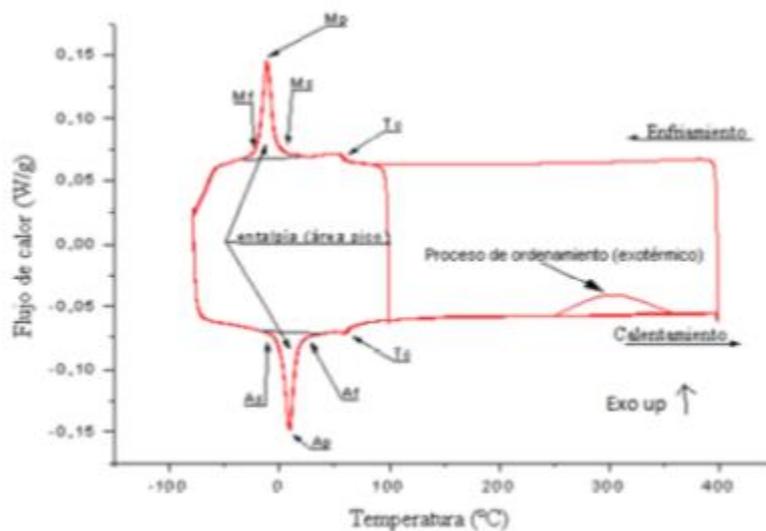


Figura 2.11: Termograma tipo de una aleación que presenta transformación martensítica y transición magnética.

En la figura 2.11 se reflejan los parámetros obtenibles de una muestra mediante un análisis de calorimetría diferencial de barrido, como la temperatura *austenite start* (A_s), *austenite finish* (A_f), *martensite start* (M_s), *martensite finish* (M_f), temperatura del pico de transformación martensítica directa (M_p), temperatura del pico de transformación martensítica inversa (A_p), entalpías específicas de los picos de transformación (ΔH_e), histéresis térmica entre los picos de transformación (A_p-M_p) y temperatura de Curie (T_c).

2.2.2.2. Magnetómetro SQUID

Para determinar las propiedades magnéticas de la aleación elaborada se ha empleado un magnetómetro SQUID (del inglés, *Superconducting Quantum Interference Device*). En

concreto, se ha utilizado el modelo SQUID Quantum Design MPMS XL-7. En la figura 2.12 puede verse una imagen del magnetómetro empleado.



Figura 2.12: Magnetómetro SQUID Quantum Design MPMS XL-7. A la izquierda, el criostato. A la derecha, el controlador de temperatura.

Este dispositivo permite caracterizar la imanación y la susceptibilidad magnética de pequeñas muestras de materiales magnéticos en un amplio rango de temperaturas (1.7K-300K) y de campos magnéticos aplicados (0T-7T).

Con el magnetómetro hemos medido la dependencia de la imanación de la muestra con la temperatura, aplicando campos magnéticos bajo (100 Oe) y alto (6T). Los resultados obtenidos a bajo campo se utilizan para comparar los resultados obtenidos del análisis de calorimetría diferencial de barrido, mientras que los obtenidos a alto campo magnético nos permiten deducir la imanación de saturación M_{sat} del material.

Se ha estudiado también el efecto magnetocalórico de las aleaciones elaboradas. El MCE se evalúa como la variación de temperatura producida en una muestra cuando se le aplica o se le retira un campo magnético, bajo condiciones adiabáticas, o de forma equivalente como el cambio de entropía si esta operación se realiza bajo condiciones isotermas. De acuerdo con las leyes de la termodinámica, el cambio isotermo de entropía puede ser medido indirectamente mediante integración numérica de $\delta M/\delta T$ de una serie de imanación frente a temperatura a diferentes valores de campo magnético aplicado, siguiendo la siguiente expresión:

$$\Delta S_m = S(T, H) - S(T, 0) = \int_0^H \left(\frac{\delta M}{\delta T} \right) dH$$

ΔS_m se ha calculado de las curvas de imanación bajo diferentes campos magnéticos aplicados, desde 10 kOe hasta 60 kOe, siendo los mayores valores de ΔS_m los obtenidos en el mayor campo magnético aplicado.

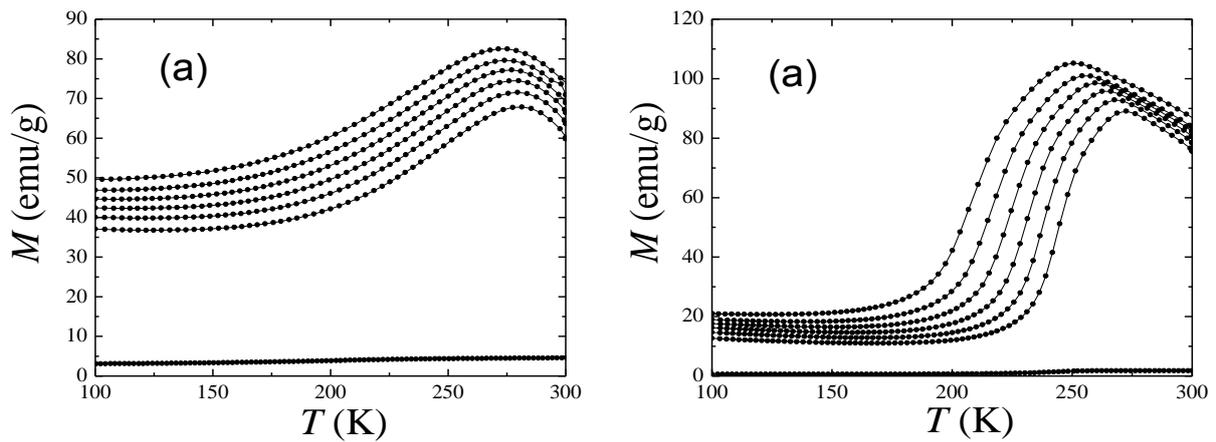


Figura 2.13: Variación de la imanación con la temperatura, bajo diferentes campos magnéticos.

Por otro lado, el MCE de un material también puede ser medido de forma directa, midiendo el incremento de temperatura al variar el campo magnético aplicado mediante un termopar.

En definitiva, los estudios realizados de magnetometría nos permiten corroborar los datos obtenidos en DSC, es decir, comprobar que realmente los puntos característicos de los termogramas (temperatura de Curie, picos de transformación de fase) corresponden a tales fenómenos y ocurren a la misma temperatura. Además, nos permite conocer un nuevo parámetro, muy importante en materiales magnéticos como nuestra aleación, como la imanación de saturación, M_{sat} .

2.2.2.3. Microdurómetro

El dispositivo empleado para la caracterización de las propiedades mecánicas de las aleaciones elaboradas ha sido el microdurómetro "Mitutoyo hardness testing microwizhard", disponible en el laboratorio de Departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de Materiales de la Universidad Pública de Navarra.



Figura 2.14: Microdurómetro "Mitutoyo microwizhard" utilizado en la caracterización de las propiedades mecánicas de las aleaciones elaboradas.

El análisis de microdureza es una prueba realizada por penetración, en la cual se utiliza un dispositivo calibrado como el de la imagen de la figura 2.14, que aplica una carga predeterminada compresiva sobre la superficie del material bajo la acción de un penetrador piramidal de diamante con base cuadrada y ángulo de 136° entre las caras opuestas del diamante. La norma NMX-B118-1974-SCFI, que rige la determinación de la dureza Vickers en materiales metálicos, indica que estas pruebas pueden efectuarse desde 1 gramos hasta 120 kilogramos de fuerza. En nuestras mediciones en particular la fuerza que se ha empleado ha sido de 300 gramos.

Una vez realizada la penetración de la muestra con el indentador piramidal, y una vez retirado éste, se coloca una lente para observar la huella realizada. Para obtener el valor numérico de la dureza, se debe medir de forma manual la longitud de las diagonales de la huella resultante después de retirar la carga. No obstante, el microdurómetro Mitutoyo simplifica mucho esta tarea, ya que cuenta con su propio microscopio integrado, selector de tiempo, selector de carga y dependiendo de las dimensiones de las diagonales principales (d_1 y d_2), el dispositivo calcula automáticamente la microdureza del material en la zona analizada.

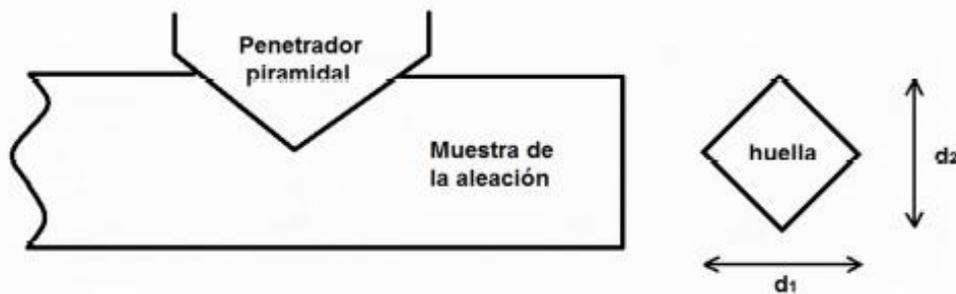


Figura 2.15: A la izquierda, esquema de la incisión realizada con el penetrador piramidal en la muestra. A la derecha, diagonales de la huella dejada por el penetrador.

3.RESULTADOS

3.1. ELABORACIÓN

En este apartado se describen los procesos realizados para la obtención de las aleaciones que van a ser objeto de estudio en el trabajo. Estos procesos fueron, básicamente, la elaboración de las aleaciones metálicas (fusión en horno de arco de los distintos metales y tratamientos térmicos en horno vertical), y su caracterización térmica (calorimetría diferencial de barrido).

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

Con el fin de estudiar la influencia del titanio en las aleaciones Ni-Mn-In-Co se elaboraron cuatro aleaciones, partiendo de una aleación cuaternaria con la siguiente composición en porcentaje atómico: Ni (45%), Mn (35%), In (15%), Co (5%).

Esta composición se eligió debido a que presenta transformación martensítica en torno a temperatura ambiente y un gran efecto magneto-calórico. A fin de poder comparar los resultados del MCE obtenidos de forma directa e indirecta, nos interesaba obtener una aleación cuya transformación martensítica ocurriera por debajo de la temperatura ambiente y otra por encima de temperatura ambiente. El efecto magnetocalórico de la aleación que transformaba por debajo de temperatura ambiente ha sido estudiado mediante medidas indirectas en el magnetómetro SQUID, mientras que el MCE de la aleación que transformaba por encima de temperatura ambiente se pretendía medir de forma directa mediante un dispositivo consistente en un electroimán y un termopar, si bien finalmente no pudo ser caracterizado mediante mediciones directas, por lo que el trabajo se focalizó más en la influencia de la adición de Ti en ambas aleaciones, tanto en su efecto magnetocalórico (medido de forma indirecta) como en sus propiedades termomagneto-estructurales y mecánicas. La aleación que presentaba transformación martensítica por encima de temperatura ambiente se aprovechó para analizar las propiedades mecánicas de estas aleaciones en fase martensítica, con y sin Ti.

- Aleación Ni-Mn-In-Co con $T_M < RT$: LT

En primer lugar se procedió a la elaboración de la aleación cuyo efecto magneto-calórico iba a ser medido por medio de métodos indirectos, por lo que su temperatura de transformación martensítica debía encontrarse por debajo de temperatura ambiente.

La composición de la nueva aleación que se pretendía obtener, en porcentaje atómico, fue la siguiente: Ni (45%), Mn (35%), In (15%), Co (5%).

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

ELEMENTO	RELACIÓN DE PESOS (g)
Ni	0.45 x 58.69=26.41
Mn	0.35 x 54.94=19.23
In	0.15 x 114.82=17.22
Co	0.05 x 58.93=2.94

Tabla 3.1: Relación de pesos necesarios para elaborar la aleación con el porcentaje atómico deseado.

Obtenida la relación de pesos, se tomaron las cantidades necesarias de cada elemento. Se tomó como referencia el níquel, que es el más complicado de cortar. Las cantidades de manganeso, indio y cobalto fueron función del peso de níquel. No se pretendía obtener una muestra muy grande, por lo que se cortó una porción de níquel de aproximadamente 6 gramos. A partir de este dato se calcularon las masas de los demás elementos mediante la relación de pesos, y se obtuvieron las masas teóricas. Se cortaron el manganeso, el indio y el cobalto y se pesaron hasta conseguir un peso aproximado al teórico. Los resultados teóricos y reales definitivos se muestran en la tabla 3.2:

ELEMENTO	MASAS TEÓRICAS (g)	MASAS REALES (g)
Níquel	6,1331	6,1331
Manganeso	4,4657	4,546
Indio	3,7319	3,7288
Cobalto	0,685	0,6911

Tabla 3.2: Datos teóricos y medidas reales de los elementos presentes en la segunda aleación.

El manganeso normalmente se encuentra en forma de copos, y tiene una gran cantidad de óxido en su superficie. Para limpiarlo se sometió a un ataque químico con una solución ácida de ácido nítrico (HNO₃) y agua (H₂O).

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

Con objeto de aumentar la homogeneidad composicional de la aleación, ésta se sometió a un tratamiento térmico de recocido en el horno vertical, a 1073 K durante 4 horas. Tras el recocido, se templó la muestra en agua a 273 K para retener desorden atómico y así obtener mayores temperaturas de transformación martensítica.

De esta nueva aleación ya templada se cortó una pequeña porción para realizar un análisis calorimétrico en DSC y comprobar si la muestra presenta transformación martensítica. Se realizó un análisis entre 188 K y 373 K. El termograma obtenido se muestra en la figura 3.1:

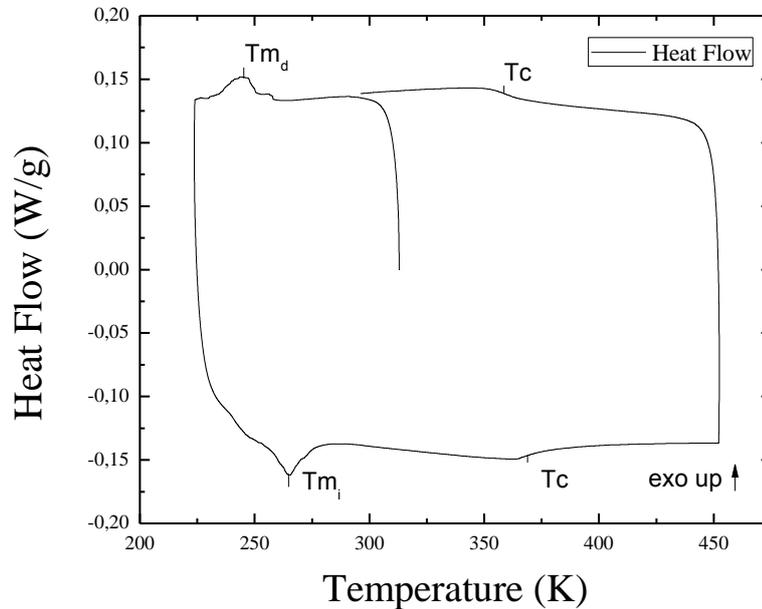


Figura 3.1: Termograma DSC de la aleación Ni-Mn-In-Co recién templada, homogeneizada durante 4 horas en el horno vertical a 1073 K.

En el termograma se observa que al enfriar, a una temperatura de 245 K, se produce un pico que abarca una anchura de unos 20 K. En el calentamiento se aprecia otro pico, a una temperatura de 265 K, con una anchura similar al pico que se observa en el enfriamiento, pero presenta histéresis respecto a este último. Este hecho parece indicar que se trata de una transformación martensítica.

A partir del termograma se puede estimar que la temperatura de transformación martensítica directa $T_{m_d} = 245$ K, mientras que la transformación martensítica inversa $T_{m_i} = 265$ K. Por otro lado, la entalpía asociada a la transformación martensítica directa (ΔH_d) estimada a partir del área bajo la curva del pico es de 1.521 J/g, mientras que la asociada a la transformación inversa (ΔH_i) es de 1.697 J/g. Los picos de transformación son bastante anchos, abarcan un rango de temperaturas del orden de 30 K, lo que puede deberse a que la aleación no es muy homogénea.

En el termograma se aprecia también una inflexión de la curva a una temperatura de 365 K, en principio atribuible a la transición magnética (lo comprobaremos en el apartado 3.3, mediante la realización de medidas magnéticas en SQUID). La temperatura de Curie es de 353 K.

Se realizó otro análisis con una porción diferente de la muestra y se observó que los valores de las temperaturas de transformación son similares. Dado que la temperatura de

transformación martensítica depende fuertemente de la composición de la aleación, se puede deducir que la aleación elaborada presenta una buena homogeneidad composicional.

