



## **PROYECTO FIN DE CARRERA**

# **“INFLUENCIA DE TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE TEMPLE EN LAS PROPIEDADES DE LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA EN ALEACIONES METAMAGNÉTICAS Ni-Mn-In-Co”**

**Departamento de Física**

**Alumno: Fernando Velasco Albeniz**

**Tutor: Vicente Sánchez-Alarcos Gómez  
Iñaki Pérez de Landazábal**

**Pamplona, 11 de Abril de 2013**

# INDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>4</b>
<b>1.1 Aleaciones con memoria de forma.....</b>	<b>4</b>
<b>1.2 Transformación martensítica.....</b>	<b>5</b>
<b>1.3 Propiedades de las aleaciones con memoria de forma.....</b>	<b>9</b>
1.3.1 Efecto memoria de forma.....	9
1.3.2 Superelasticidad.....	10
1.3.3 Deformación inducida por campo magnético (MFIS).....	11
<b>1.4 Aleaciones Ni-Mn-In.....</b>	<b>14</b>
1.4.1 aleaciones metamagnéticas.....	14
1.4.2 Aleaciones Ni-Mn-In-Co.....	16
<b>1.5 influencia del orden atómico.....</b>	<b>17</b>
<b>1.6 objetivos.....</b>	<b>19</b>
<b>2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....</b>	<b>20</b>
<b>2.1 Elaboración y preparación.....</b>	<b>20</b>
2.1.1 Preparación de la muestra.....	20
2.1.2 Encapsulado para microanálisis.....	21
2.1.3 Pulido.....	21
2.1.4 Bascula.....	22
<b>2.2 Tratamientos térmicos.....</b>	<b>23</b>
2.2.1 Horno vertical de vacío.....	23
<b>2.3 Técnicas de caracterización.....</b>	<b>24</b>
2.3.1 Microscopio electrónico de barrido (MEB).....	24
2.3.2 Calorímetro diferencial de barrido (DSC).....	26
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>28</b>
<b>3.1 Caracterización.....</b>	<b>28</b>
3.1.1 Caracterización microestructural.....	29
<b>3.2 Tratamientos térmicos.....</b>	<b>31</b>
3.2.1 Tratamientos de temple.....	31
3.2.2 Envejecimiento post-templado.....	39
<b>3.3 Energías de activación.....</b>	<b>51</b>

<b>4. CONCLUSIONES.....</b>	<b>54</b>
<b>5. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>56</b>

# 1. INTRODUCCIÓN

En este proyecto se ha estudiado el efecto de diversos tratamientos térmicos (templado y envejecimiento post-templado) en la transformación martensítica y en la temperatura de Curie de una aleación metamagnética con memoria de forma en base Ni-Mn-In-Co. A continuación se presenta una breve introducción a los materiales estudiados, necesaria para comprender las motivaciones del estudio y los objetivos concretos perseguidos.

## 1.1 Aleaciones con memoria de forma

Las aleaciones con memoria de forma Shape memory alloys, (SMA en inglés) son materiales metálicos que tienen la capacidad de variar su forma macroscópica de forma reversible y controlada bajo variaciones de temperatura. En particular, la completa reversibilidad del cambio de forma que experimentan en un ciclo enfriamiento-calentamiento les permite recuperar una determinada forma inicial incluso después de haber sido sometidos a severas deformaciones, lo que se conoce como “efecto superelástico”. El mecanismo que subyace en el cambio de forma que experimentan las SMA bajo variaciones de temperatura, tensiones mecánicas o, como veremos, campos magnéticos, es un cambio de fase estructural denominada transformación martensítica termoelástica, que a su vez puede dar lugar a interesantes propiedades termo-magneto-mecánicas como la deformación inducida por campo magnético o el efecto magnetocalórico. La capacidad de respuesta de estos materiales inteligentes ante diversos estímulos los hace muy atractivos para el desarrollo de actuadores y/o sensores útiles en aplicaciones prácticas que van desde la medicina o la odontología (stents, prótesis...) a la robótica, la electrónica o la industria aeroespacial.

Las aleaciones metálicas con propiedades de memoria de forma se comenzaron a conocer en la década de los 30 cuando Ölander descubrió el efecto superelástico en una aleación Au-Cd [1] y Greninger y Mooradian observaron que un cambio de fase reversible en una aleación Cu-Zn daba lugar a un efecto memoria de forma [2]. Sin embargo, la comercialización de las SMA comenzó entre 1962 y 1963 cuando Buehler desarrolló una aleación Ni-Ti conocida comercialmente con el nombre de Nitinol [3] que además de presentar memoria de forma, poseía unas excelentes propiedades mecánicas, entre las que destacan unas altas ductilidad, estabilidad térmica y resistencia a la corrosión. Después del descubrimiento del Nitinol se llevó a cabo una exhaustiva investigación en busca de nuevas aleaciones con memoria de forma, pero, a pesar de que se han encontrado SMA en numerosos sistemas (aleaciones en base Cu, base Fe, base Ni, etc...), todas ellas poseen peores propiedades mecánicas que la Ni-Ti, motivo por el cual esta última aún sigue siendo a día de hoy las más comercializada de las SMA.

No obstante, en las últimas décadas se ha descubierto que en algunas aleaciones con memoria de forma, que son además ferromagnéticas, denominadas por lo tanto FSMA (del inglés, Ferromagnetic Shape Memory Alloys), es posible inducir una gran deformación macroscópica mediante la aplicación de un campo magnético [4,5], lo que abre la puerta a un nuevo tipo de controladores o actuadores magnéticos capaces de trabajar a altas

frecuencias y sin variación de temperatura externa. Además de este fenómeno magneto-mecánico, se ha descubierto recientemente que la aplicación de un campo magnético en algunas FSMA puede dar lugar también a efecto magneto-calórico gigante, lo que hace que estas aleaciones sean también potencialmente interesantes para el desarrollo de refrigeradores magnéticos [6].

## 1.2 La transformación martensítica

Tal y como se ha comentado, todas las peculiares propiedades termo-magneto-mecánicas que presentan las aleaciones con memoria de forma están asociadas a la existencia de una transformación martensítica termoelástica.

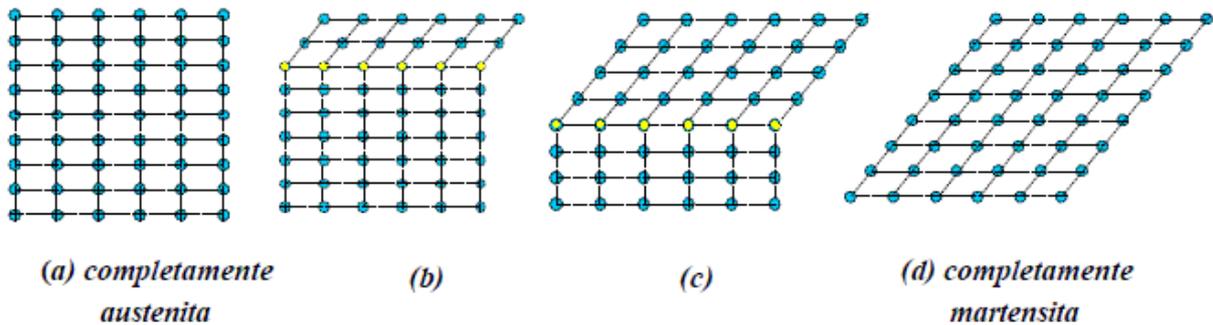
La transformación martensítica [7] se define como una transformación estructural entre dos fases sólido-sólido con diferente estructura cristalográfica, en la que no existe difusión atómica (es decir, es displaciva), siendo una transformación de primer orden acompañada por una deformación homogénea de red controlada por un mecanismo de cizalla de planos atómicos.

La transformación martensítica se produce entre dos fases sólidas, una fase de alta temperatura llamada austenita y otra de baja temperatura, de menor simetría cristalina, denominada martensita (en su origen los términos *martensita* y *austenita* hacían referencia sólo a fases de los aceros, pero con el tiempo la terminología se ha extendido a cualquier material con transformación martensítica). Al ser de primer orden, absorbe o libera calor en su proceso (cambio de entalpía) y lleva asociada una histéresis térmica, un cambio de volumen y la coexistencia de las dos fases en un rango de temperaturas en el que tiene lugar la transformación [7].

La transformación de sólido a sólido puede ser de dos tipos; de difusión y de desplazamiento. Se habla de transformación de difusión cuando la nueva fase se crea por el movimiento de átomos aleatoriamente a distancias relativamente grandes. Se requiere un amplio rango de difusión porque la nueva fase es de diferente composición química que la matriz de la que se forma. La evolución de este tipo de transformación depende de la temperatura y del tiempo, ya que se requiere una migración atómica. Por el contrario, las transformaciones por desplazamiento [7], como es el caso de la martensítica, son independientes del tiempo. En ésta los átomos se reordenan para llegar a una nueva estructura cristalina más estable pero sin cambiar la naturaleza química de la matriz. Estas transformaciones no dependen del tiempo y el movimiento de la interfase entre las dos fases es tremendamente rápido, estando limitado sólo por la velocidad del sonido [8]. Se suele denominar transformaciones atérmicas ya que dependen de la temperatura y no del tiempo [9,10].