De esta nueva aleación elaborada también se cortó un disco y se analizó su composición en el microscopio electrónico de barrido. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.3:

ELEMENTO	CONCENTRACIÓN (at%)
Ni	45,3 ± 0.1
Mn	35,25 ± 0.02
In	14,82 ± 0.05
Co	4,7 ± 0.1

Tabla 3.3: Resultados del microanálisis composicional de la aleación Ni-Mn-In-Co, obtenido mediante el microscopio electrónico de barrido.

Como se puede observar, los resultados obtenidos del análisis de la composición real mediante el MEB presentan muy poca dispersión, por lo que se corrobora que la aleación es homogénea composicionalmente.

Además de obtener los resultados de la composición de la aleación, se tomaron imágenes de la muestra con el MEB, para detectar la existencia de precipitados, poros, grietas, inhomogeneidades, etc. En la figura 3.2 se puede ver una imagen tomada de la superficie de la aleación:

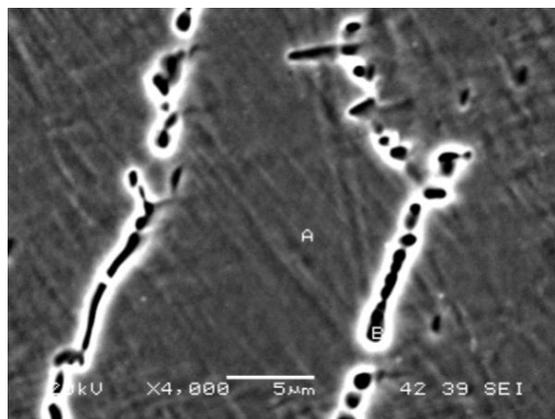


Figura 3.2: Micrografía de la superficie de la aleación LT obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido.

En la imagen se puede ver en detalle la existencia de un precipitado, en el que la composición se desvía de la teórica. La composición en la zona del precipitado se muestra en la tabla 3.4:

ELEMENTO	CONCENTRACIÓN (at%)
Ni	43,88
Mn	35,52
In	10,56
Co	10,04

Tabla 3.4: Resultados del microanálisis composicional de la aleación Ni-Mn-In-Co, en una zona localizada donde se apreciaba la existencia de precipitados, obtenido mediante el microscopio electrónico de barrido.

Analizando los datos de la tabla, puede verse que en la zona del precipitado las concentraciones de níquel y manganeso son similares a las teóricas pero la concentración de indio disminuye un 4% y la de cobalto aumenta un 6%. No obstante, atendiendo a los resultados de la composición de la aleación de la tabla 3.3, se puede deducir que la composición de la matriz es muy similar a la composición promedio, y que por tanto la fracción de fase precipitada es muy pequeña. Por tanto, ya tenemos la aleación con transformación martensítica por debajo de temperatura ambiente. Esta aleación se denominó “aleación LT” (del inglés, *Low Temperature*).

- Aleación Ni-Mn-In-Co con $T_M > RT$: HT

A continuación se procedió a elaborar la aleación con transformación martensítica por encima de temperatura ambiente. Este proceso fue un proceso similar al seguido en la elaboración de la aleación LT.

Se utilizó como aleación base la misma que en el caso de la aleación LT, por lo que la relación de pesos fue similar. En la siguiente tabla se muestran las masas teóricas y las masas reales que se obtuvieron en la elaboración de esta nueva aleación:

ELEMENTO	RELACIÓN DE PESOS (g)
Ni	$0.45 \times 58.69 = 26.41$
Mn	$0.35 \times 54.94 = 19.23$
In	$0.15 \times 114.82 = 17.22$
Co	$0.05 \times 58.93 = 2.94$

Tabla 3.5: Relación de pesos necesarios para elaborar la aleación con el porcentaje atómico deseado.

Al igual que antes, con la masa de cada elemento próxima a la teórica pesada, se procedió a la fusión de los mismos en el horno de arco eléctrico. La nueva aleación elaborada, pese a tener mayor peso total, fundió mucho mejor y en apenas 4 fusiones tuvimos una muestra con forma de ampolla.

ELEMENTO	MASA TEÓRICA (g)	MASA REAL (g)
Ni	5,8675	5,8675
Mn	4,2723	4,2593
In	3,5702	3,5616
Co	0,6554	0,6515

Tabla 3.6: Datos teóricos y medidas reales de las masas de los elementos presentes en la aleación.

Con el fin de alcanzar un alto grado de homogeneidad composicional se realizó un tratamiento térmico de homogeneización en el horno vertical, consistente en un recocido a 1073 K durante 24 horas. Posteriormente se sometió la muestra a un temple en agua a 273 K. Este enfriamiento rápido de la muestra (“quench”) permitió retener cierto grado del desorden atómico que la aleación tiene a alta temperatura.

Tras los tratamientos de homogeneización y temple se realizó un primer análisis de calorimetría en el DSC, con objeto de comprobar si la aleación presentaba transformación martensítica. Para ello se lijó la muestra tras el temple, para eliminar óxidos superficiales indeseados formados durante el tratamiento térmico. Se cortó un disco de pequeño espesor con la sierra Buehler Isomet Low speed Saw. De este disco se cortó una pequeña porción con una cara plana (para mejor contacto térmico con DSC) y se introdujo en el DSC. La muestra se sometió a un análisis entre 193 K y 673 K, abarcando un gran rango de temperaturas puesto que se desconocía en qué intervalo se encontraría la transformación martensítica. La duración del análisis fue de 155 minutos, y el termograma obtenido se representa en la figura 3.3.

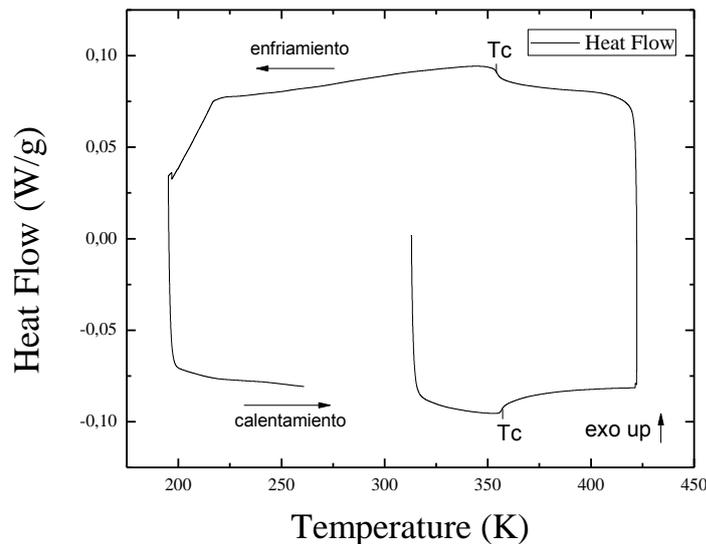


Figura 3.3: Termograma DSC de la aleación Ni-Mn-In-Co recién templada, homogeneizada en el horno vertical durante 4 horas a 800°C.

En el termograma se observa que, al enfriar y al calentar, se produce una inflexión en la curva en torno a 353 K. Esta inflexión no presenta histéresis, por lo que podría estar asociada a la transición magnética de segundo orden.

No se aprecian picos que pudieran asociarse a la transformación martensítica. En estas aleaciones la temperatura de transformación es fuertemente dependiente de la composición, y los medios para elaborar las aleaciones no son perfectos (puede haber vaporizaciones de material, etc.) y puede haber desviaciones en la composición que hagan que la transformación no ocurra donde se espera.

Para ver si el proceso de fusión había sido correcto y las cantidades de elementos eran las adecuadas, se cortó un disco y se realizó un microanálisis composicional, donde se examinó la composición de la aleación. El resultado del microanálisis se muestra en la tabla 3.7:

ELEMENTO	CONCENTRACIÓN (at%)
Ni	44,33
Mn	35,52
In	15,1
Co	5,05

Tabla 3.7: Resultados de microanálisis composicional de la aleación HT.

Atendiendo a los resultados, se comprobó que la composición real de la aleación no discrepaba mucho de la ideal. No obstante, la cantidad de níquel fue inferior a la que se pretendía obtener, lo que pudo causar el desplazamiento de las temperaturas de transformación por debajo de 193 K, al ser el níquel el elemento que más e/a aporta.

Dado que no se apreciaron indicios de transformación martensítica en la aleación en el rango de temperaturas 193 K a 423 K, se decidió rectificar la aleación con Ni. El níquel aumenta el número de electrones en la última capa y se esperaba poder desplazar la transformación martensítica a más altas temperaturas, es decir, aumentar la temperatura de transformación martensítica. A partir de la relación T_M -e/a publicada en trabajos previos [28] se decidió rectificarla con un 1% de Ni en peso atómico. La masa real que se pesó para realizar la rectificación fue de 131 miligramos. El proceso de rectificación fue similar a los procesos de elaboración de las aleaciones en horno de arco, con la salvedad de que para realizar la rectificación solamente fueron necesarios dos procesos de fusión, al añadir solamente una pequeña masa a una aleación ya fundida.

Esta aleación rectificada se sometió a un tratamiento térmico en el horno vertical después de los procesos de fusión en el horno de arco eléctrico, consistente en un calentamiento hasta 1173 K durante una hora y media y un posterior temple en agua a 273 K.

Se cortó un trocito de la aleación templada y se realizó un nuevo análisis en DSC, para evaluar la presencia de transformación martensítica. En la figura 3.4 se muestra el termograma obtenido tras el análisis.

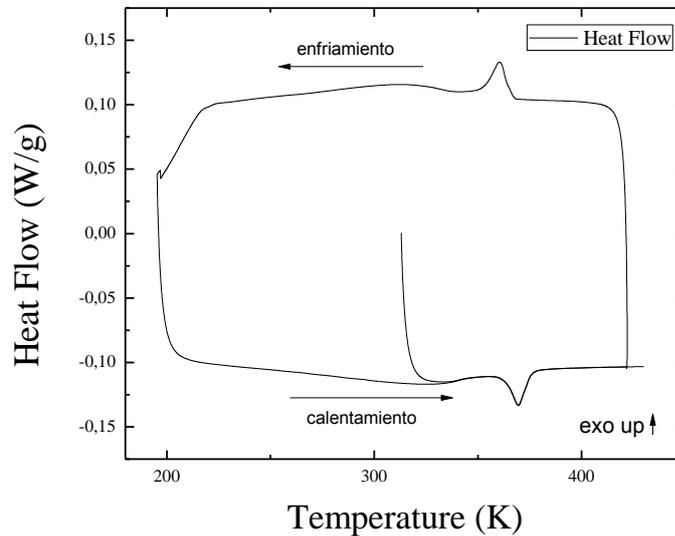


Figura 3.4: Termograma DSC de la aleación Ni-Mn-In-Co rectificada con Ni recién templada, homogeneizada durante una hora y media a 1173K en el horno vertical.

Observando el termograma vemos que durante el enfriamiento, a una temperatura de 360 K, se produce un pico que podría asociarse a la transformación martensítica, ya que este pico también se observa durante el calentamiento con una cierta histéresis respecto al pico observado en el enfriamiento, a una temperatura de 370 K.

Por otro lado, a una temperatura de unos 330 K se produce una inflexión en la curva, que bien podría asociarse a la transición magnética (temperatura de Curie) o bien podría tratarse de un pico ancho poco definido de transformación martensítica (en este caso, la forma del pico indicaría falta de homogeneidad en la muestra). En cualquier caso, puesto que la transformación martensítica de la aleación tiene lugar a temperaturas superiores pero próximas a temperatura ambiente, se consideró adecuada para el estudio del MCE de forma directa y para el análisis de la influencia del Ti en las propiedades termo-magneto-estructurales y de las propiedades mecánicas en fase martensítica, si bien, como se ha comentado no fue posible debido a fallos en el dispositivo encargado de realizar las mediciones directas de cambio de temperatura al aplicar campo magnético de forma adiabática.

Una vez corroborado en DSC que la aleación presentaba transformación martensítica, se cortó un disco de la aleación rectificada y se analizó su composición mediante el microscopio electrónico de barrido. Los resultados del microanálisis realizado se muestran en la siguiente tabla:

ELEMENTO	CONCENTRACIÓN (at%)
Ni	47,54 ± 0.03
Mn	33,20 ± 0.02
In	15,06 ± 0.03
Co	4,20 ± 0.02

Tabla 3.8: Resultados del microanálisis composicional de la aleación Ni-Mn-In-Co rectificada con Ni, obtenido mediante el microscopio electrónico de barrido.

Como era de esperar, la concentración de níquel aumentó, desde un 45% teórico hasta un 47.54%. Esto provocó un aumento muy grande de la temperatura de transformación, desde menos de 193 K (no se veía en el primer termograma) hasta 383 K. Por tanto, ya tenemos la segunda de las aleaciones a elaborar, aquella cuya transformación martensítica se encuentra por encima de temperatura ambiente. Esta aleación se denominó "aleación HT" (del inglés, *High Temperature*).

Una vez obtenidas las aleaciones con la composición deseada se procedió a la elaboración de las aleaciones dopadas con titanio. Se decidió añadir un 1% de Ti, ya que en trabajos previos en otras aleaciones esa cantidad era suficiente para producir un afinamiento de grano considerable. En primer lugar se realizó la aleación LT dopada con titanio, denominada LT_{Ti} .

- Aleación LT dopada con Ti: LT_{Ti}

El proceso de dopaje con titanio de la aleación fue el mismo que el seguido en la rectificación con níquel y en la elaboración de las aleaciones. Se realizó la fusión en el horno de arco eléctrico y posteriormente se sometió a la aleación un tratamiento térmico de recocido durante 4 horas y un posterior temple en agua a 273 K. Tras el temple se realizó un análisis en DSC. En la figura 3.5 se muestra termograma obtenido.

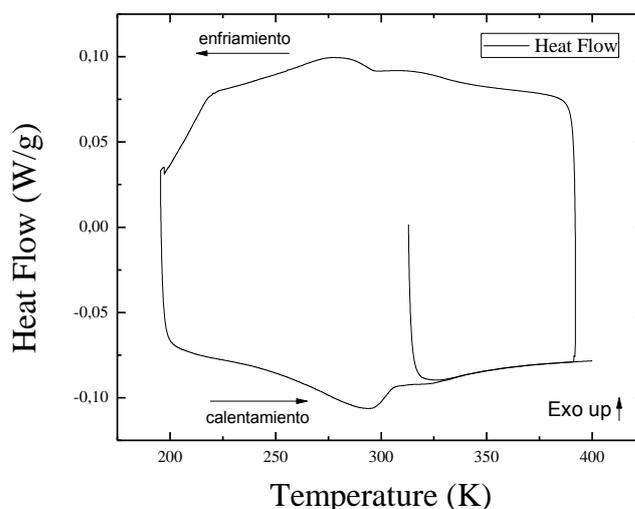


Figura 3.5: Termograma DSC de la aleación LT_{Ti} , recién templada y homogeneizada durante 4 horas a 800°C en el horno vertical.

Observando el termograma, se puede ver que durante el enfriamiento se produce un pico a una temperatura de 278 K, que también se produce durante el calentamiento a una temperatura de 293 K con una cierta histéresis (15 K), por lo que puede estar asociado a la transformación martensítica.

En la figura 3.6 se representan superpuestos los termogramas obtenidos para las muestras LT y LT_{Ti} .

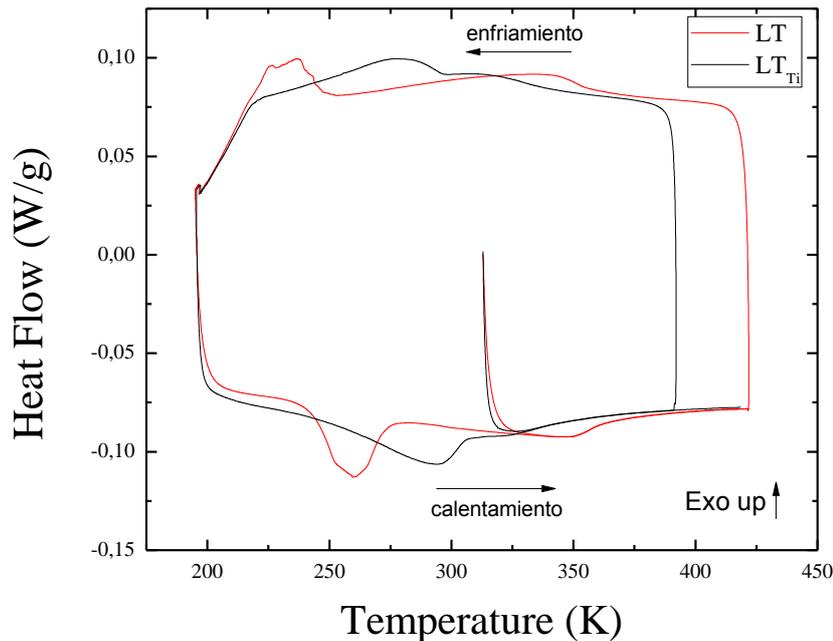


Figura 3.6: Termograma DSC de las aleaciones LT y LT_{Ti} recién templadas, homogeneizadas a 1173 K durante 4 horas en el horno vertical.