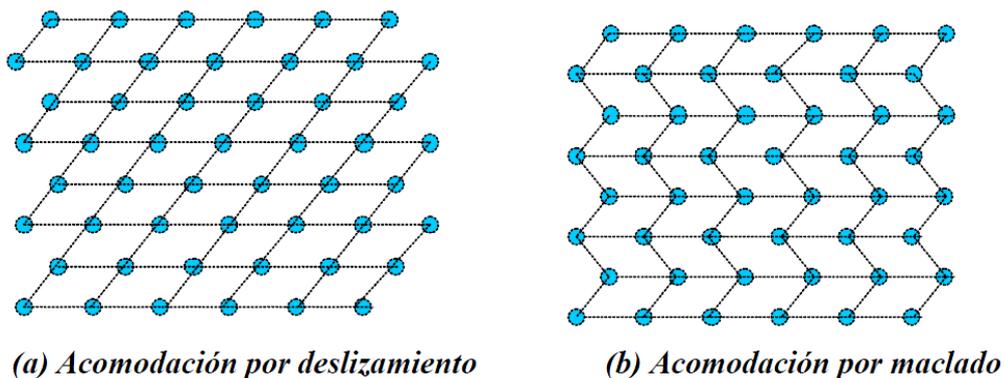
Desde un punto de vista cristalográfico, la transformación de austenita a martensita también tiene diferentes aspectos a considerar. El primero concierne a la deformación de la red cristalina. La red cristalina sufre una deformación que es consecuencia de todos los movimientos necesarios para producir la nueva estructura a partir de la antigua. En la *figura 1.1* se esquematiza la estructura austenita en el diagrama (a) y la progresión hacia una

estructura totalmente martensita se produce de (b) a (d). A medida que avanza la interfase, cada capa de átomos es desplazada una pequeña distancia. La suma de todos esos pequeños movimientos da como resultado la nueva estructura martensítica.



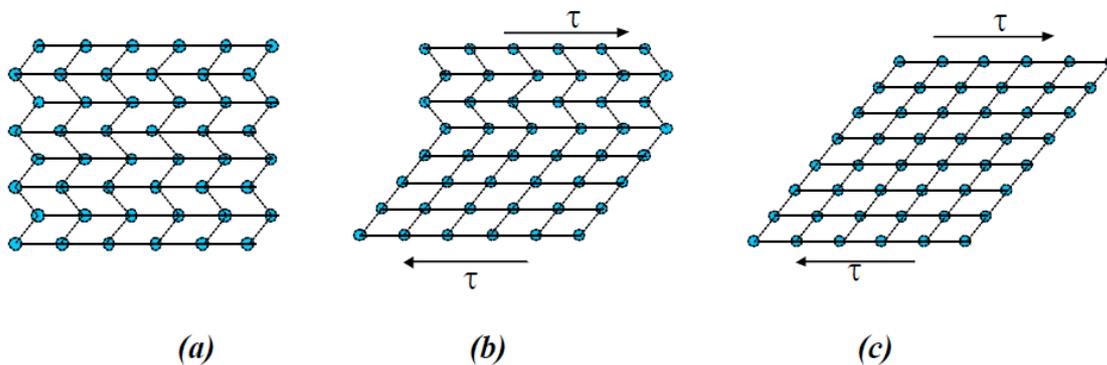
**Figura 1.1** Proceso de la transformación estructural entre la fase austenítica (a) y la fase martensítica (d) mediante interfases que muestran los pequeños desplazamientos de cada capa de átomos en (b) y (c).

La segunda consecuencia es un paso de acomodación y se llama cizalladura invariante de la red. La estructura martensítica producida por el paso anterior presenta diferente forma y volumen que la austenita precedente. A diferencia de la martensita de los aceros, la martensita de las aleaciones con memoria tiene distinta estructura que la austenita, al igual que éstos, pero el cambio de volumen es menos acusado. Para acomodar a la nueva estructura, tanto la nueva fase como la austenita circundante deben ser alteradas. Para ello hay dos mecanismos generales [11,12]. En la *figura 1.2* están representadas el mecanismo por deslizamiento (A) y maclado (B).



**Figura 1.2** Ilustración que muestra los dos mecanismos de acomodación en la transformación martensítica. En el deslizamiento (izquierda), la microestructura es dañada irreversiblemente, mientras que en el maclado (derecha), la acomodación es reversible, pero no se puede conseguir cambios de volumen sustanciales.

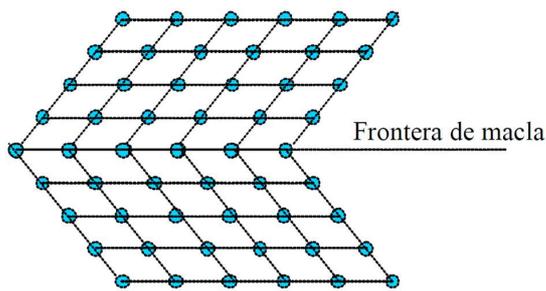
El deslizamiento es un proceso permanente y es un mecanismo común en la mayoría de martensitas. Se puede observar que en la acomodación por deslizamiento necesita que los enlaces atómicos se rompan, por el contrario, los enlaces permanecen intactos en el maclado. El maclado puede acomodar cambios de forma reversible pero no puede acomodar grandes cambios de volumen. Una característica interesante del maclado que tiene lugar en los SMA es la elevada movilidad de las fronteras de macla. Para que un material pueda calificarse de material con memoria de forma se requiere que la acomodación sea completamente reversible, por lo tanto el maclado debe ser el proceso de acomodación predominante. En la *figura 1.3* se puede observar el proceso de acomodamiento por maclado que se produce en la martensita cuando se aplica una tensión mecánica en una dirección.



**Figura 1.3** Representación de la variación de las fronteras de maclado ante la aplicación de una tensión de cizalladura.

Al ser el proceso de acomodación por maclado lo que caracteriza a los materiales con memoria de forma, vamos a estudiarlo más a fondo. Si nos situamos en la frontera de macla, la visión en una dirección es especular respecto a la otra. Los átomos situados en esa frontera ven el mismo número de enlaces y del mismo tipo en ambas direcciones. Este tipo de fronteras tienen las propiedades de tener una energía muy alta y ser bastante móviles y es por ello que la relativa estabilidad de la fase martensita no se ve afectada.

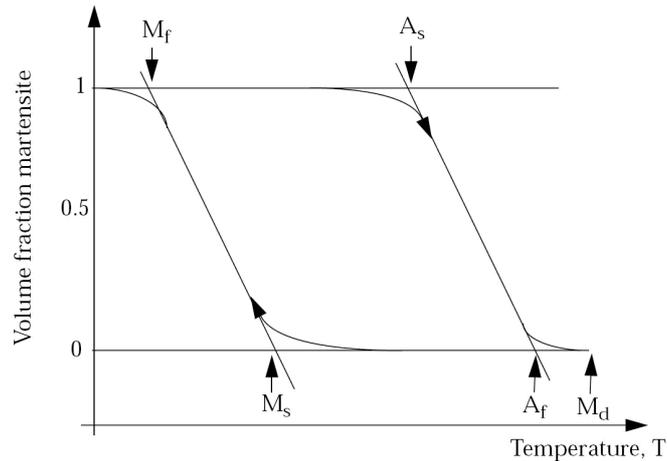
Si se aplica una tensión mecánica a la martensita, las fronteras de maclado se moverán fácilmente, creciendo aquellas variantes que estén más favorablemente orientadas a la tensión aplicada. En el caso ideal, una sola variante de martensita puede producirse tensionando una cantidad suficiente. Este proceso se llama demaclado. Las fronteras entre láminas de martensitas también se comportan como fronteras de maclado, por lo que el término frontera de maclado se refiere tanto a las fronteras entre láminas de martensitas como a las fronteras dentro de las láminas. En la *figura 1.4* esta representa una frontera de maclado provocada por una tensión mecánica. Como se ha comentado en el párrafo anterior, los átomos en la frontera ven el mismo número y tipo de enlaces en ambas direcciones.



**Figura 1.4** Representación esquemática de una vista de maclado. Los átomos de la frontera están enlazados, de forma muy similar a aquellos que no lo están, teniendo el mismo número de átomos vecinos. Esto hace que los maclados tengan una energía de interfase muy baja y sean muy móviles.

El resultado de mover una frontera de maclado es convertir una orientación o variante en otra. Esta variante será elegida como la más favorablemente orientada a la tensión aplicada. Como se ha podido observar en la *figura 1.3*, en un caso ideal se obtendría una única variante si el esfuerzo aplicado es suficientemente grande.

Desde un punto de vista microscópico, todas las propiedades físicas de la austenita y de la martensita son diferentes. Según va cambiando la estructura en función de una variación de la temperatura se van apreciando variaciones en las propiedades más significativas. El cambio de una estructura a la otra no se produce de forma drástica a una temperatura determinada sino que se va transformando gradualmente. Estas temperaturas se denominan Temperaturas características o Temperaturas de transformación [12]. Si partimos de austenita pura y vamos enfriando nos encontramos que a una temperatura  $M_s$  (martensita start), el material empieza a transformar a martensita, hasta que se alcanza la temperatura  $M_f$  (martensita finish) por debajo de la cual todo el material se encuentra en fase martensita. Del mismo modo si ahora se calienta la aleación, tendrá lugar la transformación inversa, de martensita a austenita. Esta transformación comienza con la temperatura  $A_s$  (austenita start), donde empieza a transformarse en austenita. Es en este momento cuando la muestra presenta una transformación a una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) hasta que llegase a la temperatura de  $A_f$  (austenita finish) en la que todo el material será austenítico. Si calentáramos la muestra más allá de esa temperatura, el material volverá a su forma original haciéndose evidente el efecto de memoria de forma. Si atendemos a la *figura 1.5*, en la que se muestra el cambio de fase, observamos que el camino recorrido en la transformación de martensita directa no es el mismo que en la transformación martensítica inversa, siguen caminos diferentes [12]. Esto es consecuencia de la histéresis de la transformación. Esta histéresis se suele asociar al rozamiento debido al movimiento de las fronteras de maclado de la martensita y se caracteriza por el ancho de histéresis. Existen diversos métodos para medir la histéresis, en este proyecto se ha definido la histéresis como la diferencia entre los máximos de los picos de transformación directa e inversa. Estos picos se definen como  $M_p$  y  $A_p$  respectivamente, y están compuestos por un 50% de martensita y austenita.



**Figura 1.5** Representación gráfica de la fracción de fase martensítica en función de la temperatura.

Analizando la *figura 1.5* podemos observar que la transición de una fase a otra no se realiza a una temperatura concreta. Esta transformación se produce gradualmente, con lo que podemos encontrar al mismo tiempo martensita y austenita. Como se ha mencionado anteriormente, la transformación directa no sigue el mismo camino que la transformación inversa.

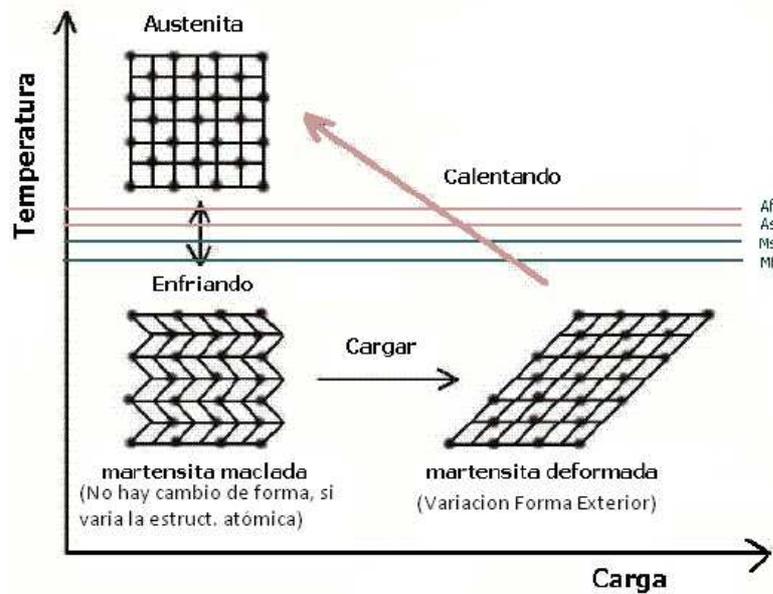
Las aleaciones con memoria de forma varían muchas propiedades con la transformación martensítica. La estructura martensítica puede deformarse moviendo fronteras de maclado, que son bastante móviles, por lo que el límite elástico es mucho más bajo que el de la austenita, que debe formarse por dislocaciones y movimientos intersticiales.

Una vez conocida la transformación martensítica y conocidas las temperaturas características, vamos a comentar ahora las cualidades y características de los llamados materiales inteligentes.

## 1.3 Propiedades de las aleaciones con memoria de forma

### 1.3.1 Efecto memoria de forma

Como se ha comentado antes, si a una aleación con memoria de forma se le aplica un esfuerzo mecánico en fase martensítica, esta se deformará de una manera pseudoelástica en el sentido del esfuerzo, debido tanto a la deformación elástica de la martensita como al crecimiento de variantes orientadas favorablemente [12]. Si una vez deformado, el material se calienta hasta una temperatura mayor que  $A_f$ , recuperará la estructura cristalina y orientación iniciales de la fase de alta temperatura, con lo que recuperará la forma original. Para que la recuperación sea completa, el esfuerzo aplicado no debe llegar a provocar deformación plástica y la transformación martensítica debe ser totalmente reversible. En la *figura 1.6* se muestra la evolución de este proceso.



**Figura 1.6** Esquema atómico de la evolución del efecto memoria de forma.

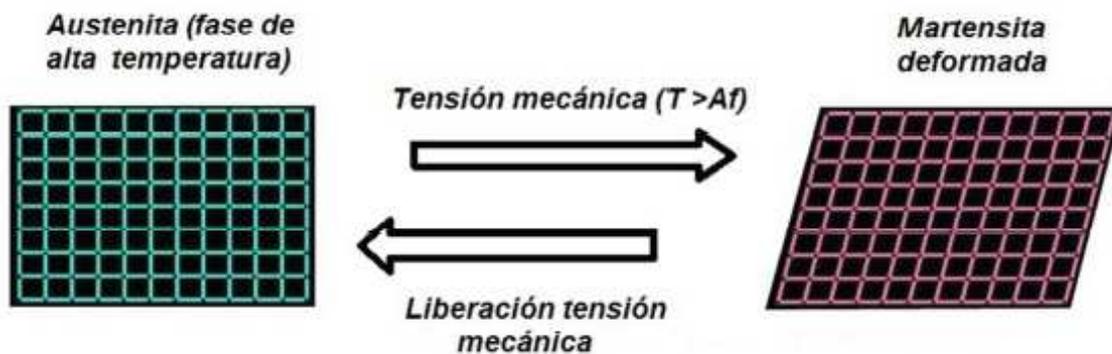
Para explicar el proceso de memoria de forma vamos a analizar la *figura 1.6*. Partiendo de un material en fase austenita se procede a enfriarlo. De este modo se produce la transformación directa y obtenemos el mismo material en fase martensita, mantiene la misma forma pero la martensita es mucho más deformable que la austenita. A continuación se le aplica una tensión mecánica externa que produce un fenómeno de deformación. Al cesar la fuerza permanece en el material una deformación residual. Si se calienta de nuevo el material por encima de Af (austenita finish) la deformación se elimina y el material vuelve a su forma original.

En la transformación martensítica se pueden crear sitios preferenciales para la formación de núcleos de martensita. Mediante un proceso de educación o entrenamiento se puede controlar la nucleación de martensita. La creación de estos sitios preferenciales se lleva a cabo con un proceso de variaciones cíclicas de temperatura, pudiendo llegar incluso a controlar el camino de la transformación martensítica durante el enfriamiento y el calentamiento, consiguiendo de este modo el efecto de memoria doble.

### 1.3.2 Superelasticidad

Hasta ahora hemos visto la aplicación de un esfuerzo externo en fase de martensítica y baja temperatura, pero también es posible inducir la transformación martensítica a temperaturas mayores que Af. La transformación martensítica se puede inducir, además de con variaciones de temperaturas mediante la aplicación de una tensión mecánica. Esto se debe a que el trabajo realizado por dicho esfuerzo supone una contribución adicional a la fuerza de la transformación, haciendo posible que ésta tenga lugar a temperaturas superiores.

El aumento de la temperatura de la transformación está limitado a tensiones inferiores al límite elástico. Por debajo de ese límite se pueden obtener deformaciones reversibles a temperaturas mayores que  $M_s$  (martensita start). La martensita inducida por tensión a partir de la fase austenita permite generar grandes deformaciones en el material que se recuperan cuando se elimina la carga. Esta característica permite diseñar dispositivos en los que, “a priori”, el material experimente deformaciones elásticas un orden superior a las del acero sin entrar en plasticidad. En la *figura 1.7* se muestra de forma esquemática este fenómeno.



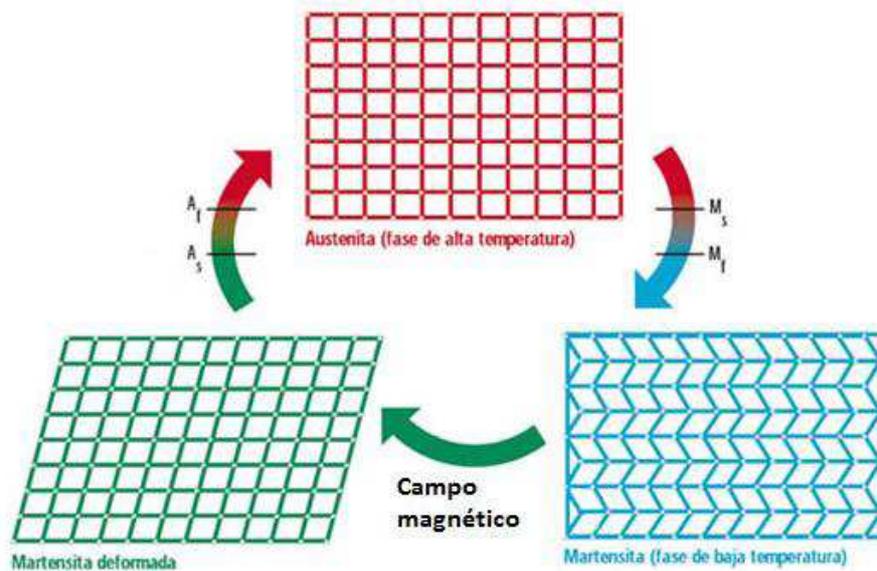
*.Figura 1.7 Representación gráfica de la propiedad superelástica de una SMA mediante la aplicación de una tensión mecánica en la fase de alta temperatura.*

Se puede observar que al aplicar tensión mecánica a una SMA en fase austenita provoca la transformación martensita y la deformación del material en fase martensita. Esto es así porque la martensita es mucho más deformable que la austenita. En un primer momento la muestra se opone a la deformación producto de la tensión aplicada porque la austenita es poco deformable, pero una vez se transforma en martensita la deformación se producirá de manera más fácil.