Como puede observarse en el termograma de la figura 3.6, la adición de titanio en la aleación LT produce dos efectos sobre la transformación martensítica de la muestra: por un lado, las temperaturas de transformación aumentan unos 30 K, y por otro los picos de transformación se ensanchan, de forma que la transformación martensítica tiene lugar en un rango más amplio de temperaturas. Por otro lado, se puede observar la adición de titanio en la aleación produce un descenso de la temperatura de transición magnética, temperatura de Curie, del orden de 20 K. A modo de resumen, en la figura 3.9 se representa la evolución de las temperaturas de transformación en función de la concentración de Ti

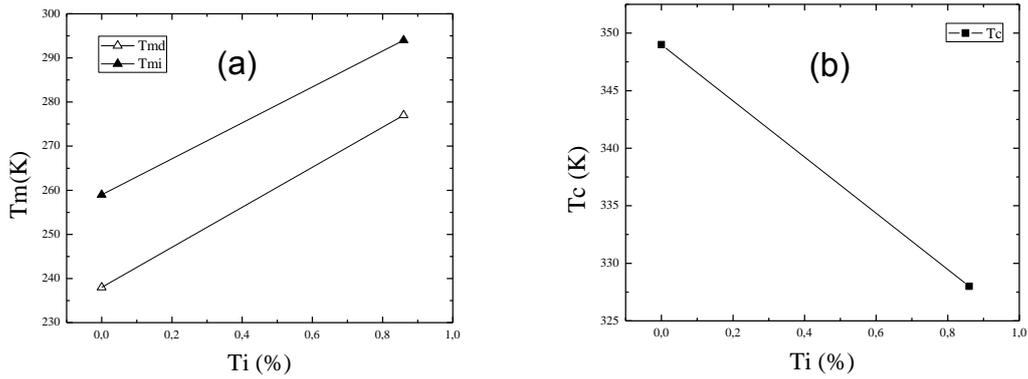


Figura 3.7: (a) Variación de las temperaturas de transformación directa e inversa de la aleación cuaternaria con la adición de Ti. (b) Variación de la temperatura de Curie en la aleación cuaternaria con la adición de Ti.

Se cortó un disco de la aleación LT_{Ti} y se realizó un micro-análisis. En la tabla 3.9 se muestran los resultados del análisis composicional.

ELEMENTO	CONCENTRACIÓN (at%)
Ni	$45,68 \pm 0.02$
Mn	$33,8 \pm 0.1$
In	$14,19 \pm 0.01$
Co	$4,82 \pm 0.01$
Ti	$1,55 \pm 0.01$

Tabla 3.9: Resultados del microanálisis composicional de la aleación LT_{Ti} , realizado con el microscopio electrónico de barrido.

De nuevo, la medida presenta muy poca dispersión, lo que indica que la muestra es altamente homogénea.

- Aleación HT dopada con Ti: HT_{Ti}

El proceso seguido fue similar al seguido en el dopaje de la aleación LT con titanio. Tras varios procesos de fusión, se sometió a la muestra a un tratamiento térmico de homogeneización en el horno vertical a 1073 K y se templó.

Posteriormente se cortó una pequeña porción de la aleación resultante y se analizó en el DSC. El termograma obtenido se muestra en la figura 3.8:

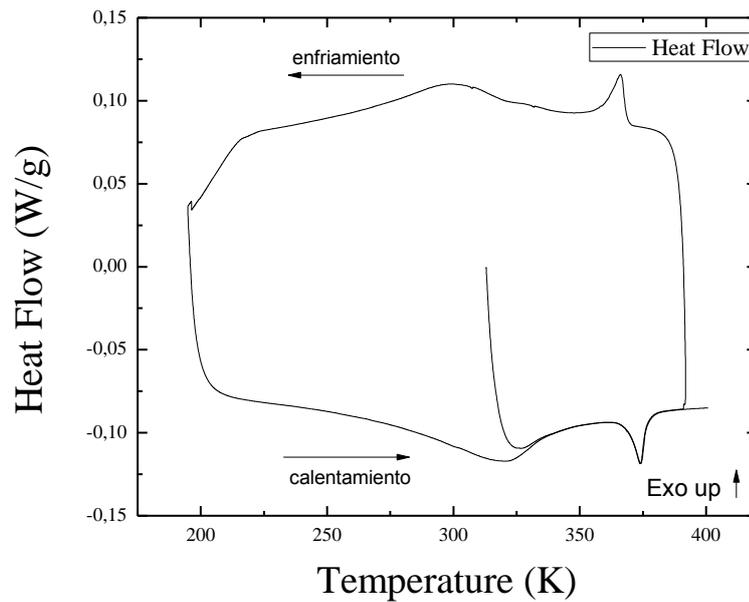


Figura 3.8: Termograma DSC de la aleación HT_{Ti} recién templada, homogeneizada durante 4 horas a $800^{\circ}C$ en el horno vertical.

Observando el termograma obtenido se puede ver que durante el enfriamiento, a una temperatura de 365 K, se produce un pico que podría vincularse a la transformación martensítica, ya que en el calentamiento se observa el mismo pico con una histéresis, a 375 K. En el enfriamiento también se produce un pico a una temperatura de 315 K, que en el calentamiento se produce a unos 325 K, que podría asociarse también a la transformación martensítica, por la presencia de histéresis. El hecho de tener dos posibles picos de transformación martensítica puede deberse a un bajo grado de homogeneidad composicional. Otra posibilidad sería que el pico que se produce durante el enfriamiento a 315K estuviese relacionado con la transición magnética, pero es muy improbable ya que tiene forma de pico en lugar de ser una inflexión y además presenta histéresis respecto a pico que se observa en el calentamiento.

En la figura 3.9 se representan superpuestos los termogramas obtenidos para las muestras HT y HT_{Ti} .

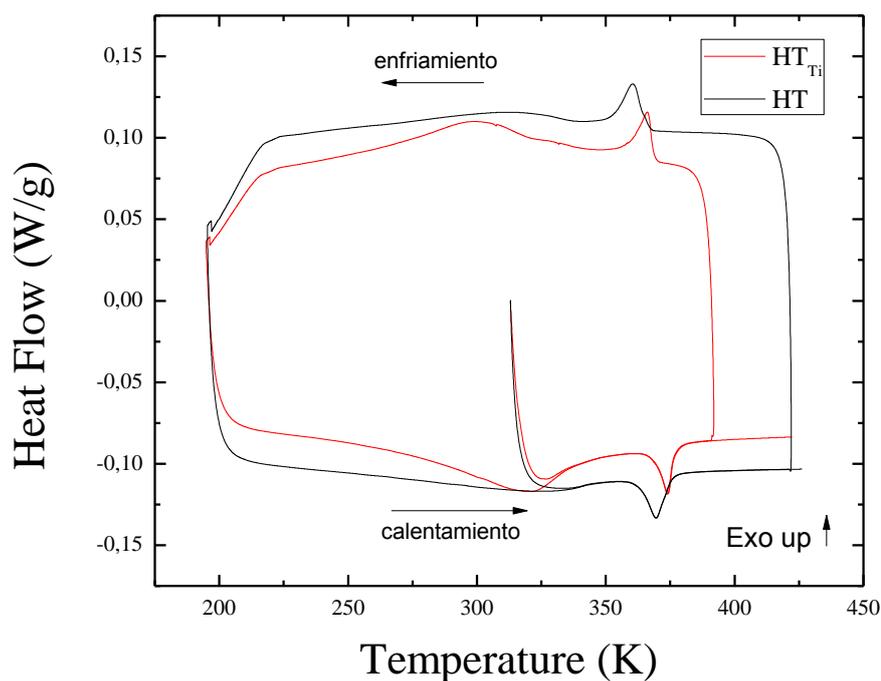


Figura 3.9: Termograma DSC de la aleación HT y HT_{Ti} recién templadas, homogeneizadas a 900°C durante 4 horas en el horno vertical.

Como se puede apreciar en la figura 3.9, la adición de Ti produce dos efectos en la aleación HT: por un lado, las temperaturas de transformación martensítica sufren un aumento de unos 10 K, y por otro lado los picos de transformación se hacen más anchos.

Se cortó un disco de la aleación HT_{Ti} y se realizó un microanálisis composicional. En la tabla 3.10 se muestran los resultados del análisis composicional.

ELEMENTO	CONCENTRACIÓN (at%)
Ni	45,38 ± 0.09
Mn	34,26 ± 0.06
In	14,3 ± 0.05
Co	5,20 ± 0.03
Ti	0,86 ± 0.01

Tabla 3.10: Resultados del microanálisis composicional de la aleación HT_{Ti}, obtenido mediante el microscopio electrónico de barrido.

Se puede ver que el error asociado a la concentración de cada elemento es muy pequeño, lo que indica que la aleación es muy homogénea. Así, cabe suponer que el aumento de la anchura de los picos de transformación martensítica es efecto de la adición de Ti, y no de un bajo grado de homogeneidad.

En la tabla 3.11 se encuentran recogidas los datos de la composición de cada una de las aleaciones elaboradas:

	Ni	Mn	In	Co	Ti	e/a
LT	45.3	35.25	14.82	4.7	-	9.3471
LT_{Ti}	45.68	33.8	14.19	4.82	1.55	9.2745
HT	47.54	33.2	15.06	4.20	-	9.4138
HT_{Ti}	45.38	34.26	14.3	5.2	0.86	9.2976

Tabla 3.11: Datos de composición de las aleaciones LT, LT_{Ti}, HT y HT_{Ti}.

En la tabla 3.12 se recogen los datos de los parámetros principales de la transformación martensítica y transición magnética de las cuatro aleaciones elaboradas, que nos permitirán caracterizar las propiedades termo-magneto-estructurales de las mismas.

Aleación	T_{md} (K)	T_{mi} (K)	T_c (K)	ΔH (J/g)	ΔS (J/Kg K)
LT	245	265	365	1,697	6,2
HT	360	370	330	1.522	5.6
LT_{Ti}	278	293	327	1.548	5.7
HT_{Ti}	365	375	-	-	-

Aleación	Ms	Mf	As	Af	Histéresis
LT	260	230	252	278	20
HT	368	347	358	378	10
LT_{Ti}	297	253	263	307	15
HT_{Ti}	-	-	-	-	10

Tabla 3.12: Parámetros principales de la transformación martensítica y la transición magnética de las aleaciones LT, LT_{Ti}, HT y HT_{Ti}.

3.2. CARACTERIZACIÓN MICRO-ESTRUCTURAL

La presencia de transformación martensítica y la microestructura de las aleaciones elaboradas de ha estudiado mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.

3.2.1. Microscopía óptica

Una vez obtenidas las aleaciones y realizados los micro-análisis se procedió a observar las muestras en el microscopio óptico. Antes de observarlas es necesario realizar un buen pulido de la superficie a observar. El pulido se realizó con lijas Buehler, desde P240 hasta P4000, y posteriormente con paños de pulido que contienen polvos de diamante, desde 6 micras hasta 0.05 micras, en orden decreciente de tamaño de grano.

Por los análisis de calorimetría diferencial de barrido sabemos que la aleación LT se encuentra en fase austenítica a temperatura ambiente (la transformación martensítica se produce por debajo de la misma). Por lo que si pulimos esta aleación, estaremos puliendo en fase austenítica y, a priori, no puliremos ninguna variante de martensita y la transformación será visible al microscopio óptico. Por el contrario, en caso de pulir la aleación HT en fase martensítica estaríamos eliminando con la lija el relieve martensítico y la transformación sería inapreciable. Por esta razón sólo se ha podido observar la transformación martensítica en la aleación LT.

En las imágenes de las figuras 3.10 y 3.11 se muestran las micrografías obtenidas a 300 K, 231 K y 225 K con el microscopio óptico a 50 aumentos. En la micrografía tomada a 300 K puede verse un relieve plano, mientras que en la tomada a 225 K puede verse una estructura de variantes, que indica que se produce transformación martensítica y que, por lo tanto se trata de las fases austenítica y martensítica de la aleación LT, respectivamente. Se puede apreciar cómo áreas de la muestra totalmente lisa van adquiriendo relieve y formando estructuras que indican que se está produciendo el cambio de fase de austenita a martensita (transformación martensítica directa), y cómo al producirse el calentamiento ese relieve vuelve a cambiar, logrando otra estructura final (transformación martensítica inversa).

Transformación martensítica directa:

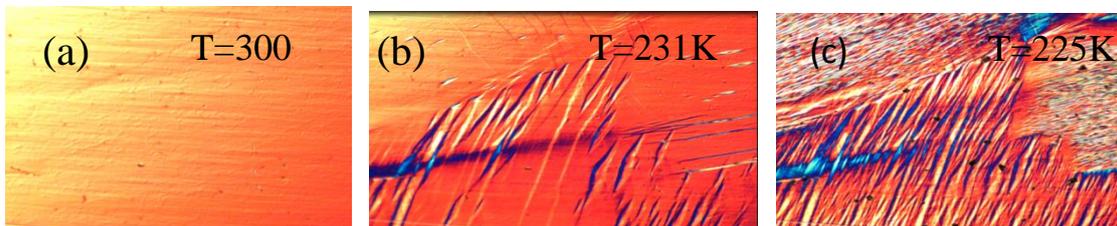


Figura 3.10: Micrografías a distintas temperaturas con la lente de 50 aumentos durante un proceso de enfriamiento del disco de temperatura ambiente hasta 223 K. En la primera (a), la muestra se encuentra en fase austenítica. En la segunda (b), la muestra se encuentra transformando, en coexistencia de fases. En la tercera (c), en fase martensítica.

Observando las micrografías de la figura se ve que al producirse la transformación martensítica directa durante el enfriamiento, van apareciendo las variantes de la martensita, que van formando el característico relieve martensítico. En la imagen de la derecha se ven unos puntos negros. Éstos son agua, congelada durante el proceso de enfriamiento.

Transformación martensítica inversa:

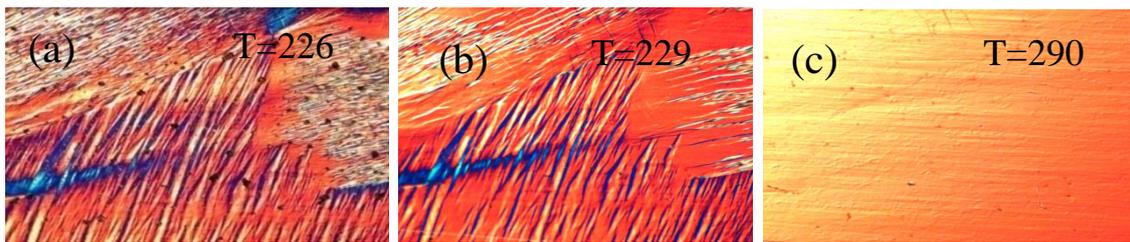


Figura 3.11: Micrografías a distintas temperaturas con la lente de 50 aumentos durante un proceso de calentamiento del disco desde 223 K hasta temperatura ambiente. En la primera (a), la muestra se encuentra en fase martensítica. En la segunda (b), la muestra se encuentra transformando, en coexistencia de fases. En la tercera (c), en fase austenítica.

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

En la figura 3.12 se puede ver distintas micrografías con lentes de distintos aumentos de las variantes martensíticas a diversas temperaturas, tomadas con el microscopio óptico.

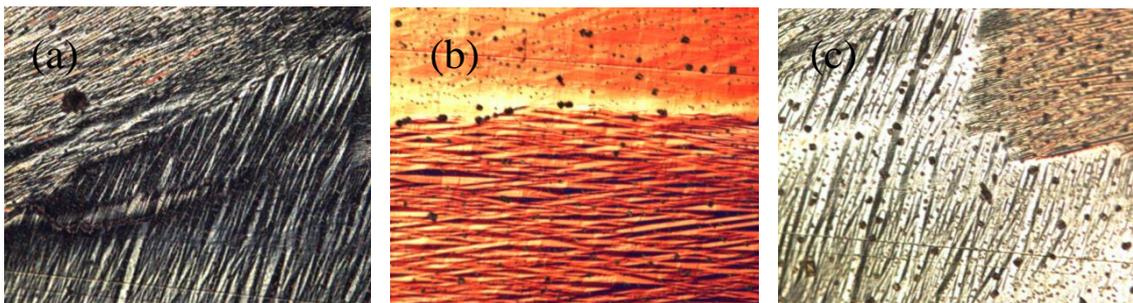


Figura 3.12: Micrografías del relieve martensítico de la aleación, donde se aprecia claramente la estructura de variantes de la fase martensítica.

Se puede apreciar la estructura de variantes típica de la fase martensítica de estas aleaciones y las diferentes orientaciones de estas variantes en función del grano en el que se encuentren. La figura 3.12 (b) es una micrografía tomada en el intervalo de temperaturas en el que ocurre la transformación martensítica directa, y nos permite ver dos zonas claramente diferenciadas: la zona superior, en fase austenítica, y la zona inferior, en fase martensítica (avance de la interfase).

Por último se realizó un estudio de la influencia de la adición de titanio en el tamaño de grano de las aleaciones. Para ello, se tomaron micrografías de las superficies de las aleaciones LT y HT, con y sin titanio. Para una mejor apreciación de los granos, se atacó químicamente la superficies de las aleaciones con sulfato de azufre. Para realizar la estimación del tamaño de grano se tomó una micrografía de una división de un milímetro en una regla con la lente de 50 aumentos, y se tomó esa medida como patrón.

- Estimación del tamaño de grano de las aleaciones LT y LT_{Ti}:

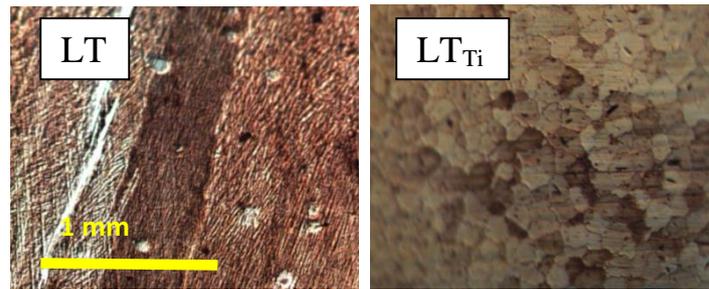


Figura 3.13: Micrografía comparativa de una junta de grano de la aleación LT con la medida de 1 milímetro de longitud, para estimar el tamaño de grano, realizada con la lente de 50 aumentos en el microscopio óptico.

Tomando como patrón la micrografía de una división de 1 mm de una regla con la lente de 50 aumentos, se realizó una estimación del tamaño de grano mediante comparación de medidas. En la aleación LT los granos son columnares, y se estimó que el tamaño de grano promedio era de 1 mm.

La aleación LT experimentó un gran cambio en la morfología y tamaño de sus granos tras la adición de titanio. Los granos pasaron de ser columnares a ser equiaxiales. Se estimó que su tamaño de grano promedio era de 40 μm .

Con la adición de titanio se han producido dos efectos en la aleación: un cambio de morfología, pasando de una estructura cristalográfica de granos columnares a una de granos equiaxiales, y una fuerte reducción del tamaño de grano, del orden del 90%.

También se realizó una estimación del tamaño de grano a partir de las micrografías obtenidas del microscopio electrónico de barrido.

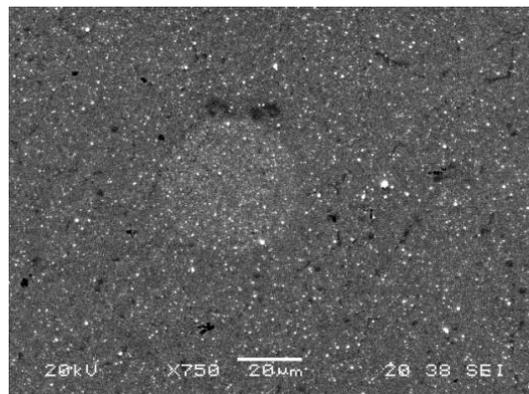


Figura 3.14: Micrografía tomada con el microscopio electrónico de barrido de la superficie de la aleación LT_{Ti} donde se observa un poro dejado por un grano arrancado durante el pulido de la muestra.

A partir de esta imagen, teniendo en cuenta la escala de 20 μm que nos ofrece el MEB, se puede deducir que el tamaño de grano de la muestra es de unos 40 μm . Por lo tanto, las micrografías tomadas con el MEB reafirman la estimación del tamaño de grano de la aleación LT_{Ti} realizada a partir de micrografías del microscopio óptico.

-Estimación del tamaño de grano de la aleación HT y HT_{Ti}:

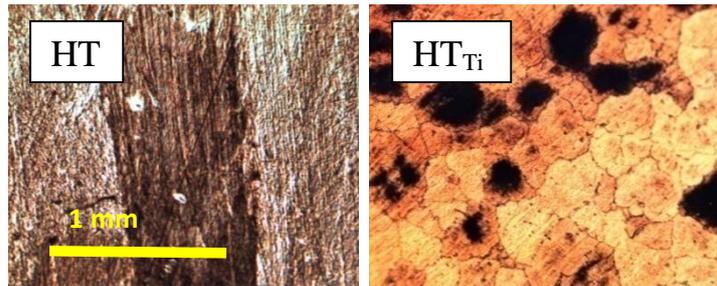


Figura 3.15: Micrografía comparativa de una junta de grano de la aleación B con la medida de 1 milímetro de longitud, para estimar el tamaño de grano, tomada con la lente de 50 aumentos en el microscopio óptico.

En la aleación HT también se ha estimado el tamaño de grano. Los granos son también columnares, muy similares a los de la aleación LT. Se estimó que el tamaño de grano promedio era de 1 mm.

Del análisis del tamaño de grano de la aleación HT_{Ti} también se puede deducir que experimentó un gran cambio en la morfología y tamaño de sus granos tras la adición de titanio. Al igual que en la aleación LT los granos pasaron de ser columnares a ser equiaxiales, con un tamaño de 30 μm .

De nuevo con la adición de titanio se han producido dos efectos en la aleación: un cambio de morfología, pasando de una estructura cristalográfica de granos columnares a una de granos equiaxiales, y una fuerte reducción del tamaño de grano, del orden del 95%.

Para corroborar la validez del tamaño de grano estimado, se realizaron micrografías con el MEB de la superficie de la aleación HT_{Ti}.

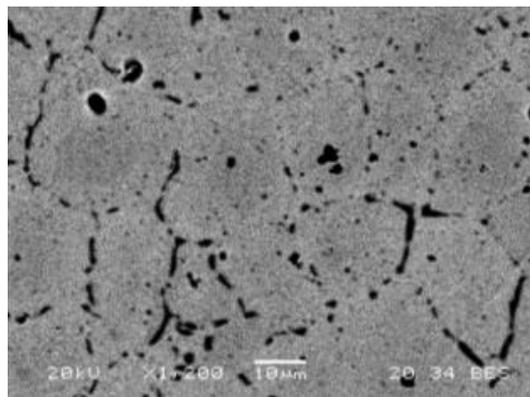


Figura 3.16: Micrografía tomada con el microscopio electrónico de barrido de la superficie de la aleación HT_{Ti}, donde se observan las juntas de grano de la muestra.

A partir de esta imagen, teniendo en cuenta la escala de 10 μm que nos ofrece el MEB, se puede deducir que el tamaño de grano de la muestra es de unos 30 μm . Por lo tanto, en este caso las micrografías tomadas con el MEB también confirman la estimación del tamaño de grano de la aleación LT_{Ti} realizada a partir de micrografías del microscopio óptico.

En la siguiente tabla se muestran los tamaños de grano de las distintas aleaciones.

Aleación	Tamaño de grano (mm)	Desviación estándar
LT	1	0,05
LT _{Ti}	0,04	0,005
HT	1	0,05
HT _{Ti}	0,03	0,005

Tabla 3.13: Tamaño de grano de las aleaciones LT, LT_{Ti}, HT y HT_{Ti}.

En la figura 3.17 se muestra la gráfica con la evolución del tamaño de grano en las muestras LT y HT.

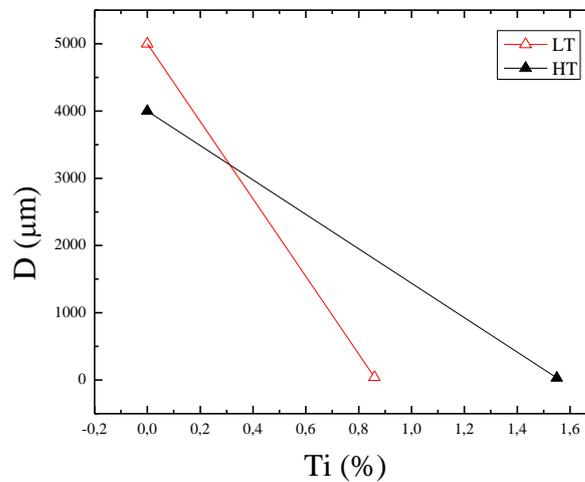
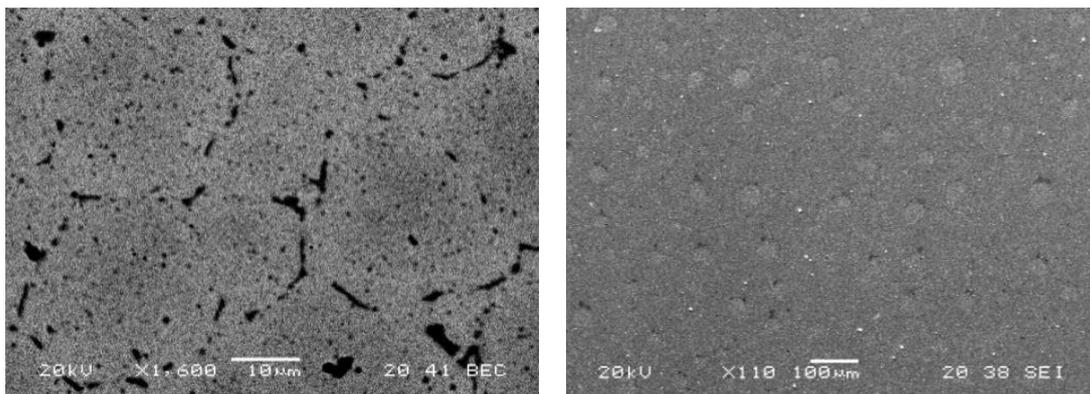


Figura 3.17: Tamaño de grano de las aleaciones medido con el microscopio óptico, tras ser atacadas químicamente.

3.2.2. Microscopía electrónica de barrido

En la figura 3.18 se muestran imágenes de la aleación LT_{Ti} que se tomaron con el microscopio electrónico de barrido. En ellas se pueden apreciar las juntas de grano, además de los poros resultantes del lijado de la superficie de la muestra. Los poros que se aprecian en las tres últimas fotos son huecos que han dejado los granos arrancados durante el lijado.



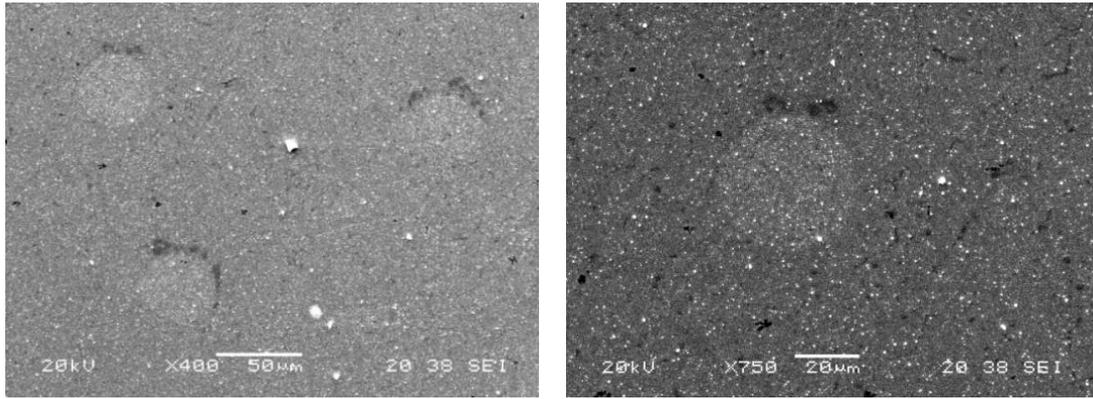


Figura 3.18: Micrografías de la superficie de la aleación LT_{Ti} obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido.

En la figura 3.19 se muestran imágenes de la aleación HT_{Ti} que se tomaron con el microscopio electrónico de barrido. En ellas se pueden apreciar perfectamente las juntas de grano.

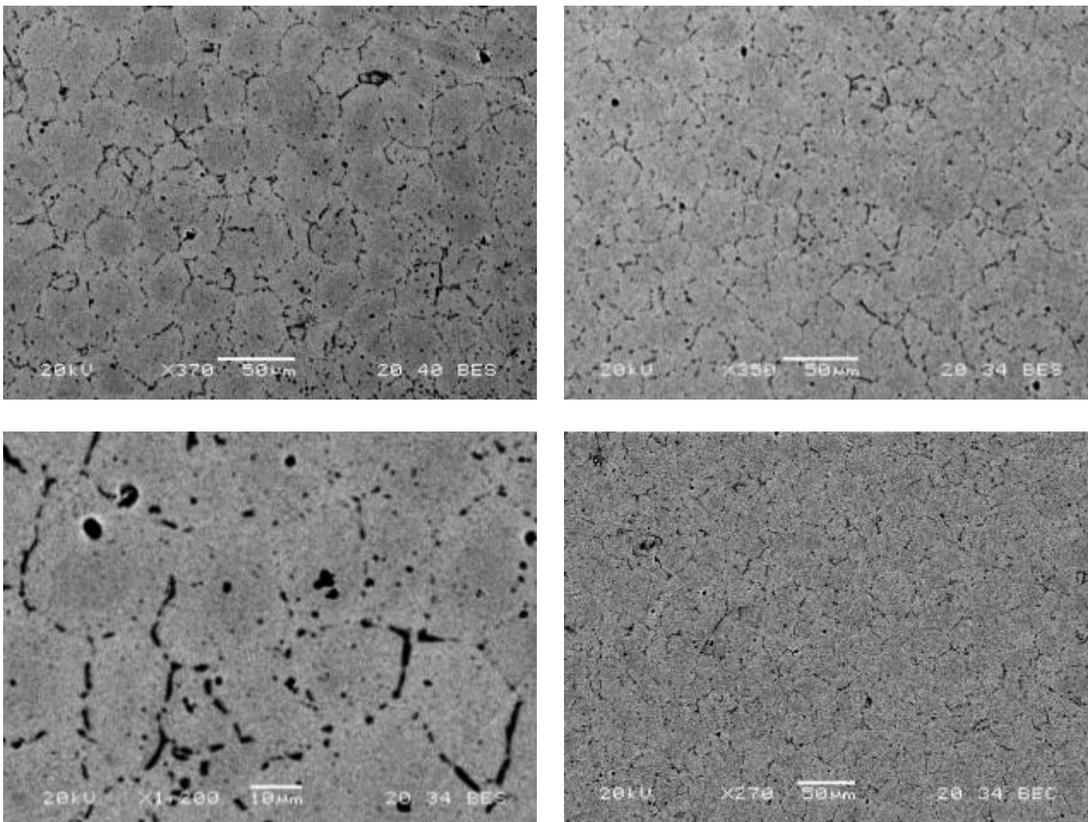


Figura 3.19: Micrografías de la superficie de la aleación HT_{Ti} obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido.

3.2.3. Difracción de rayos X

La estructura cristalográfica se ha analizado a partir de medidas de difracción de rayos X de la aleación LT, con y sin titanio, para ver la influencia de la adición de Ti en las

mismas. La aleación analizada ha sido la LT y no la HT debido a que se encuentra en fase austenítica a temperatura ambiente, y los análisis resultantes tienen menos picos de difracción que en las muestras que se encuentran en fase martensítica, lo que hace que el análisis de difracción sea más sencillo. Las muestras analizadas en el difractómetro se encontraban templadas, y fueron molidas con un mortero de ágata. Posteriormente fueron recocidas durante una hora a 773 K en el horno vertical y enfriadas lentamente al aire, para liberar las tensiones generadas durante la molienda mecánica.