### 1.3.3 Deformación inducida con campo magnético

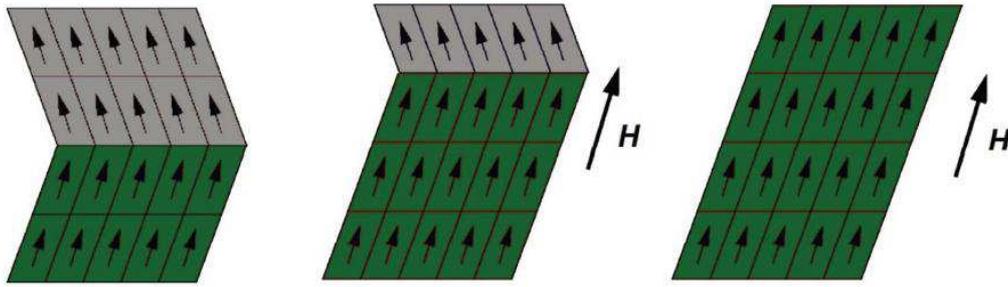
La deformación inducida por campo magnético es la capacidad de deformación de la estructura atómica sometida a la presencia de un campo magnético. Esta propiedad tiene como origen la transformación martensítica que provoca una estructura de dominios magnéticos ligada a la estructura de variantes y es conocida como MFIS (magnetic Field Induced Strain). En este caso, la aplicación de un campo magnético puede provocar la redistribución de los momentos magnéticos, y por consiguiente, la redistribución de variantes dando lugar a una gran deformación macroscópica. El momento magnético se atribuye a los átomos de Mn. La transformación martensítica se da entre austenita ferromagnética y martensita ferromagnética. Al someter estas aleaciones a un campo magnético externo, puede aumentar la temperatura de la transformación, aunque de manera poco significativa. Ésta característica no es de todas las aleaciones con memoria de forma, sólo se presenta en la FSMA (Ferromagnetic Shape Memory Alloys). La deformación inducida por campo magnético se da en martensitas termoelásticas que sean ferromagnéticas, por lo tanto el fenómeno tendrá lugar a temperaturas inferiores a la de

transformación ( $M_s$ ) y a la de Curie ( $T_c$ ). En la *figura 1.8* se muestra una representación del proceso que experimentan las MFIS en presencia de un campo magnético.



**Figura 1.8** Representación gráfica de la deformación obtenida mediante la aplicación de un campo magnético (efecto MFIS) enmarcado en el ciclo que representa el efecto memoria de forma.

Partimos de una muestra en fase austenítica y la enfriamos para que transforme a martensita, mucho más deformable. A continuación, sometemos a la aleación a la presencia de un campo magnético que provoque una deformación. La deformación producida permanece aunque cese el campo magnético. Si calentamos de nuevo la muestra por encima de  $A_f$ , ésta volverá a su forma original. La deformación inducida por campo magnético depende fuertemente de la tensión de demaclado, de la anisotropía magnetocristalina, y de la imanación de saturación [13,14]. Para que se produzca el efecto MFIS, es decir, para que se pueda inducir una deformación bajo campo magnético, es necesario conocer la relación entre los dominios magnéticos y la tensión en las fronteras de las variantes. Cuando el campo magnético externo es débil, los dominios orientados favorablemente aumentan de volumen mientras que los orientados desfavorablemente no, produciendo se primero una deformación reversible y al continuar aumentando el campo de forma irreversible. Sin embargo, cuando el campo magnético es fuerte la imanación gira en la dirección de la inducción magnética. Cuando la energía de anisotropía es elevada, las imanaciones están fuertemente ligadas a las orientaciones cristalográficas de cada variante. Por este motivo, si dicha energía de anisotropía es mayor que la energía de movimiento de las fronteras de cada variante, la aplicación de un campo magnético creará una presión en la frontera que provocara el crecimiento de las variantes orientadas en la dirección del campo externo. En la *figura 1.9* se observa la redistribución de los dominios magnéticos que se producen, por lo tanto, es un movimiento de variantes que implica la deformación macroscópica del material.



**Figura 1.9** Representación de una reorientación de variantes de martensita termoelástica a causa de la aplicación de un campo magnético ( $H$ ).

En este caso la deformación no desaparece al retirar el campo magnético como ocurría en la superelasticidad al retirar la tensión mecánica, si no que perdura. Además este fenómeno es diferente de la magnetostricción típica, en la cual la imanación rota hacia la dirección del campo pero sin cambiar la orientación de los dominios cristalinos.

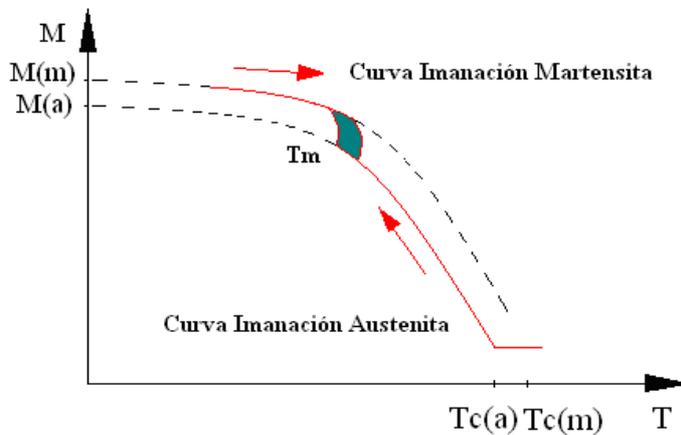
La deformación inducida por campo magnético (MFIS) obtenida en las FSMA ha sido muy estudiada en estos últimos años. En principio se desconocía el nivel de deformación que se podía obtener mediante este efecto. Bajo aplicación de campo magnético, se esperaba llegar a un nivel de deformación en martensita ferromagnética similar al de las deformaciones asociadas al efecto de memoria de forma. Este se pudo conseguir de forma experimental en el año 1996 [4], lo que motivó un gran trabajo de caracterización y optimización de efecto MFIS, ya que las altas magnitudes de deformación combinadas con la rápida respuesta al campo magnético en comparación con la respuesta térmica, hacen muy interesante este fenómeno de cara a una utilidad práctica. Las máximas deformaciones conseguidas mediante este fenómeno han sido obtenidas experimentalmente en el sistema Ni-Mn-Ga, siendo mucho mayores que las conseguidas por magnetostricción.

Las FSMA y el efecto de la transformación mediante un campo magnético y sus aplicaciones han sido estudiadas principalmente en el sistema Ni-Mn-Ga, donde se ha demostrado que la transformación martensítica, la entalpía de transformación, la anisotropía magnetocristalina y la imanación de saturación dependen fuertemente de la composición. Esta aleación ternaria presenta una deformación macroscópica inducida por campo magnético mucho más grande, pero su elevada fragilidad y la transformación a bajas temperaturas representa serios inconveniente para la implementación en dispositivos prácticos. Esto implica la necesidad de optimizar de alguna manera las propiedades de estas aleaciones, bien añadiendo un cuarto elemento al sistema Ni-Mn-Ga bien en nuevas aleaciones ternarias o cuaternarias. En la actualidad se conoce ya un gran número de aleaciones con MFIS, destacando las aleaciones Ni-Mn-Ga, Co-Ni-Ga, Co-Ni-Al, Ni-Fe-Ga y las basadas en Fe (Fe-Pt, Fe-Pd) y se ha demostrado que la adición de un cuarto elemento en el sistema Ni-Mn-Ga puede aumentar la temperatura de Curie y mejorar las propiedades mecánicas.

## 1.4 ALEACIONES Ni-Mn-In

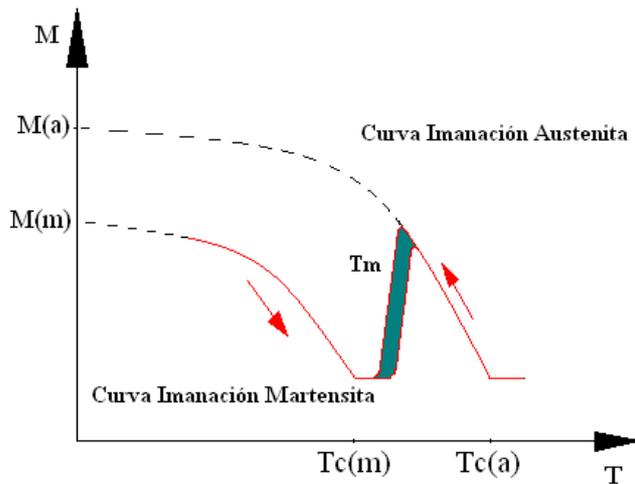
### 1.4.1 Aleaciones metamagnéticas

En las aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas convencionales, como las aleaciones Ni-Mn-X, se sabe que el momento magnético se atribuye principalmente a los átomos de Mn [13]. Aunque la familia de las aleaciones ternarias Ni-Mn-X muestran diferentes propiedades dependiendo del elemento X. En el caso de la aleación Ni-Mn-Ga, por ejemplo, los momentos magnéticos en la fase martensítica son mayores que los momentos en la fase austenítica [14,15]. Esto conlleva que la transformación martensítica se da entre una fase de austenita ferromagnética y una fase de martensita ferromagnética, como se puede ver en la *figura 1.10*.



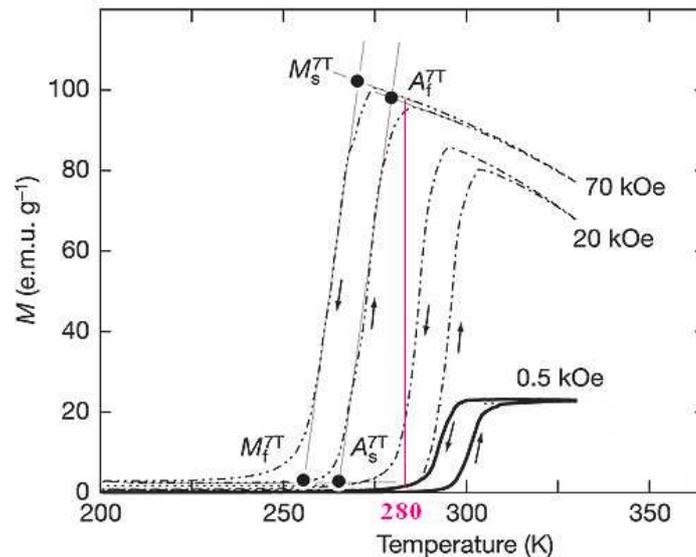
**Figura 1.10** Imanación en función de la temperatura en una aleación Ni-Mn-Ga con transformación martensítica desde una fase austenita ferromagnética a una fase martensita ferromagnética.