Con esta técnica obtenemos información sobre la estructura de la aleación, el parámetro de red y la existencia de precipitados.

- LT:

La figura 3.20 muestra los difractogramas obtenidos a temperatura ambiente en la aleación LT, con y sin Ti. En la gráfica se representa la intensidad del haz difractado frente al ángulo 2θ .

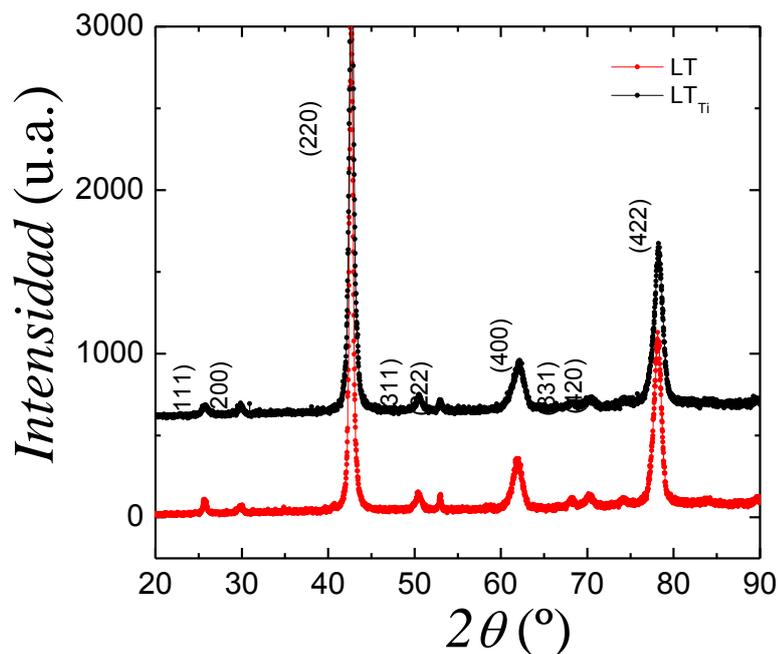


Figura 3.20: Difractograma de muestras NiMnInCo (LT) y NiMnInCo-Ti (LT_{Ti}), donde se representa la intensidad de luz reflejada en función de ángulo de refracción 2θ .

Se puede observar cómo todas las reflexiones de las distintas muestras coinciden en los mismos ángulos, lo que indica que la adición de titanio a la aleación no afecta a la estructura cristalográfica de la aleación, que permanece inalterada y sigue siendo cúbica L₂₁. En cuanto al efecto del titanio sobre los parámetros de red, destacar que la aleación NiMnInCo tiene un parámetro de red $a=5.9867\text{Å}$, mientras que la aleación NiMnInCo-Ti tiene $a=5.9810\text{Å}$, por lo que se deduce que la adición de Ti contrae ligeramente la celda

unidad. En un principio, dado que el radio atómico del Ti es mayor que el radio promedio de los elementos de la aleación cuaternaria [Radios atómicos (pm) → Ni:125, Co:125, Mn:137, In:167, Ti:147], cabría esperar que el parámetro de red aumentase. Atendiendo a los radios atómicos, cabe suponer que el Ti se ha colocado en las posiciones del In, aunque sería necesario realizar un ajuste del perfil de intensidades (método Rietveld, por ejemplo) para confirmarlo.

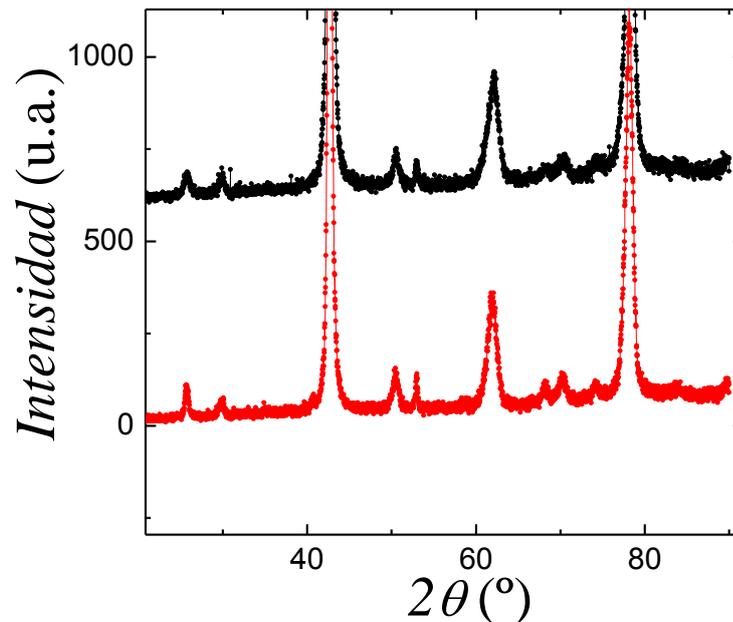


Figura 3.21: Detalle del Difractograma de muestras NiMnInCo y NiMnInCo-Ti, donde se representa la intensidad de luz reflejada en función de ángulo de refracción 2θ .

Por otro lado, tal y como se puede comprobar en la figura 3.21, donde se muestra un detalle del difractograma de la figura 3.20, no aparecen reflexiones extra en el difractograma, lo que nos confirma que la cantidad de precipitados es muy pequeña, irrelevante.

3.3. ANÁLISIS DE PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Las propiedades magnéticas de las aleaciones se han caracterizado mediante medidas de magnetometría en el SQUID. Se han llevado a cabo medidas de la imanación del material a bajo campo (100 Oe) en función de la temperatura $M(T)$ para determinar los valores de la temperatura de Curie. También se han realizado medidas a alto campo (6 T) para obtener los valores de la imanación de saturación. Por último, se ha realizado una medida de la imanación en función de la temperatura para diferentes campos magnéticos aplicados ($M(T)$), para determinar el efecto magneto-calórico de la aleación LT, con y sin titanio, para analizar el efecto del titanio en este fenómeno. Si el efecto no

es inhibidor del MCE y las propiedades mecánicas se mejoran mucho podría ser muy interesante por su aplicabilidad industrial.

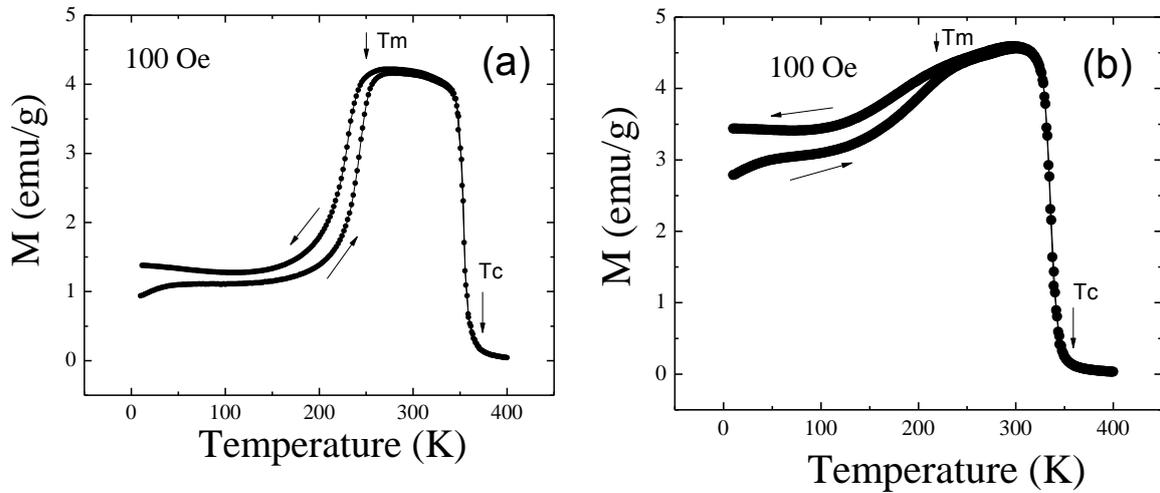


Figura 3.22: Variación de la imanación con la temperatura ante la aplicación de un campo magnético bajo de 100 Oe en las aleaciones LT (a) y LT_{Ti} (b).

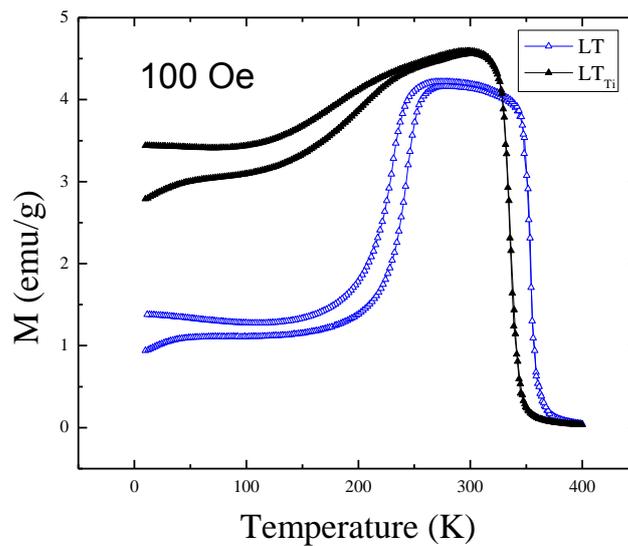


Figura 3.23: Gráfica comparativa en la que se representa la variación de la imanación con la temperatura a bajo campo magnético de las aleaciones LT y LT_{Ti} .

En la figura 3.22 se representa la variación de la imanación de las muestras LT y LT_{Ti} con la temperatura, realizada a bajo campo magnético, en nuestro caso 100 Oe. En la aleación LT, enfriando desde 400 K la aleación es paramagnética, siendo el valor de imanación de la muestra nulo. Conforme desciende la temperatura se produce un aumento brusco de la imanación asociado al ordenamiento magnético que tiene lugar a la temperatura de Curie, por debajo de la cual la muestra es ferromagnética ($T_c=353$ K). Seguimos enfriando y se produce un descenso brusco de la imanación debido a la transformación martensítica a una fase con menor momento magnético que experimenta

la muestra. Durante el calentamiento la fase martensítica se transforma en fase austenítica, observándose una histéresis, puesto que se trata de una transformación de primer orden. En la aleación LT_{Ti} se observa un ciclo similar a la aleación LT , con la salvedad de que en la transformación martensítica el descenso de imanación es menor y menos definido. Esto significa que la martensita es más ferromagnética en la aleación LT_{Ti} que en la aleación LT (figura comparativa). Además, la transformación es menos definida, algo que también se ha observado en DSC. Por otro lado, el valor de la temperatura de Curie en esta aleación es menor, $T_c=335$ K. De esta forma corroboramos las observaciones realizadas en las medidas de calorimetría de la temperatura de Curie de las aleaciones LT y LT_{Ti} , confirmando que la adición de Ti en la aleación $Ni-Mn-In-Co$ produce un descenso del valor de la temperatura de transición magnética.

En la figura 3.23 se muestran de forma conjunta la evolución de la imanación con la temperatura a bajo campo magnético de las aleaciones LT y LT_{Ti} . El comportamiento es similar en las dos muestras. Como hemos comentado anteriormente, la aleación dopada con titanio exhibe un mayor ferromagnetismo en la fase martensítica, y una transformación de fase mucho menos definida, que abarca un mayor rango de temperaturas.

En la figura 3.24 se representa una gráfica con la evolución de la temperatura de Curie en función de la concentración de titanio en la aleación cuaternaria $Ni-Mn-In-Co$. Se ve que la adición de un 0.86% (at) produce un descenso del valor de la temperatura de Curie de 22 K.

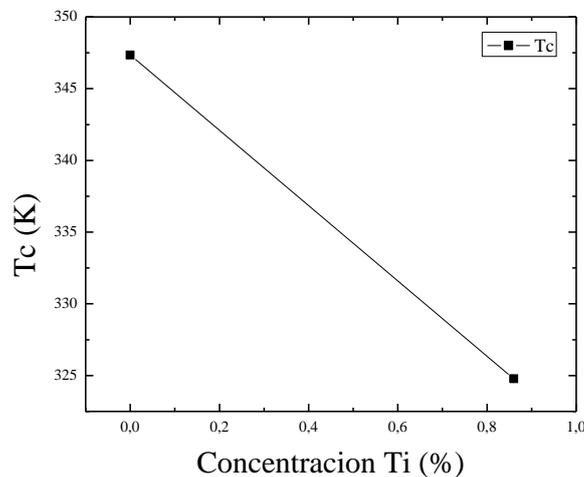


Figura 3.24: Evolución de la temperatura de Curie en función de la concentración de titanio.

Puede verse una comparativa de las gráficas obtenidas en DSC y las obtenidas en el SQUID en la figura 3.25. Se puede observar, tal y como se había supuesto, que la inflexión en la línea de base que se observa en torno a 375 K en los termogramas del DSC corresponden a la transición magnética para-ferro de la temperatura de Curie. También se puede comprobar cómo los picos de transformación de la gráfica DSC

coinciden con las transformaciones evidenciadas por las medidas magnéticas del SQUID.

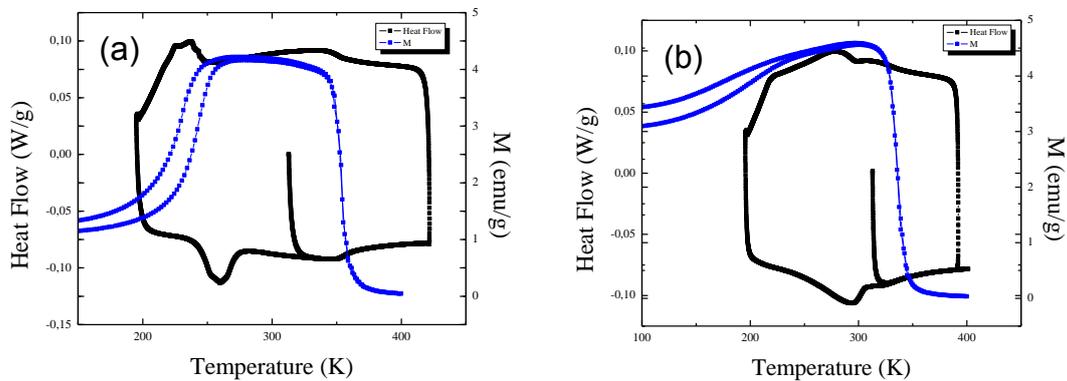


Figura 3.25: Gráfica comparativa en la que se superponen el termograma DSC de las aleaciones LT (a) y LT_{Ti} (b) y la variación de la imanación con la temperatura obtenida del SQUID.

Por otro lado, se han llevado a cabo también medidas de la imanación de la muestra en función de la temperatura aplicando un campo magnético alto, de 6 T. En la figura 3.26 se muestran los resultados obtenidos para las aleaciones LT y LT_{Ti}. Estas medidas han sido realizadas en calentamiento y enfriamiento. Se observa cómo al aumentar la temperatura se produce un aumento brusco de la imanación, al producirse la transformación martensítica en la muestra. Posteriormente, al seguir aumentando la temperatura la imanación va disminuyendo, al producirse la transición magnética y hacerse la aleación paramagnética. Bajo un campo de 6T se alcanza el estado de saturación magnética en la muestra, por lo que el valor bajo ese campo será la imanación de saturación (M_s) de la aleación a la temperatura de medida.

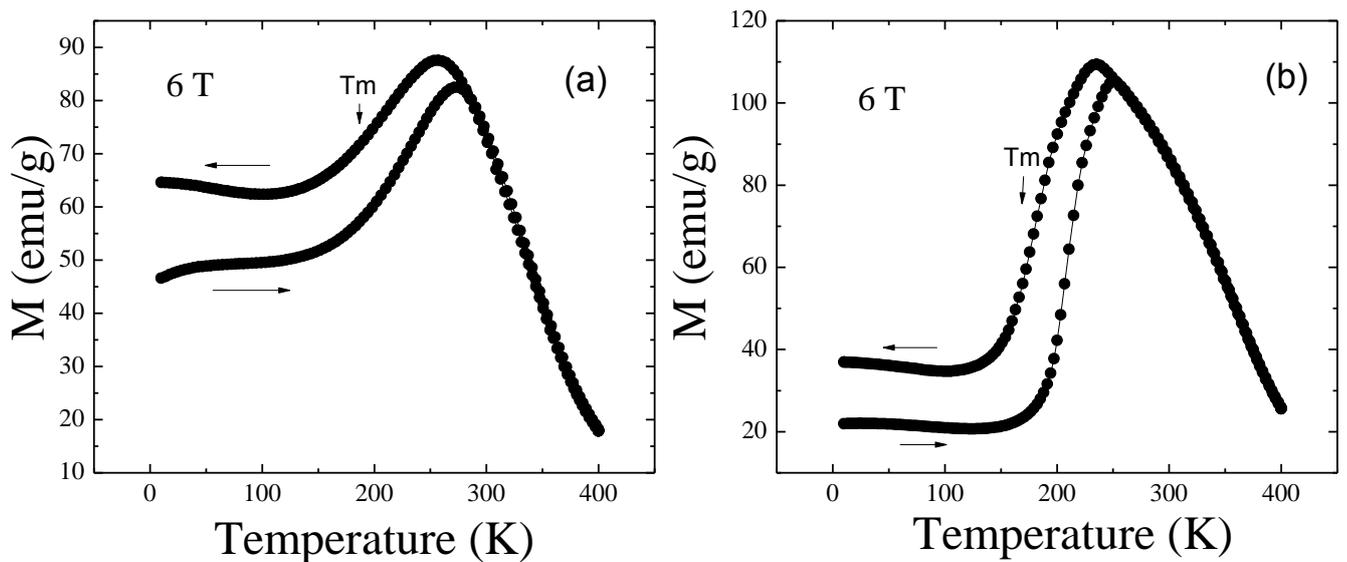


Figura 3.26: Variación de la imanación con la temperatura ante la aplicación de un campo magnético alto de 6T en las aleaciones LT_{Ti} (a) y LT (b).