Podemos observar que el incremento de la imanación en la transformación martensítica es pequeño, con lo cual, la variación de la temperatura de la transformación martensítica apenas se verá afectada por la influencia de un campo magnético externo. Sin embargo, la aleación que se va a estudiar pertenece al sistema Ni-Mn-In [16-18], una aleación metamagnética. Diversas investigaciones han demostrado que, al contrario que en Ni-Mn-Ga, en este tipo de aleaciones, los momentos magnéticos en la fase martensítica son menores que los momentos en la fase austenítica. Esto conlleva que la transformación martensítica se puede dar entre una fase de austenita ferromagnética y una fase de martensita paramagnética, como se puede observar en la *figura 1.11*. Como consecuencia de la diferencia de imanación entre ambas fases, al someter a la aleación a un campo magnético externo, la variación de temperatura de la transformación martensítica entre los casos sin aplicación de campo magnético y con aplicación de campo magnético es mucho mayor que en las aleaciones ferromagnéticas. Gracias a esto se puede inducir la transformación martensítica en las aleaciones metamagnéticas. Es posible desplazar la temperatura de la transformación martensítica mediante la influencia de un campo magnético externo. Esto constituye una ventaja frente a las aleaciones ferromagnéticas donde resulta imposible inducir la transformación de fase.



**Figura 1.11** Gráfica explicativa del comportamiento del sistema Ni-Mn-In desde una fase austenita ferromagnética a una fase martensita paramagnética.

En este caso se puede apreciar que la diferencia de imanación entre la fase austenita ferromagnética y la fase martensita paramagnética es mayor que en el ejemplo anterior. Al ser éste incremento mayor la temperatura de la transformación martensítica variará. A continuación se va a comparar, a través de la *figura 1.12*, el comportamiento al aplicar tres campos magnéticos de diferente valor a una aleación metamagnética. Se puede observar que, a medida que se somete a la aleación a campos magnéticos de mayor valor, la transformación martensítica se produce a una menor temperatura respecto a la transformación martensítica para un campo magnético de menor valor. Generalmente es necesario aplicar altos campos magnéticos.



**Figura 1.12** Gráfica comparativa del comportamiento del sistema Ni-Mn-In, desde una fase austenita ferromagnética a una fase martensita paramagnética, cuando se aplican tres campos magnéticos de diferente valor.

En la *figura 1.12* se observa en color rosa, como ejemplo a 280K, que se puede inducir la transformación desde una fase martensítica a una fase austenítica, simplemente aplicando un campo magnético. Como podemos observar, a medida que el campo magnético es más fuerte, las temperaturas características de la transformación martensítica se desplazan hacia temperaturas más frías. Esta propiedad es el efecto magnetocalórico inverso gigante [19] que provoca la disminución de la temperatura de transformación en presencia de un campo magnético. Esta es una de las propiedades magnetocalórica que se han descubierto al estudiar la influencia de la presencia de un campo magnético con la transformación martensítica.

En las aleaciones ferromagnética se puede producir deformaciones macroscópicas mediante la aplicación de un campo magnético. Para ello estas aleaciones deben tener un alto nivel de anisotropía. Sin embargo estas deformaciones carecen de fuerza pues una tensión mecánica que provoque una deformación en sentido contrario inhabilita el efecto ferromagnético de memoria de forma. Por el contrario, en las aleaciones metamagnéticas se produce el cambio de forma porque se produce la transformación martensítica de austenita ferromagnética a martensita paramagnética. Como hemos comentado en el párrafo anterior, según el campo magnético al que sea sometido la aleación, la transformación puede tener lugar a muy diferentes temperaturas. Esta variación puede llegar hasta los 50 K. Esta deformación, producto de la transformación martensítica, es mucho más fuerte que la producida en las aleaciones ferromagnéticas y, además, debido al efecto magnetocalórico inverso, se pueden utilizar como sistema de refrigeración ya que tiene la ventaja de que no son contaminantes.

#### 1.4.2 Aleaciones Ni-Mn-In-Co

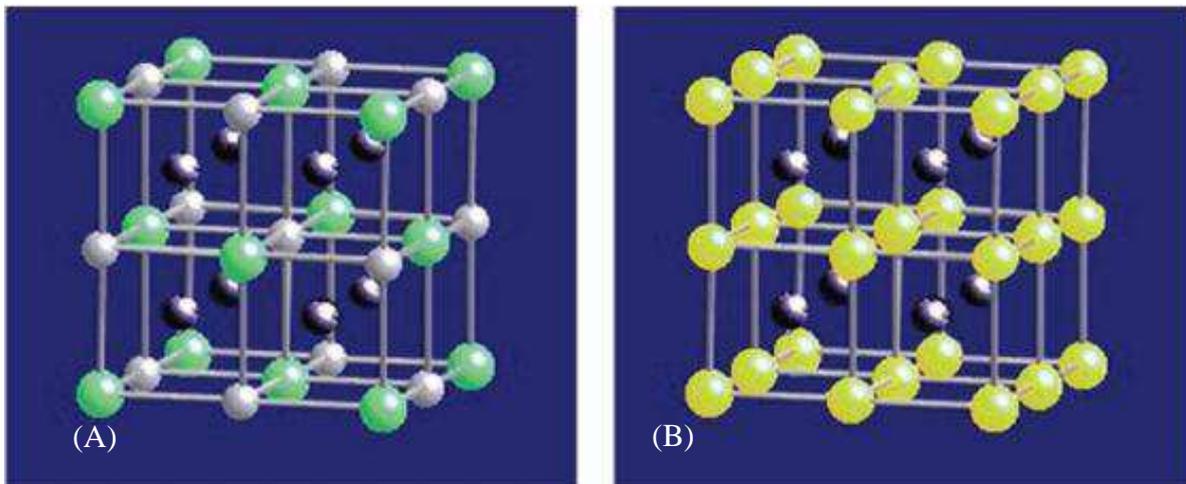
Se han realizado diversos estudios acerca de aleaciones ternarias (Ni-Mn-In, Ni-Mn-Ga) presentando propiedades similares, pero no se ha estudiado todavía la influencia de los tratamientos de temple en la aleación Ni-Mn-In-Co, por ello vamos a explicar primero las propiedades de la aleación Ni-Mn-In.

Las aleaciones de tipo Heusler (Ni-Mn-X) han sido estudiadas por las propiedades que presentan y posibilidades que tienen por presentar ferromagnetismo en fase martensita. Gracias a ello se puede inducir el efecto memoria de forma mediante la aplicación de un campo magnético. Las aleaciones Ni-Mn-In han sido muy estudiadas y se ha comprobado que la temperatura de la transformación martensítica y la temperatura de Curie dependen de la composición y del grado de orden [16,20,21]. Entre las aleaciones metamagnéticas recientemente se ha descubierto que las basadas en Ni-Mn-In-Co son las que presentan mayores desplazamientos de las temperaturas de la transformación martensítica, efecto magnetocalórico inverso y una magnetoresistencia gigante. Si se añade Co a la aleación Ni-Mn-In, aumentan tanto la temperatura de Curie como la imanación de saturación, teniendo como consecuencias una mejora del efecto magnetocalórico y una mayor deformación por campo magnético [19]. Es por ello que este proyecto se centra en el estudio de la influencia de los tratamientos de temple y envejecimiento en esta aleación cuaternaria.

## 1.5 Influencia del orden atómico

Se ha demostrado que la variación de las temperaturas características y el magnetismo son dependientes tanto de la composición atómica como de los tratamientos térmicos aplicados en las aleaciones Ni-Mn-Ga y Ni-Mn-In [21,27].

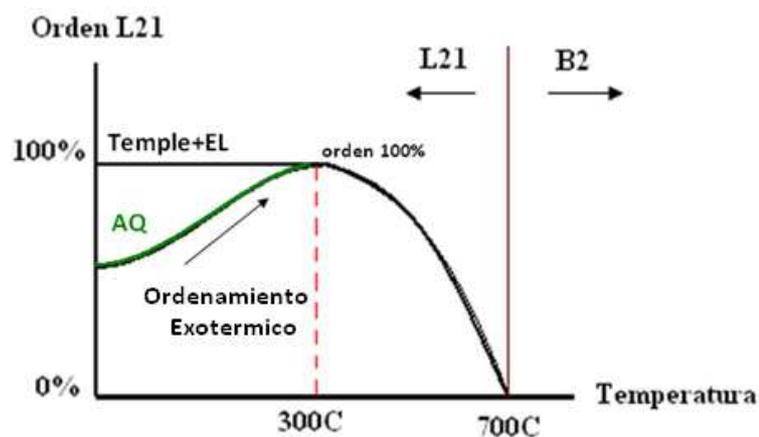
Por ello es importante distinguir entre los dos tipos de estructuras de orden propias de estas aleaciones que se muestran en *la figura 1.13*. Por simplicidad hemos recurrido a presentar la estructuras en Ni-Mn-In y, en relación a la adición de Co, decir que este se encontrará, en principio, en el lugar del Ni al que sustituye. Por un lado, en la *figura 1.13 (A)*, está representada la estructura  $L2_1$ , siendo ésta una estructura de orden a segundos vecinos. Podemos observar que se trata de una estructura FCC. El Ni, de color negro, ocupa la posición central del cubo mientras que los átomos de Mn e In, representados en color verde y gris respectivamente, se alternan en los vértices de manera ordenada. Esta estructura se observa a bajas temperaturas. Por otro lado, a altas temperaturas tiene lugar la estructura B2 de orden a primeros vecinos. En esta estructura, los átomos de Ni, representados en color negro, se encuentran en el centro de las celdas y los átomos de Mn e In, representados de color amarillo, ocupan las subredes de los vértices de forma aleatoria. Esta estructura B2, como se puede comprobar, se muestra más desordenada que la estructura  $L2_1$ .