En la figura 3.27 se representa una comparativa de las medidas realizadas para las dos aleaciones, LT y LT_{Ti} . La aleación LT tiene una imanación de saturación mayor que la LT_{Ti} , por lo que se deduce que la adición de titanio produce una reducción de M_s . Además, tal y como se ha deducido de la medida a 100 Oe, se corrobora que la fase martensítica de la aleación LT_{Ti} tiene mayor momento magnético que la de la aleación LT, siendo este un efecto de la adición de Ti en el sistema Ni-Mn-In-Co.

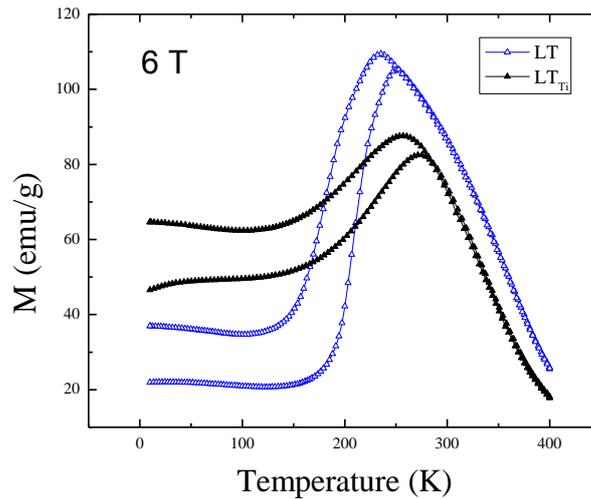


Figura 3.27: Gráfica comparativa en la que se representa la variación de la imanación con la temperatura a alto campo magnético de las aleaciones LT y LT_{Ti} .

En la figura 3.27 podemos ver que a temperaturas superiores a 180 K, la imanación de saturación de la aleación LT desciende al añadir Ti. Sin embargo, a temperaturas inferiores a 180 K la imanación de saturación de la aleación LT_{Ti} es mayor que la de la aleación libre de titanio. La imanación de saturación se ha estimado a partir de la figura 3.27. En la figura 3.28 y 3.29 se muestran los valores obtenidos a 10 K y a 250 K, respectivamente.

Ti (%)	M_{sat} (emu/g)
0	21.9
0,86	46.4

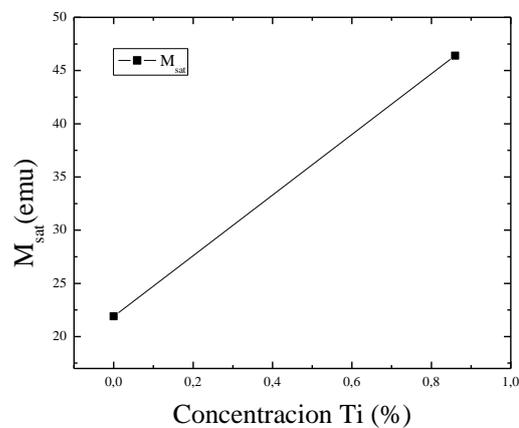


Figura 3.28: Evolución de la imanación de saturación en función de la concentración de titanio a 10 K.

Ti (%)	M _{sat} (emu/g)
0	104.9
0,86	77.5

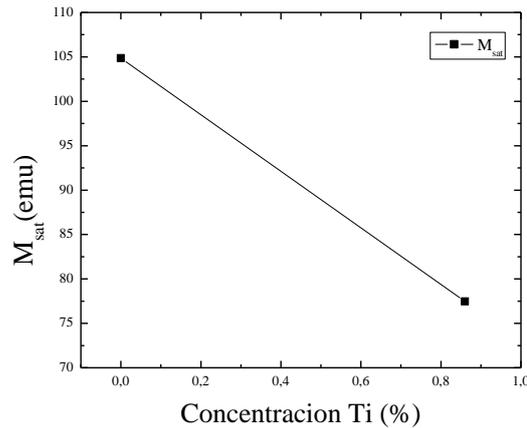


Figura 3.29: Evolución de la imanación de saturación en función de la concentración de titanio a 250 K.

En resumen, respecto al efecto de la adición de titanio en las propiedades magnéticas de las aleaciones del sistema Ni-Mn-In-Co, la temperatura de Curie y la imanación de saturación disminuyen al añadir titanio. Asimismo, M_{sat} es mayor al añadir Ti a temperaturas inferiores a 180 K, lo que provoca una disminución en el cambio de imanación durante la transformación. En principio estos efectos no serían favorables de cara a una posible aplicación práctica, ya que la aleación se haría paramagnética a una temperatura menor, por lo que el rango de temperaturas al que podrían funcionar los dispositivos basados en estas aleaciones sería más corto.

3.3.1. Efecto magnetocalórico

Con el objetivo de comparar el efecto de la adición de titanio en el efecto magnetocalórico de las aleaciones Ni-Mn-In-Co, se han realizado medidas en el magnetómetro SQUID de la dependencia de la imanación en función de la temperatura bajo campos magnéticos de distinta intensidad, en las aleaciones LT y LT_{Ti}.

La figura 3.29 muestra los resultados obtenidos del análisis de las curvas $M(T)$ para campos desde 100 Oe hasta 60 kOe (6 T) de la aleación LT.

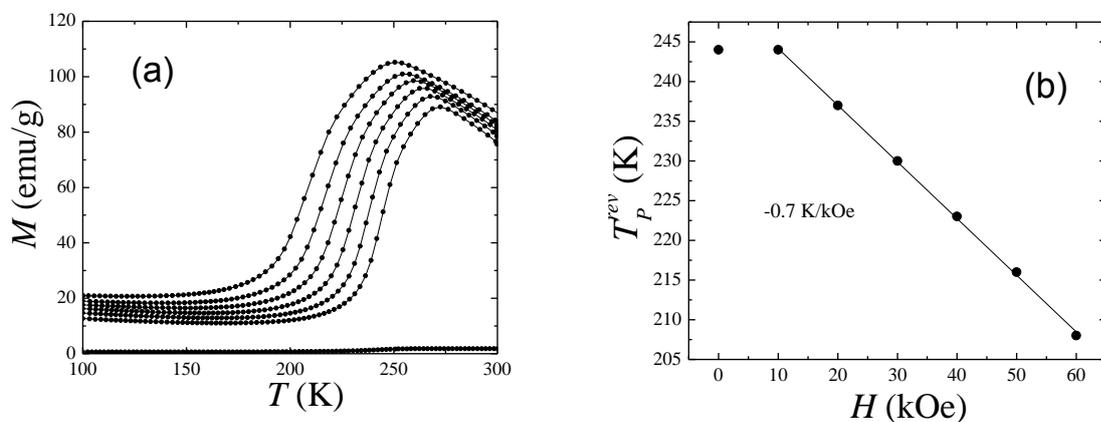


Figura 3.29: (a) Variación de la imanación con la temperatura (curvas de enfriamiento) bajo diferentes campos magnéticos de la aleación LT. (b) Variación de la temperatura de transformación martensítica de la aleación LT en función del campo magnético aplicado.

La figura 3.29(a) muestra las curvas de enfriamiento de $M(T)$ para varios campos magnéticos aplicados sobre la muestra LT. Como era de esperar, la caída de la imanación se produce a menores temperaturas cuanto mayor es el campo magnético aplicado.

Tal y como se ha comentado en la sección 1.4.2, la aplicación de un campo magnético sobre una aleación metamagnética provoca una disminución de T_M de acuerdo con la expresión ($\frac{dT_M}{dH} = -\mu_0 \frac{\Delta M}{\Delta S}$). Gracias a ello es posible desplazar la temperatura de transformación de fase y, al tener una diferencia de temperaturas grande, es posible inducir totalmente la transformación de fase mediante la aplicación de campo magnético. Mediante la inducción de la transformación se puede obtener un gran cambio de entropía, y así producir el efecto magneto-calórico inverso, obteniendo como resultado un enfriamiento neto de la aleación.

El desplazamiento de las temperaturas de transformación martensítica se representa en la figura 3.29(b), en función del campo magnético aplicado. Se puede ver cómo la temperatura de transformación martensítica decrece al aumentar la intensidad del campo magnético, con pendiente $dT_M/dH = -0.7 \text{ K/kOe}$.

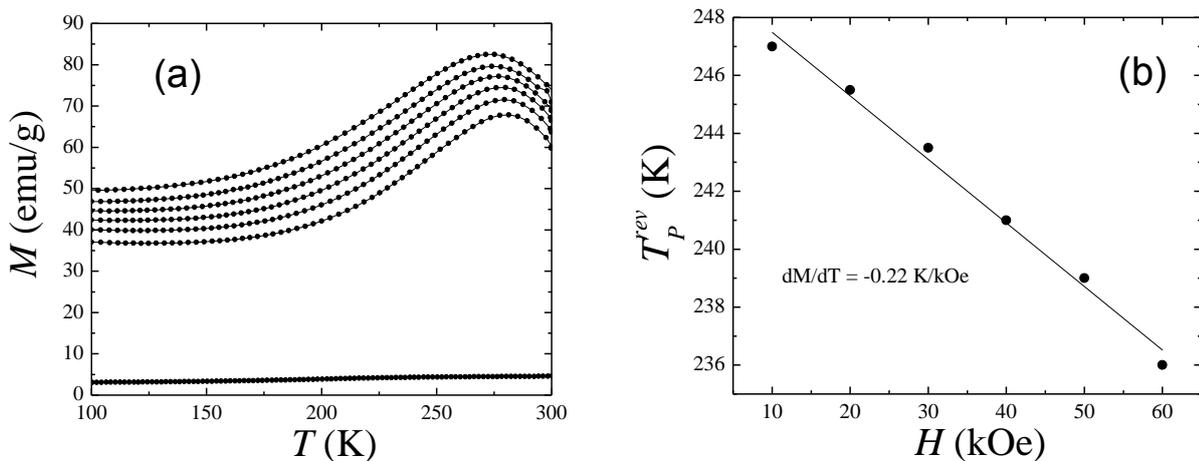


Figura 3.30: (a) Variación de la imanación con la temperatura (curvas de enfriamiento) bajo diferentes campos magnéticos de la aleación LT_{Ti} . (b) Variación de la temperatura de transformación martensítica de la aleación LT_{Ti} en función del campo magnético aplicado.

La figura 3.30(a) muestra las curvas de enfriamiento de $M(T)$ para varios campos magnéticos aplicados sobre la aleación LT_{Ti} . En este caso también la caída de la imanación se produce a menores temperaturas cuanto mayor es el campo magnético aplicado.

El desplazamiento de las temperaturas de transformación martensítica se representa en la figura 3.30(b), en función del campo magnético aplicado. Se puede ver cómo la temperatura de transformación martensítica decrece al aumentar la intensidad del campo magnético, con pendiente $dT_M/dH = -0.22 \text{ K/kOe}$.

Comparando las medidas de ambas aleaciones, se puede ver que el desplazamiento de temperatura de transformación martensítica conseguido mediante la aplicación de campo magnético es algo más de tres veces mayor en la aleación LT que en la aleación LT_{Ti} . Por lo tanto, en la aleación LT_{Ti} es mucho más difícil inducir la transformación martensítica mediante la aplicación de campo magnético, por lo que cabe suponer que el efecto magneto-calórico alcanzable será menor.

Se ha estudiado el efecto magneto-calórico de las aleaciones LT y LT_{Ti} . El MCE se evalúa como la variación de temperatura producida en una muestra cuando se le aplica o se le retira un campo magnético, bajo condiciones adiabáticas, o de forma equivalente como el cambio de entropía si esta operación se realiza bajo condiciones isotermas. Como se ha visto en el apartado 2.2.2.2, el cambio isotermo de entropía se puede medir de forma indirecta integrando numéricamente $\delta M/\delta T$ de una serie de imanación frente a temperatura a diferentes valores de campo magnético aplicado, siguiendo la expresión $(\Delta S_m = S(T, H) - S(T, 0) = \int_0^H (\frac{\delta M}{\delta T}) dH)$.

ΔS_m se ha calculado de las curvas de imanación bajo diferentes campos magnéticos aplicados, desde 10 kOe hasta 60 kOe (6 T), siendo los mayores valores de ΔS_m los obtenidos en el mayor campo magnético aplicado.

En la figura 3.31 se representa la variación de entropía magnética en la transformación martensítica bajo la aplicación de un campo magnético de 6 T (60 kOe), de las aleaciones LT y LT_{Ti} .

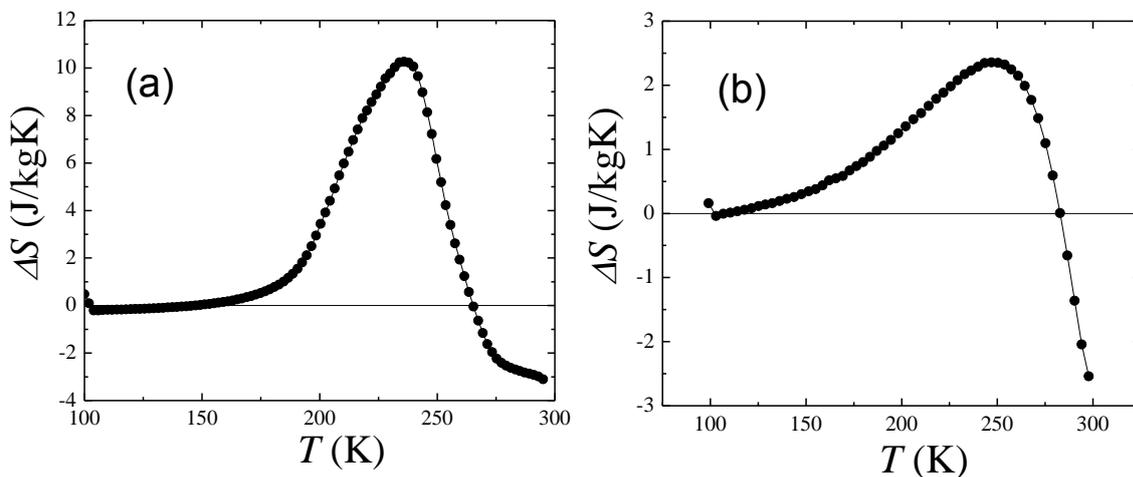


Figura 3.31: (a) Variación de entropía inducida magnéticamente en la transformación martensítica bajo la aplicación de un campo magnético de 60 kOe en la aleación LT(a) y en la aleación LT_{Ti} (b), en función de la temperatura.

La dependencia de ΔS_m con la temperatura es similar en ambos casos: se aprecia un pico positivo (MCE inverso) asociado a la transformación martensítica. En el rango de temperaturas en el que se han realizado las medidas no se aprecia, pero por encima de 260 K se produciría un pico negativo (MCE directo), asociado al valor negativo de $\delta M/\delta T$ a la temperatura de Curie (T_c).

Nótese que el efecto magneto-caórico máximo alcanzado se da en la aleación LT ($\Delta S_m=10,4 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$), algo más del cuádruple de la aleación dopada con Ti, LT_{Ti} ($\Delta S_m=2,4 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$). Sin embargo, el pico positivo asociado al MCE inverso es más ancho en la aleación LT_{Ti} que en la aleación LT, lo que indica que, pese a que el cambio de entropía inducible es menor, éste se puede producir en un intervalo de temperaturas mayor, lo que amplía el rango de aplicación de dispositivos basados en el MCE de estas aleaciones.