**Figura 1.13** Representación de las estructuras  $L2_1$  (A) y B2 (B.) de la fase austenítica del sistema NiMnIn.

El orden atómico puede ser modificado cambiando la composición de la aleación o bien según los diferentes tratamientos térmicos que sufra la aleación. Cuando hay un exceso de átomos de un componente, éstos no tienen porque ocupar el lugar de los átomos del material que se encuentra por defecto. Por ejemplo, cuando hay un exceso de átomos de Mn se posicionan en el lugar del In. En cuanto a los tratamientos térmicos, si enfriamos muy rápidamente la muestra obtendremos un grado de orden menor que si la enfriamos lentamente. Del segundo modo la muestra presentara una estructura  $L2_1$  mientras que del primer modo la aleación se encontrará en una estructura desordenada más próxima a B2.

Esta estructura B2 la encontramos a altas temperaturas, por encima de los 1000 K. A estas temperaturas la aleación presenta microestructuralmente muchos defectos y, si se enfría rápidamente, conseguiríamos un cierto grado de orden debido a la presencia de dichos defectos. En cambio, si enfriamos rápidamente la muestra desde por debajo de los 1000 K, la presencia de defectos disminuye y no se llegaría a conseguir el grado de orden del modo anterior. El proceso de ordenamiento atómico se puede producir de dos maneras; con un enfriamiento lento después de un temple o con un calentamiento después de templar la muestra y haber congelado una estructura desordenada próxima a B2. En la primera de ellas, al enfriar lentamente la aleación se consigue que los átomos de Mn e In se ordenen por sí mismos en los vértices de los cubos mientras que el Ni permanece en el centro de la celda. La segunda manera consiste en calentar la muestra por encima del pico exotérmico asociado al orden atómico. Estas aleaciones presentan alrededor de los 600 K un proceso de ordenamiento atómico representado por un pico exotérmico. Este proceso es irreversible, ya que, una vez alcanzado, la muestra permanece ordenada hasta que se vuelva a templar. A continuación, se representa de forma esquemática en *la figura 1.14*, la evolución del grado de orden hacia una estructura L2<sub>1</sub> en función de la temperatura alcanzada con el tratamiento de envejecimiento post-templado. En primer lugar, observando la figura se observa que el orden en una muestra recién templada es menor que el orden de una muestra enfriada lentamente. Siguiendo con la descripción de la figura, se observa que el proceso de ordenamiento que tiene que experimentar una muestra recién templada que se encuentra inicialmente desordenada, se produce mediante el calentamiento de ésta hasta la temperatura alrededor de 600 K donde finalmente se ordena. Como hemos dicho anteriormente, podemos ver que alrededor de los 1000 K se presenta la frontera entre los dos tipos de estructuras, B2 y L2<sub>1</sub>. Estas temperaturas varían dependiendo de la aleación [21,22], por ejemplo, en la aleación NiMnGa éstas aumentan.



**Figura 1.14** Representación del grado de orden L2<sub>1</sub> frente a la temperatura para una aleación Ni-Mn-In.

Cabe comentar que 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 estudiado NiMnIn, la temperatura de transformación martensítica ( $T_m$ ) disminuye como consecuencia del incremento del grado de orden atómico de la estructura  $L2_1$ , mientras que la temperatura de Curie aumenta [20,21]. Además, se ha relacionado el orden atómico de la estructura  $L2_1$  con las posibles ubicaciones de los átomos de Mn en la red cristalina. De tal forma que, cuando los átomos de Mn se sitúan en su correspondiente subred aumenta el grado de orden atómico  $L2_1$  incrementando el momento magnético al encontrarse en su correspondiente subred. En el caso contrario, cuando los átomos de Mn se encuentran en la subred del Indio, disminuye el orden atómico  $L2_1$ , y los átomos de Mn se acoplan antiferromagnéticamente disminuyendo el momento magnético y por tanto disminuyendo también la temperatura de Curie.

## 1.6 Objetivos

El objetivo de este proyecto fin de carrera es el estudio del efecto de tratamientos térmicos de templado y envejecimiento post-templado en la transformación martensítica y en la temperatura de Curie en una aleación en base Ni-Mn-In-Co.

En estudios anteriores se han analizado la influencia de tratamientos de temple y envejecimiento en aleaciones Ni-Mn-In, pero hasta la fecha no se ha realizado ningún estudio similar en aleaciones Ni-Mn-In-Co. Es por ello que en este proyecto se va a estudiar como afecta el Co en las temperaturas de la transformación martensítica y en la temperatura de Curie después de diferentes tratamientos de temple y envejecimiento post-temple. También se va a estudiar la influencia de tratamientos de envejecimiento en el proceso de ordenamiento atómico que tiene lugar al calentar una muestra recién templada, analizando la energía de activación de dicho proceso mediante el método de Kissinger.

Los objetivos básicos son:

- Análisis microestructural y microanálisis de la aleación con el microscopio electrónico de barrido.
- Realización de temples desde distinta temperatura y estudio de su influencia en las temperaturas de transformación martensítica y en la temperatura de Curie.
- Aplicación de un proceso de envejecimiento a la muestra y análisis de su influencia en la evolución de las características de la transformación martensítica y de la temperatura de Curie. Estudio del proceso de ordenamiento atómico.
- Estimación de la energía de activación del proceso de ordenamiento atómico en Ni-Mn-In Co.

## 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Las técnicas y equipos empleados para la consecución de los objetivos expuestos anteriormente son los siguientes.

### 2.1 Elaboración y preparación

El total de las aleaciones utilizadas en la realización de este proyecto han sido elaboradas en el laboratorio de la Universidad Pública de Navarra del departamento de Física.

Para ello se ha utilizado un horno de arco con capacidad para fundir piezas de hasta 20g. Este horno basa su funcionamiento en la creación de un arco eléctrico entre un electrodo y el material a fundir. El arco se crea al descargar electrones entre los dos electrodos mediante una corriente que puede llegar hasta 200 A. capaz de alcanzar temperaturas de alrededor de 3773 K. El horno, para trabajar, necesita que se cree una atmósfera inerte de argón, para ello dispone de una bomba de vacío y una válvula para el conducto del argón.

#### 2.1.1 Preparación de la muestra

Para la obtención de muestras pequeñas a partir de los lingotes elaborados se utiliza una sierra de diamante de baja velocidad, en concreto se utilizó una “Buehler isomet low speed saw” refrigerada por agua con un filo de diamante de 1 milímetro de espesor. Con esta sierra se obtienen de la muestra original discos con un peso del orden de 100 mg. Además, el corte realizado es bastante fino con lo que se gana bastante a la hora de pulir la muestra con los paños al agua para la encapsulación. En la *figura 2.1* se muestra una imagen de la sierra de diamante utilizada.



*Figura 2.1* Imagen de la sierra de disco utilizada durante la consecución del proyecto modelo Buehler isomet low speed saw.

Se puede observar el brazo basculante en el que se sujeta el lingote y en el que se puede poner peso si fuera necesario. También encontramos la rueda con la que regular la velocidad del disco.

### 2.1.2 Encapsulado para microanálisis

Para poder realizar un estudio de la microestructura de las muestras es necesario realizar un encapsulado previo de las muestras. Dicho encapsulamiento consiste en la fijación de las muestras en un cilindro sólido y translúcido, a base de resinas. Se parte de un disco cortado con la sierra antes mencionada y se coloca con la parte lisa cortada boca abajo en un recipiente cilíndrico de plástico previamente limpiado con antiadherente. A continuación, se vierte con cuidado una mezcla de resina (Buehler epoxicure resin) y endurecedor (buehler esposicure hardener) con la relación de cinco partes de resina por una parte de endurecedor, la cuál ha sido bien mezclada en otro recipiente. Para que se solidifique se deja en reposo durante 24-48 horas hasta que el endurecedor haga efecto. En la *figura 2.2* se muestran los productos utilizados para la encapsulación.



*Figura 2.2 Resina y endurecedor empleados para realizar el encapsulamiento.*

### 2.1.3 Pulido

Después de los tratamientos térmicos realizados en el horno aparecen en la superficie de la muestra oxidaciones producidas por el temple. Estas oxidaciones tienen que ser pulidas para que haga buen contacto con el portamuestras del equipo DSC. Para ello se utilizaba un paño de 400 micras. Para el encapsulamiento se realiza un pulido más cuidadoso. También se comienza con el paño de 400 micras y a continuación se pule la muestra con paños de rugosidad cada vez más fina llegando hasta las 0.05 micras. La utilización de estos paños requiere que se haga el pulido con agua. En la *figura 2.3* se muestran todos los paños utilizados en este proceso.



*Figura 2.3* Detalle de los paños utilizados para pulir la muestra en el proceso de preparación para el encapsamiento.

#### 2.1.4 Báscula

La báscula que hemos utilizado para pesar es una Mettler Toledo con el miligramo como unidad de medida con un error de milésimas de miligramo. Es de uso táctil para abrir y cerrar la puerta para introducir la muestra a pesar. Esta báscula se ha empleado para calcular la masa después de cada temple ya que hay que limar la cara que va a estar en contacto con el portamuestras, y este con el termopar, para que haga buen contacto. Este paso es importante ya que el cálculo de la masa es necesario en el DSC para calcular la entalpía. Cabe destacar que esta báscula estaba apoyada en una mesa de mármol perfectamente equilibrada para no interferir en la obtención de datos. Para no alterar el proceso, era conveniente que no hubiese nada más apoyado sobre dicha mesa. En la *figura 2.4* se muestra una fotografía de la báscula empleada.