En la figura 3.32 se representa la evolución del cambio de entropía máximo alcanzable en función de la concentración de titanio en la aleación cuaternaria.

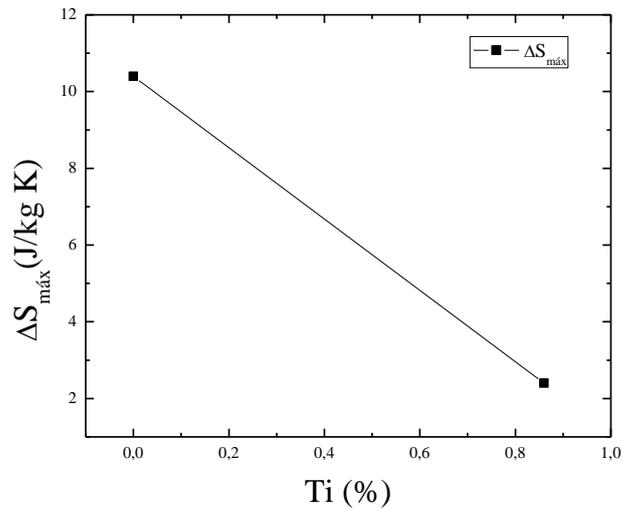


Figura 3.32: Evolución del cambio de entropía máximo alcanzable en función de la concentración de titanio en la aleación LT.

En vista de los resultados, se deduce que la adición de Ti a una aleación NiMnInCo produce una gran disminución del cambio de entropía alcanzable mediante la aplicación de un campo magnético, a la vez que aumenta el rango de temperatura en el que es posible la inducción de la transformación martensítica mediante campo magnético y por tanto la aplicación del MCE. Por tanto, a la hora de elegir una aleación NiMnInCo-Ti para aplicaciones en que se requiera su efecto magneto-calórico habrá que llegar a soluciones de compromiso entre su cambio de entropía alcanzable mediante la aplicación de campo magnético y el rango de temperaturas del MCE.

3.4. ANÁLISIS DE PROPIEDADES MECÁNICAS

En este apartado se ha estudiado la influencia de la adición de Ti en la microdureza de la aleación cuaternaria LT. Además, se ha analizado la microdureza en la aleación Ni-Mn-In-Co en fase martensítica (muestra HT) y en fase austenítica (muestra LT), con objeto de detectar diferencias en las propiedades mecánicas de ambas fases.

Para poder caracterizar la influencia de la adición de Ti en la microdureza de aleación Ni-Mn-In-Co, y la diferencia de microdureza en función de la fase (martensita o austenita), se han realizado mediciones de las aleaciones LT, LT_{Ti} y HT_{Ti}. Como las propiedades mecánicas del material pueden variar en función de la zona donde se realice la penetración (pueden existir defectos microestructurales concretos en determinadas zonas), se han realizado penetraciones en 6 zonas diferentes de cada muestra y se obtendrá la dureza como un valor medio. En la tabla 3.14 se muestran las medidas obtenidas en el análisis.

Microdureza (HV)	LT	LT_{Ti}	HT_{Ti}
Zona 1	327,8	384	297,8
Zona 2	328,2	336	299,9
Zona 3	320	353	318
Zona 4	326	367,5	309,2
Zona 5	335,9	339,5	305,9
Media	327±5	350±20	306±8

Tabla 3.14: Medidas de microdureza realizadas en las aleaciones LT, LT_{Ti} y HT_{Ti}.

En la figura 3.33 se representan gráficamente las medidas de microdureza realizadas en 5 zonas diferentes de cada una de las aleaciones LT, LT_{Ti} y HT_{Ti}.

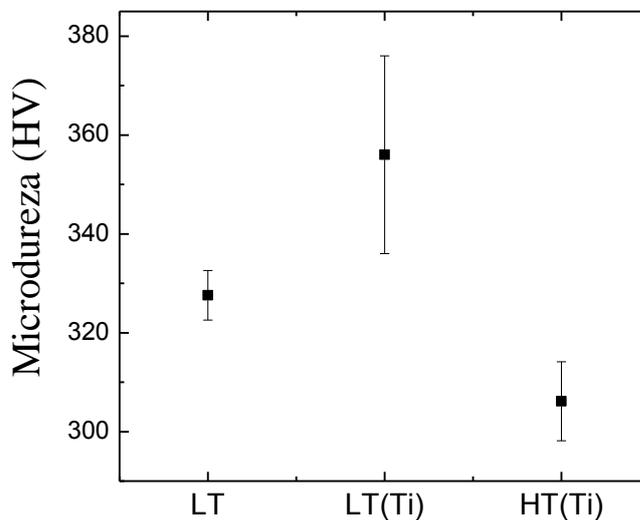


Figura 3.33: Microdureza media de las aleaciones LT, LT_{Ti} y HT_{Ti}.

Observando la tabla de resultados y la gráfica de la figura 3.33, puede verse que la adición de titanio en la aleación LT produce un aumento en la dureza de unos 30 HV de media en la fase austenítica, como era de esperar por el efecto afinador de grano del titanio, debido a la reducción en la movilidad de las dislocaciones. Por tanto, se

confirma que la adición de titanio sobre la aleación Ni-Mn-In-Co tiene un efecto de mejora de las propiedades mecánicas, a través del aumento de la dureza de la aleación.

Además, comparando los resultados de microdureza de las aleaciones LT_{Ti} y HT_{Ti} , se observa que la dureza de la aleación que a temperatura ambiente se encuentra en fase austenítica (LT_{Ti}) es del orden de 50 HV mayor que la dureza de la aleación que se encuentra en fase martensítica (HT_{Ti}). Estos resultados pueden explicarse por la mayor movilidad de las variantes en la fase martensítica, lo que explicaría la menor resistencia a la penetración del indentador y por tanto la menor dureza. Por tanto, este hecho demuestra que las propiedades mecánicas de las aleaciones NiMnInCo-Ti son superiores en fase austenítica que en fase martensítica.

3.5. INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE TI EN LA RESPUESTA FRENTE A TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Como se ha comentado en la sección 1.4.4, las temperaturas de transformación martensítica y de Curie de las aleaciones Ni-Mn-In-Co se pueden modificar mediante tratamientos térmicos, debido a la variación en el grado de orden que estos producen y a la fuerte dependencia de las temperaturas de transformación del orden atómico.

En este trabajo se ha estudiado cómo influye la presencia de titanio en la aleación al ser tratada térmicamente. Para ello se han analizado muestras templadas de la aleación LT y LT_{Ti} .

Vamos a estudiar el proceso de recuperación de orden en las muestras recién templadas, y la influencia de este proceso en las temperaturas de transformación martensítica de la muestra y en la temperatura de Curie. Como se ha comentado, si una aleación templada se calienta hasta temperaturas en las cuales pueda producirse difusión atómica, se produce un proceso de ordenamiento atómico, que da lugar a un pico exotérmico a alta temperatura visible en el DSC.

Para ilustrar el efecto que el ordenamiento atómico posterior al temple tiene sobre las temperaturas de transformación martensítica y de Curie, en la figura 3.34 se muestra un ejemplo del termograma típico de una muestra templada y posteriormente tratada en el DSC. El primer ciclo llega hasta 423 K y el segundo hasta 673 K. En este segundo ciclo se observa cómo aparece un pico exotérmico a una temperatura aproximada de 550 K. Este pico se debe a la energía liberada al ordenarse los átomos con el incremento de la agitación térmica, y es irreversible, siendo sólo recuperable el desorden atómico mediante otro proceso de temple. Tras calentar la muestra por encima del pico exotérmico, las temperaturas de transformación martensítica y de Curie evolucionan, tal y como se esperaba según lo visto en el apartado 1.4.4 de la introducción.

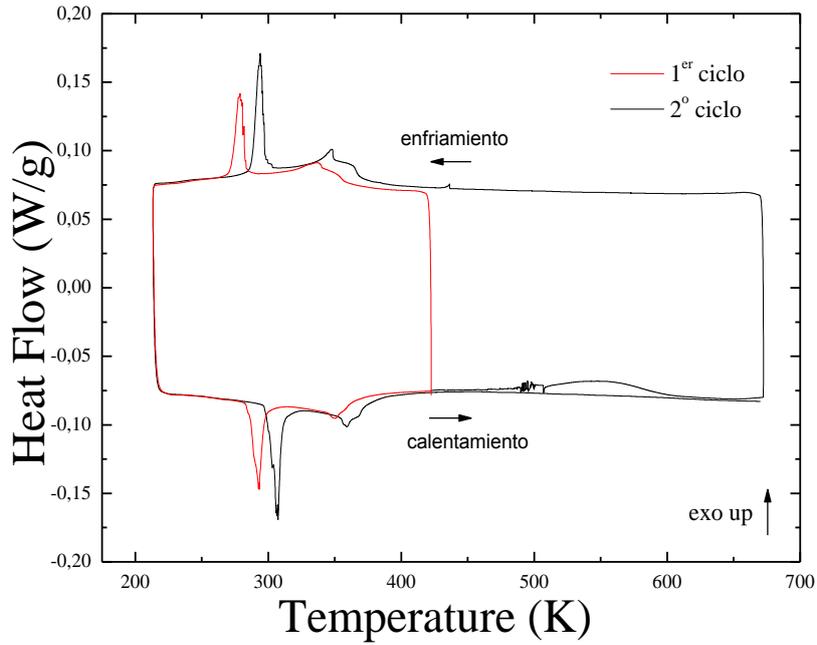


Figura 3.34: Ejemplo de termograma DSC (aleación Ni-Mn-Ga). Un primer ciclo subiendo hasta 423 K y un segundo ciclo hasta 673 K.

Para analizar la influencia del proceso de ordenamiento atómico (envejecimiento post-quench) en nuestras aleaciones, se han realizado una serie de tratamientos en el DSC consistentes en ciclos de calentamiento/enfriamiento calentando hasta la temperatura de envejecimiento T_{env} , aumentando la temperatura alcanzada 25 K partiendo de 423 K y terminando en 673 K. En la figura 3.35 quedan representados en los distintos ciclos realizados con una muestra de la aleación LT:

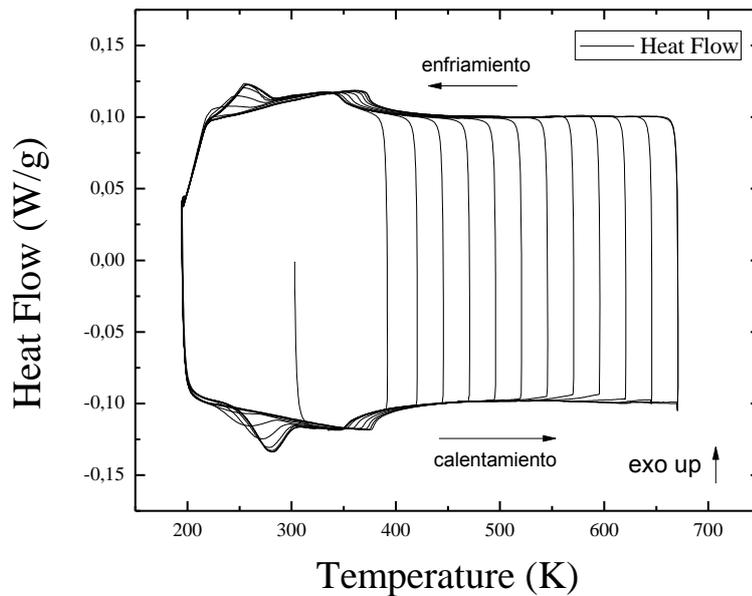


Figura 3.35: Termograma de los distintos ciclos realizados en DSC para la aleación LT.

Observando la figura 3.35 se puede apreciar, en primer lugar, que al aumentar la temperatura de envejecimiento en cada ciclo, las temperaturas de transformación martensítica directa e inversa van descendiendo, debido al desarrollo parcial del proceso de ordenamiento posterior al temple. Además, se observa que la temperatura de Curie aumenta al aumentar la temperatura de envejecimiento.

En la figura 3.36 se representan los ciclos realizados con una muestra de la aleación LT_{Ti} :

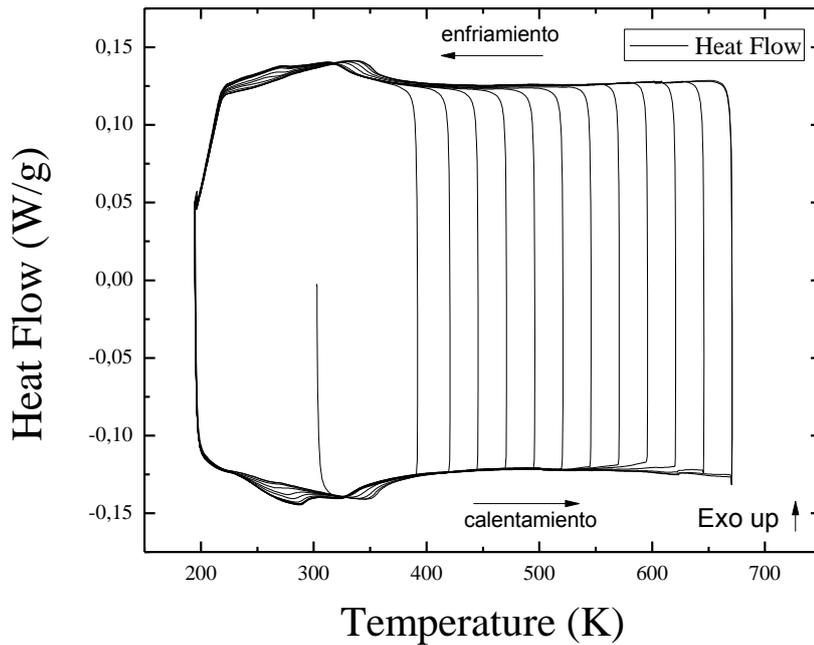


Figura 3.36: Termograma de los distintos ciclos realizados en DSC para la aleación LT_{Ti} .

Se observa cómo van disminuyendo las temperaturas de transformación martensítica y aumentando la de Curie conforme aumenta la temperatura de envejecimiento de cada ciclo, debido al desarrollo parcial del proceso de ordenamiento post-quench.

A continuación se procede a representar los resultados obtenidos para la muestra de la aleación LT , con y sin Ti . Para cada ciclo realizado se han tomado los datos de los parámetros más importantes (temperatura, entalpía, entropía) y han sido representados gráficamente. Las temperaturas que se indican en las gráficas corresponden con la temperatura de envejecimiento que ha alcanzado ese ciclo.

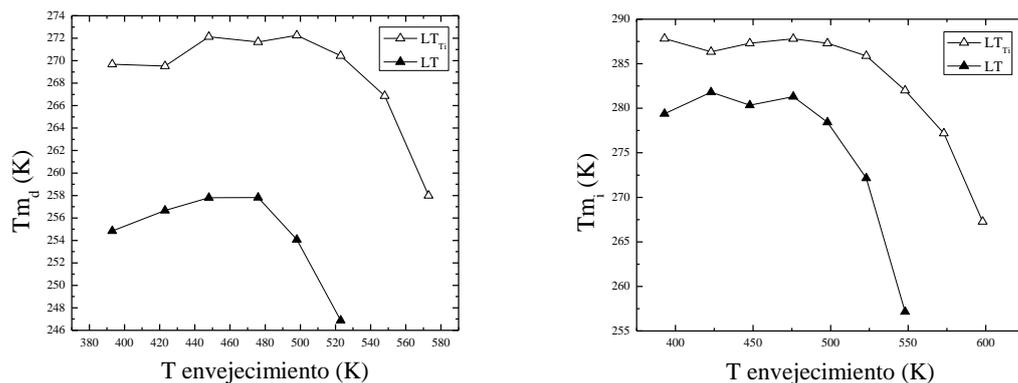


Figura 3.37: Temperatura de transformación directa (a) e inversa (b) para las aleaciones LT y LT_{Ti}, en función de la temperatura de envejecimiento.

En la figura 3.37 se representan las temperaturas de los picos de las transformaciones directas e inversas en función de la temperatura de envejecimiento. Las temperaturas de transformación directa e inversa permanecen constantes al principio en ambas aleaciones, y sufren un descenso en su parte intermedia, coincidiendo con la aparición del pico exotérmico. Las temperaturas de transformación directa sufren un descenso total de unos 10 K, mientras que el descenso de las temperaturas de transformación inversa es de unos 20 K. Este hecho puede deberse a que los picos de transformación martensítica directa no se apreciaban enteros en los termogramas DSC y la información extraída no es completa.