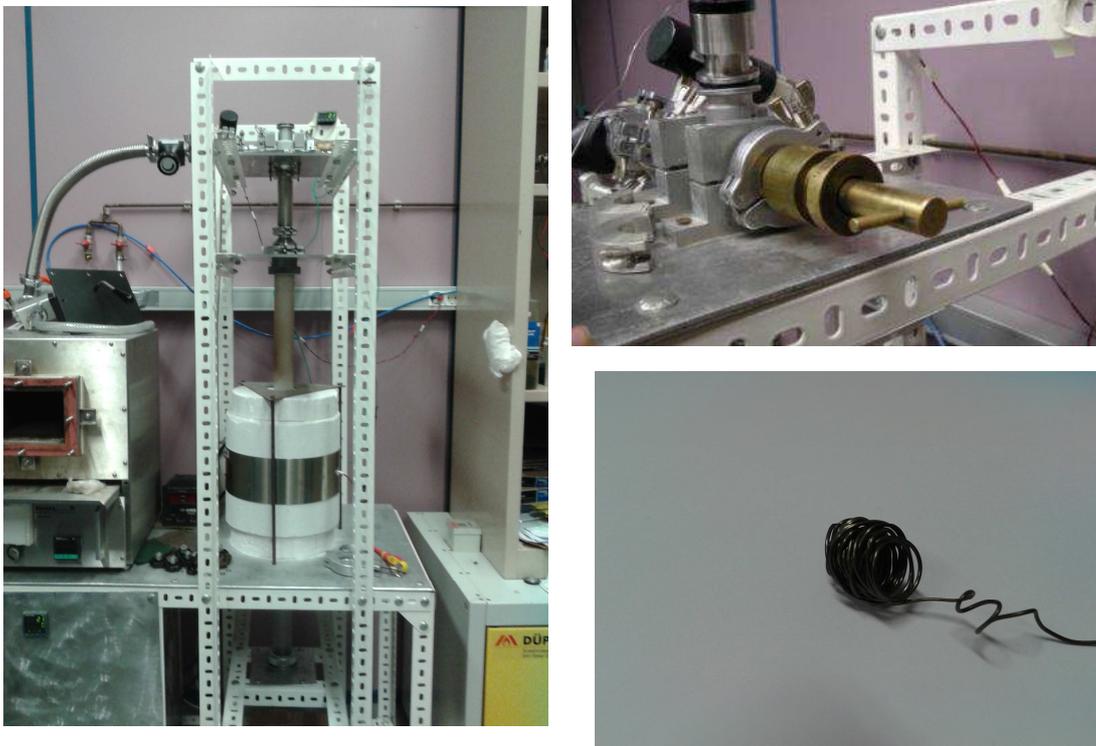


*Figura 2.4* Detalle de la báscula utilizada Mettler Toledo.

## 2.2 Tratamientos térmicos

### 2.2.1 Horno vertical de vacío

En este horno se han realizado todos los tratamientos térmicos. Consta de un tubo de cuarzo que lo atraviesa de arriba abajo y en la parte central cuenta con un aislante térmico o mufla. El tubo, a su paso por la mufla, tiene un arrollamiento eléctrico, por el que pasa una corriente eléctrica que tiene la misión de calentar el horno. La temperatura máxima que puede alcanzar está limitada por la temperatura de fusión del tubo de cuarzo, por lo que se pueden realizar tratamientos de hasta 1300 K. En la *figura 2.5* se observan diferentes secciones del horno vertical.



*Figura 2.5* Imágenes del horno vertical de cuarzo del laboratorio.

Los tratamientos realizados en este horno han sido tratamientos de temple. Los tratamientos de temple se caracterizan por calentar un material metálico a temperaturas altas ( $T > 773$  K) y someterlo posteriormente a un rápido enfriamiento. En nuestro caso el enfriamiento se realiza dejando caer rápidamente la muestra en un recipiente con agua a 273 K. Para realizar los temple hay que introducir las muestras en unas cestas que están hechas de Kanthal (Fe-Cr-Al). En la *figura 2.5* se muestra una de las cestas utilizadas. Estas cestas se enrollan en un alambre del mismo material que cuelga de un pasador extraíble que el horno tiene en la parte superior. Cuando la muestra alcanza la temperatura deseada se extrae el pasador y la muestra cae al recipiente con agua a 273 K. Para colocar el alambre que

contiene la muestra en el interior, el horno dispone de una abertura de entrada en la parte superior. Del mismo modo, para que caiga la muestra en el recipiente de agua dispone de una abertura inferior de salida. Tanto la entrada como la salida se pueden cerrar herméticamente mediante un o´ring y una mordaza con tornillo y tuerca de mariposa como se ilustra en la *figura 2.6*. Para realizar el temple primero hay que purgar el horno de aire para que el oxígeno de éste no oxide la muestra. Para ello dispone de una bomba de vacío y una válvula para regular la entrada de argón. Se realizan cuatro vacíos hasta una presión de  $-3.1 \times 10^{-2}$  mbar y después de cada uno de ellos se introduce argón en el horno hasta una presión de  $2.1 \times 10^1$  mbar.



*Figura 2.6* Imagenes del o´ring y mordaza.

## 2.3 Técnicas de caracterización

El análisis microestructural se ha realizado en el microscopio electrónico de barrido (MEB) y al calorímetro diferencial de barrido (DSC). Gracias a ellos hemos podido obtener micrografías a diferentes aumentos de la superficie de la muestra y también hemos podido realizar un microanálisis de la composición porcentual en diferentes zonas de la muestra. También hemos podido estudiar los efectos de los diferentes tratamientos térmicos sobre la aleación.

### 2.3.1 Microscopio electrónico de barrido

El microscopio electrónico de barrido, o SEM (Scanning Electron Microscope), empleado es el modelo *JSM-5610LV*. Éste utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta calidad, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a

una alta resolución. Del mismo modo, también es posible realizar microanálisis porcentual de la composición química de la muestra en distintas zonas para comprobar la homogeneidad y la composición tras la fusión y el temple. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEM sólo requiere que estas sean conductoras. La utilización este tipo de equipos es bastante complejo. En *figura 2.7* se muestra una fotografía del microscopio electrónico de barrido utilizado.



*Figura 2.7* Microscopio óptico de barrido modelo JSM-5610LV utilizado para el proyecto.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra generalmente es recubierta con una capa delgada de un metal, como el oro en nuestro caso, para darle propiedades conductoras. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV o una imagen digital. Permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos. La luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie.

En el microscopio electrónico de barrido es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio. Este proceso se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1.000 a 30.000 voltios. Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra; puede haber por ejemplo, electrones rebotados como las bolas de billar. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X, electrones Auger, etc. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido.

### 2.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

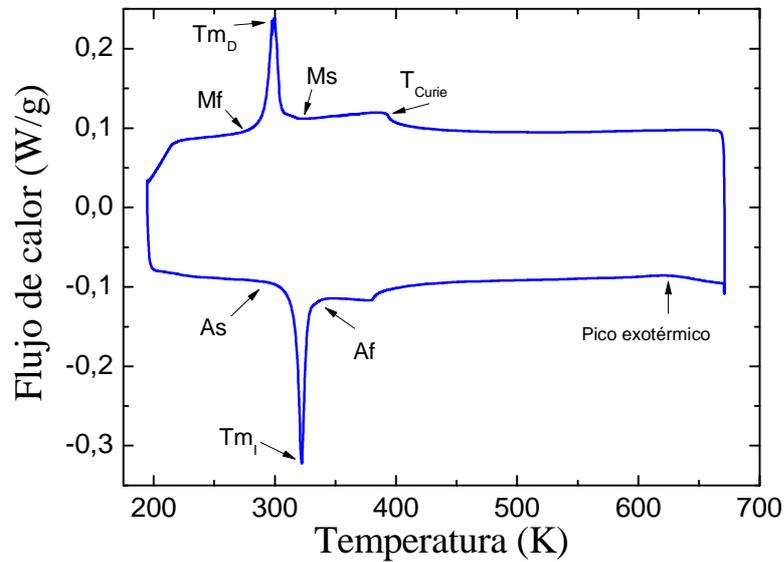
La Calorimetría de barrido diferencial (del inglés: Differential Scanning Calorimetry o DSC) es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. El que hemos utilizado es un TAQ100. Generalmente, el programa de temperatura para un análisis DSC es diseñado de tal modo que la temperatura del portador de muestra aumenta linealmente como función del tiempo. La muestra de referencia debería tener una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperaturas en que vaya a tener lugar el barrido. El principio básico de esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como un cambio de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El que fluya más o menos calor a la muestra depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico. Nosotros hemos utilizado portamuestras o ‘pans’ de aluminio. Para que su funcionamiento sea correcto, el DSC va conectado a una bombona de nitrógeno que suministra este gas a una presión de 1bar para que la pieza a estudio no se oxide. La *figura 2.8 (A)* es una fotografía de todo el equipo DSC. En la *figura 2.8 (B)* se muestra en detalle el lugar de los “pans”, uno contendrá la muestra y el otro permanecerá vacío.



*Figura 2.8* Equipo DSC Q 100 (A) y detalle de los pans (B).

Gracias al DSC hemos podido obtener los datos de temperatura de los pico de transformación,  $T_{mD}$  para la transformación martensítica directa y  $T_{mI}$  para la transformación martensítica inversa, las temperaturas de inicio de cada transformación,  $M_s$  (martensita start) y  $M_f$  (martensita finish) en el caso de la transformación directo y  $A_s$  (austenita start) y  $A_f$  (austenita finish) en el caso de la transformación inversa. También hemos recogido los datos de la entalpía ( $H$ ) que es el área del pico de transformación, así como la temperatura de Curie que es la temperatura a partir de la cual deja de tener propiedades magnéticas la muestra que trabajamos. Otros datos importantes son la histéresis que, como hemos mencionado en el apartado 1.2, es la diferencia de temperaturas entre los máximos de cada pico de austenita y martensita. Por último, el DSC también nos da la

posibilidad de estudiar el pico exotérmico asociado al orden atómico. En la *figura 2.9* se muestra un termograma obtenido a partir de los datos recogidos en una medida en el DSC.