En la figura 3.38 se puede ver representada la temperatura de Curie en función de la temperatura de envejecimiento. Se puede observar como ésta es constante hasta el tramo intermedio, que coincide con el pico exotérmico, donde sufre un aumento considerable. En ambas aleaciones la evolución de la temperatura de Curie con los tratamientos térmicos de envejecimiento es similar, siendo el aumento de la temperatura en ambos casos de unos 25 K. Por tanto, se puede concluir que la respuesta de las aleaciones Ni-Mn-In-Co a los tratamientos térmicos de envejecimiento, en cuanto al valor de la temperatura de Curie, es similar estando o no dopadas con Ti. Por tanto, la adición de titanio no influye en la variación de la temperatura de Curie con la temperatura de envejecimiento.

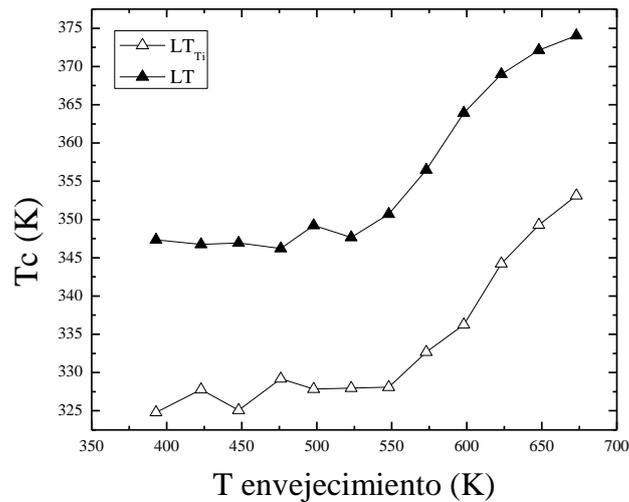


Figura 3.38: Temperatura de Curie de las aleaciones LT y LT_{Ti} en función de la temperatura de envejecimiento.

En la figura 3.39 se muestra la evolución de la histéresis asociada a los picos de las transformaciones directa e inversa, en función de la temperatura de envejecimiento. Puede observarse que la histéresis permanece prácticamente constante, lo que sugiere que la estructura martensítica apenas cambia durante el proceso de envejecimiento.

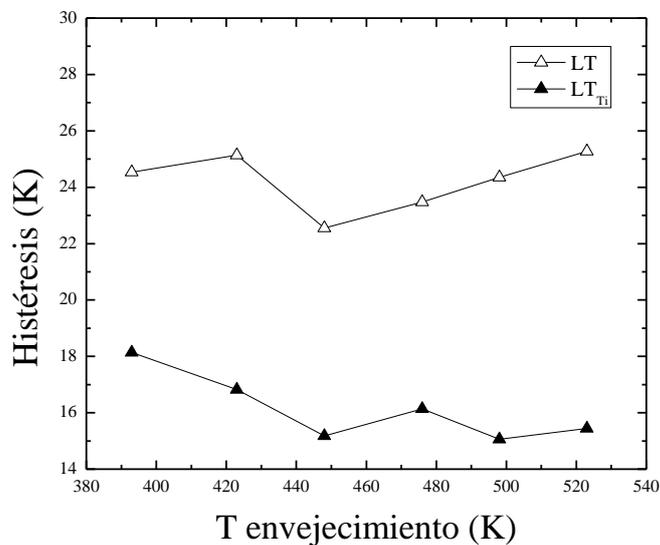


Figura 3.39: Histéresis de la transformación martensítica directa e inversa en las aleaciones LT y LT_{Ti} en función de la temperatura de envejecimiento.

En la figura 3.40 se representa la entalpía directa e inversa en función de la temperatura de envejecimiento de la aleación Ni-Mn-In-Co. Se puede apreciar que las entalpías directa e inversa se mantienen prácticamente constantes conforme va aumentando la temperatura de envejecimiento. Se ve que los valores de entalpía de transformación directa son menores que los de transformación inversa. Este hecho puede deberse a que los picos de transformación directa no se aprecian en su totalidad en DSC, es decir, a

193 K la muestra no ha terminado de transformar, con la consiguiente pérdida de área del pico de transformación, esto es, pérdida de entalpía.

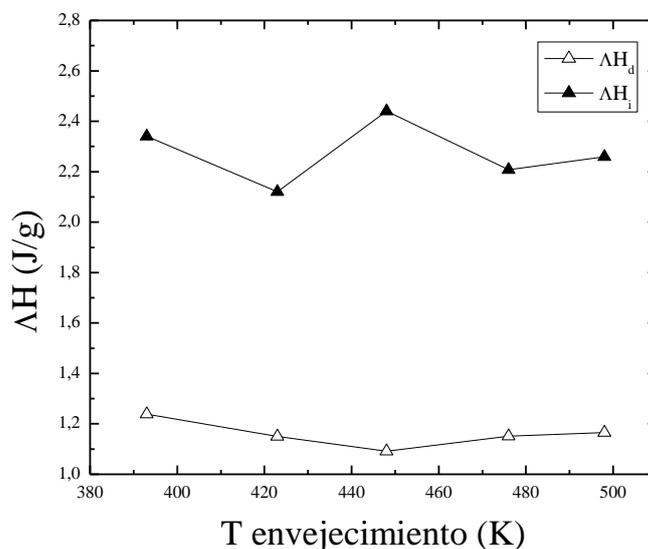


Figura 3.40: Entalpía de las transformaciones martensíticas directa e inversa de la aleación LT, en función de la temperatura de envejecimiento.

En la figura 3.41 se representa la entropía de las transformaciones directa e inversa en función de la temperatura de envejecimiento de la aleación Ni-Mn-In-Co. Se puede ver cómo la entropía va descendiendo paulatinamente conforme aumenta la temperatura de envejecimiento. Este hecho se debe a que al aumentar la temperatura de envejecimiento, la aleación va consiguiendo un mayor grado de orden, y dado que la entropía está relacionada con el grado de orden-desorden de la aleación, al estar más ordenada ésta será menor. Este descenso de la entropía será más acusado cuando la temperatura de envejecimiento supere el pico exotérmico que se aprecia en DSC a una temperatura de 615 K, ya que éste refleja un proceso de ordenamiento a alta temperatura. No obstante, como se ha explicado anteriormente, el ordenamiento atómico también conlleva un descenso de las temperaturas de transformación martensítica, y no somos capaces de apreciar los picos de transformación en su totalidad en DSC, por lo que no se pueden calcular las entalpías y entropías asociadas a la transformación para temperaturas de envejecimiento superiores a 500 K.

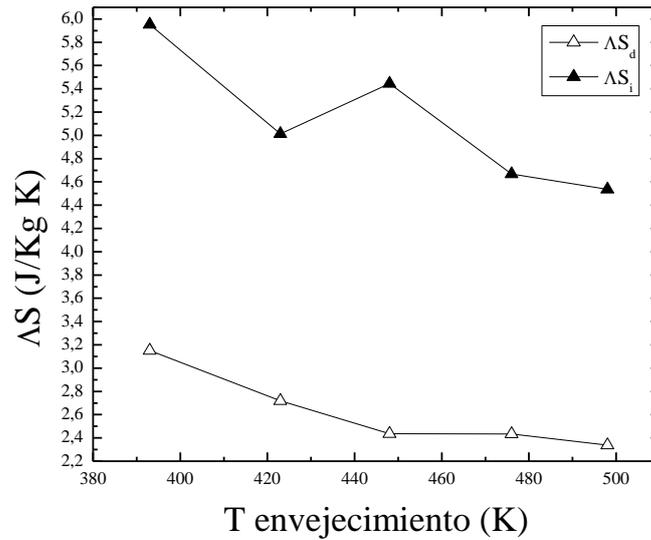


Figura 3.41: Entropía de las transformaciones martensíticas directa e inversa en la aleación LT, en función de la temperatura de envejecimiento.

El cambio de entropía asociado a la transformación martensítica se puede calcular como la suma de la contribución del cambio entropía vibracional (ΔS_v), entropía magnética (ΔS_m) y entropía electrónica (ΔS_e). Como se puede apreciar en las figuras 3.36 y 3.37, al aumentar la temperatura de envejecimiento y por tanto el grado de orden $L2_1$ de la aleación, se produce un aumento de la temperatura de Curie y un descenso de la temperatura de transformación, es decir, aumenta la diferencia $T_c - T_M$. Al aumentar esta diferencia, aumenta el cambio de entropía magnética alcanzable mediante la inducción de la transformación martensítica (ΔS_m). Al ser este cambio de entropía magnética negativa y mantenerse constante la entropía vibracional y considerar nula la entropía electrónica, se produce un descenso de la entropía total, como puede apreciarse en la gráfica de la figura 3.41.

Se puede concluir que tras el tratamiento de envejecimiento post-*quench*, la temperatura de transformación martensítica disminuye mientras que la temperatura de Curie aumenta. Por otro lado, tanto las anchuras de los picos como la histéresis de las transformaciones permanecen aproximadamente inalteradas durante todo el proceso. Como la evolución es similar en todos los casos, se puede concluir que la concentración de Ti no afecta a la respuesta térmica, de modo que las propiedades magneto-estructurales de las aleaciones cuaternarias pueden ser convenientemente modificadas mediante los tratamientos térmicos habituales en aleaciones del sistema Ni-Mn-In-Co.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado la influencia de la adición de titanio en las propiedades micro-estructurales y magnéticas de una aleación con memoria de forma ferromagnética del sistema Ni-Mn-In-Co. Las principales conclusiones se citan a continuación:

- Se han conseguido elaborar mediante elementos puros cuatro aleaciones partiendo de la estequiometría $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Co}_5$, todas ellas presentando transformación martensítica.
- Se ha realizado una completa caracterización micro-estructural de las aleaciones elaboradas. Se ha comprobado cómo el titanio afecta a la micro-estructura de la aleación cuaternaria, produciendo una disminución del tamaño de grano y un cambio en su morfología, que cambia de columnar a equiáxica.
- Se ha determinado los principales parámetros de la transformación martensítica de las aleaciones mediante calorimetría DSC. Se ha podido ver que las temperaturas de transformación martensítica directa e inversa aumentan al añadir titanio a la aleación cuaternaria, y disminuyen al aumentar el parámetro e/a.
- Mediante difracción de rayos X se ha comprobado el efecto de la adición de titanio sobre la estructura cristalográfica, el parámetro de red y la formación de precipitados. Se ha visto que el titanio no altera la estructura cristalográfica de la aleación cuaternaria ($L2_1$), que contrae ligeramente la celdilla unidad y que tiene muy buena solubilidad en la matriz, precipitando poca cantidad de segundas fases.
- Las propiedades magnéticas se han determinado mediante magnetometría SQUID, realizando medidas a bajo y alto campo magnético. Se ha concluido que tanto la temperatura de Curie como la imanación de saturación disminuyen al añadir titanio a la aleación cuaternaria. Además, se ha estudiado la influencia de la adición de titanio en el efecto magneto-calórico de la aleación. En este sentido, se ha visto que el titanio produce un fuerte descenso del cambio de entropía alcanzable mediante la aplicación de un campo magnético en la aleación Ni-Mn-In-Co, por lo que la adición de Ti perjudica el MCE de la aleación Ni-Mn-In-Co. No obstante, el Ti produce un aumento en la anchura de pico del cambio de entropía asociado al MCE, por lo que el rango de aplicación de éste será mayor.
- Como consecuencia de la reducción del tamaño de grano la adición de titanio aumenta la dureza de la aleación, por lo que produce una mejora de las propiedades mecánicas respecto a la aleación libre de titanio. Además se ha comprobado que la dureza de la aleación Ni-Mn-In-Co es superior en fase austenítica que en fase martensítica.
- Se ha comprobado la influencia del titanio en la respuesta de la aleación a los tratamientos térmicos de envejecimiento (recocido seguido de un envejecimiento). La concentración de titanio no afecta a la respuesta térmica, de

modo que las propiedades magneto-estructurales de las aleaciones NiMnInCo-Ti pueden ser convenientemente modificadas mediante los tratamientos térmicos habituales en las aleaciones cuaternarias Ni-Mn-In-Co.

En vista de los resultados obtenidos, podemos concluir que la adición de titanio en las aleaciones cuaternarias Ni-Mn-In-Co presenta ventajas e inconvenientes. Por un lado, la mejora de propiedades mecánicas que produce el afinamiento de grano y la posibilidad de modificar las propiedades magneto-estructurales a través de tratamientos térmicos constituyen un punto a favor del empleo de estas aleaciones. No obstante, las propiedades magnéticas como imanación de saturación y sobre todo, el efecto magneto-calórico, se ven reducidos con la adición de titanio, por lo que a la hora de elegir una aleación de este tipo para aplicaciones en que se requieran sus propiedades magneto-estructurales, habrá que llegar a una solución de compromiso entre propiedades mecánicas y magnéticas.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] L.C. Chang, T.A. Read, *Trans. AIME*. 191 (1951) 47.
- [2] G. Kurdjumov, Khandros, *V.J. of Metal*. 449 (1959) 7.
- [3] C.M. Wayman, *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, ed. T.W. Duering, K.N. Melton, D. Stockel, C.M. Wayman, Butterworth-Heinemann Ltd. 1990.
- [4] A. Olander, *Z. Kristall*. 83 (1932) 145.
- [5] A.B. Greninger, *Nature* 141 (1938), p.38.
- [6] W.J. Buehler, F.E. Wang, *Ocean. Eng.* (1967) 105.
- [7] Z. Nishiyama, *Martensitic Transformations*, ed. M.Fine, M. Meshi, y C. Wayman, Academic Press, 1978.
- [8] C.M. Wayman, *Introduction to crystallography of martensitic transformations*. New York: MacMillan 1964.
- [9] K. Otsuka, C.M. Wayman, *Shape Memory Materials*, ed. K. Otsuka y C.M. Wayman, Cambridge University Press 1999.
- [10] C.M. Wayman, *Progress in Materials Science* 36, (1992) p. 203-224.
- [11] A.L. Roytburd, *Mater. Scie. Eng. A* 127 (1990) 229.
- [12] A.L. Roytburd, *J. Phys. IV France* C8 (1995) C8.
- [13] A. Planes, L.Manosa, *Sol. Stat. Phys.* 55 (2001) 159.
- [14] J.R. Patel, M. Cohen, *Acta Metall.* 1 (1953) 531.
- [15] K. Ullakko, J.H. Huang, C. Kanter, R.C. O'Handley, V.V. Kokorin, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 1966.
- [16] F. Heusler, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*5 (1903) 219.
- [17] H. Hosoda, T. Sugimoto, K. Ohkubo, S. Miura, T. Mori, S. Miyazaki, *Int. J. Appl. Elect. Mech.* Vol. 12 (2000), p.9.
- [18] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 174413.
- [19] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, *Phys. Rev. B* 72 (2006) 14412.
- [20] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, *Mater Sci. Eng.* A438-440 (2006) 911.

- [21] V. A. Chernenko, "*Compositional instability of beta-phase in Ni-Mn-Ga alloys*", Scripta Mater. 40 (1999) 523.
- [22] V. Recarte, J.I. Pérez-Landazábal, V. Sánchez-Alarcos, J.A. Rodríguez-Velamazán, "*Dependence of the martensitic transformation and magnetic transition on the atomic order in Ni-Mn-In metamagnetic shape memory alloy*", Acta Mater 60 (2012) 1937.
- [23] V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J.I. Pérez-Landazábal, G.J. Cuello, "*Correlation between atomic order and the characteristics of the structural and magnetic transformations in Ni-Mn-Ga shape memory alloy*", Acta Materialia 55 (2007) 3883.
- [24] V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J.I. Pérez-Landazábal, Eduard Cesari and J.A. Rodríguez-Velamazán, "*Long-Range atomic order and entropy change at the martensitic transformation in a Ni-Mn-In-Co metamagnetic shape memory alloy*", Entropy 2014, 16, 2756-2767.
- [25] V. Recarte, J.I. Pérez-Landazábal, V. Sánchez-Alarcos, "*Dependence of the relative stability between austenite and martensite phases on the atomic order in a Ni-Mn-In metamagnetic shape memory alloy*", Journal of Alloys and Compounds 536S (2012) S308-S311.
- [26] J. Enkovara, O. Heczko, A. Ayuela and R.M. Nieminen: *Phys. Rev. B* Vol. 67 (2003), p.212405.
- [27] Kustov S, Corró ML, Pons J, Cesari E, ApplPhysLett 2009; 94:191901.