**Figura 2.9** Termograma de una muestra medida en el DSC.

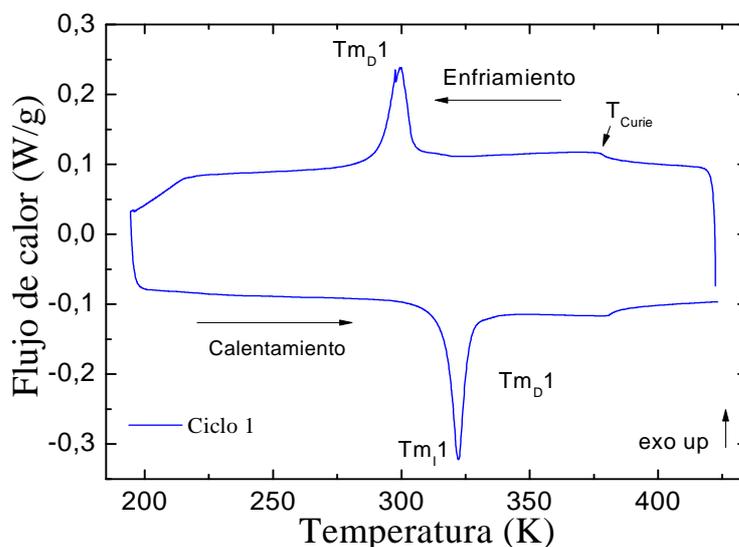
El rango de temperaturas de medida puede ir desde los 193 K hasta los 673K, con diferentes rampas que pueden variar desde 1K/minuto hasta los 40K/minuto. Para realizar nuestro estudio hemos aprovechado al máximo esta herramienta ya que los ciclos realizados alcanzaban tanto el máximo como el mínimo de temperatura.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se van a estudiar los efectos que producen los tratamientos térmicos de temple en las propiedades de la transformación martensítica en una aleación metamagnética con memoria de forma en base Ni-Mn-In-Co. En primer lugar se ha llevado a cabo una caracterización microestructural de la aleación a estudiar mediante microscopía electrónica de barrido. A continuación, se han determinado las temperaturas de transformación martensítica y magnética, así como la entalpía y la entropía de transformación a partir de las medidas de calorimetría DSC. Una vez caracterizada la muestra, se ha procedido al análisis de la evolución de las temperaturas de transformación con los diferentes tratamientos térmicos. Finalmente se ha obtenido la energía de activación del proceso de ordenamiento atómico que tiene lugar al calentar la muestra recién templada.

#### 3.1 Caracterización

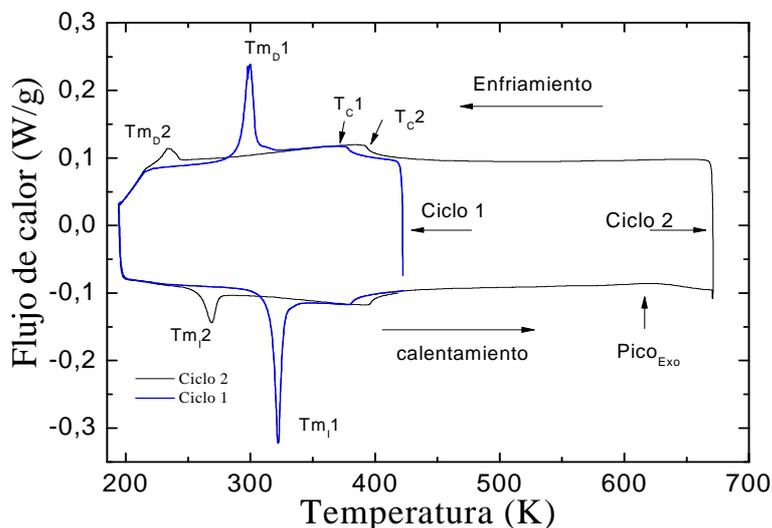
Con el fin de determinar si la aleación elaborada presentaba transformación martensítica y magnética, lo primero que se realizó fue una medida DSC consistente en un ciclo de calentamiento y enfriamiento entre 193K y 423 K. Ésta medida se realizó con una muestra previamente templada desde 1173 K. Los datos obtenidos están representados en el termograma de la *figura 3.1*.



*Figura 3.1* Termogramas de la primera medida realizada en el DSC.

Se puede observar la presencia de dos picos bastante pronunciados y estrechos. Estos picos presentan histéresis, ya que sus máximos se encuentran a distinta temperatura, por lo tanto se puede asociar estos picos a los picos de la transformación martensítica. También observamos una inflexión en el termograma a temperaturas más altas que de la transformación martensítica. El hecho de que no presente histéresis parece indicar que dicha inflexión corresponde a la transición magnética de segundo orden entre austenita paramagnética y austenita ferromagnética, es decir, corresponde con la temperatura de

Curie. Una vez confirmada la presencia de transformación martensítica, se realizó una segunda medida DSC aumentando la temperatura máxima del ciclo de calentamiento hasta los 673 K en una muestra templada también desde 1173 K. De esta forma se pretendía explorar la existencia de otros procesos a más altas temperaturas. Esta segunda medida corresponde con la *figura 3.2*.



**Figura 3.2** Termograma correspondiente a la segunda medida realizada en el DSC.

En la curva de calentamiento de esta segunda medida se aprecia entorno a los 600 K un pico. El proceso asociado a dicho pico es un proceso irreversible, ya que no aparece en calentamientos posteriores. Según lo comentado en el apartado 1.5 cabe pensar que se trata de un proceso de ordenamiento atómico, similar al observado en otras aleaciones con memoria de forma (Ni-Mn-In, Ni-Mn-Ga,...). Como se puede observar en el termograma, los picos de transformación en este segundo ciclo son más pequeños y de distinta forma a los picos del primer ciclo, además, aparecen a menor temperatura. Sin embargo, la inflexión que relacionamos con la temperatura de Curie aparece a temperaturas más altas. Esta evolución de las temperaturas de transformación y estructural coinciden con la descrita en Ni-Mn-In con la consecución de un proceso de ordenamiento. El efecto que tiene este pico exotérmico en las temperaturas de transformación y en la temperatura de Curie se analizará en el apartado 3.2.2.

### 3.1.1 Caracterización microestructural.

En este apartado se ha realizado un microanálisis de la composición y un estudio de la microestructura de la aleación. Para ello se ha encapsulado la muestra, según se ha descrito en el apartado 2.1.2, y se procedió al análisis en el microscopio electrónico de barrido de una muestra templada desde 1173K. Por un lado el MEB permite obtener la composición porcentual en diferentes zonas de la muestra y, por otro, proporciona micrografías a partir de las cuales se puede obtener información acerca de la microestructura de la aleación

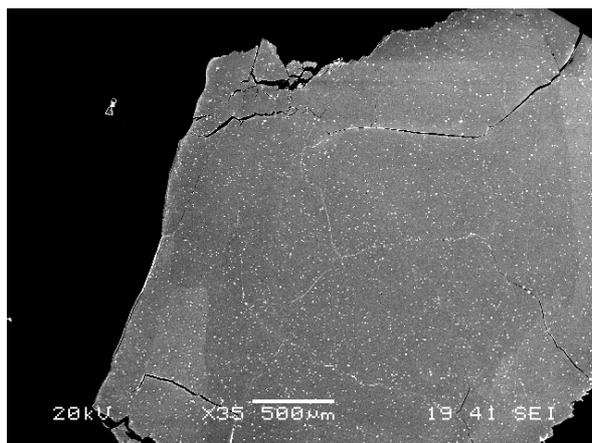
(presencia de diferentes fases, defectos, tamaño y morfología de los granos). Los resultados del microanálisis se muestran en la *tabla 3.3*.

	Ni (atomic %)	Mn (atomic %)	In (atomic %)	Co (atomic %)
<b>zona 1</b>	44,79	36,22	14,3	4,69
<b>zona 2</b>	43,94	36,12	14,62	5,32
<b>zona 3</b>	44,46	36,66	14,03	4,84
<b>Promedio</b>	<b>44,4 ±0,4</b>	<b>36,3 ±0,3</b>	<b>14,3 ±0,3</b>	<b>5 ±0,35</b>

**Tabla 3.3** Datos de los porcentajes de cada elemento en las diferentes zonas medidas por el MEB.

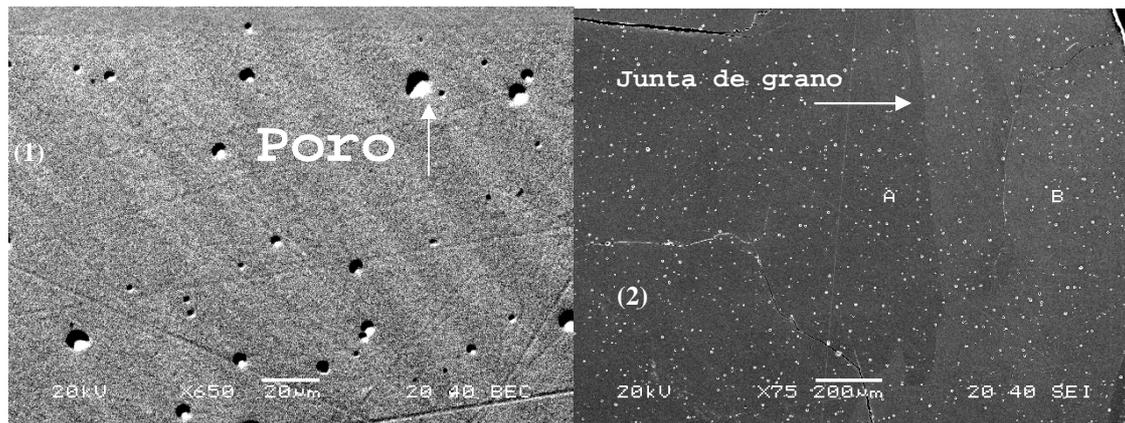
Se puede comprobar que los porcentajes en las tres zonas analizadas son muy similares. El error promedio es pequeño, es decir, hay poca dispersión, por lo que se puede afirmar que la muestra es, en principio, bastante homogénea.

Con el fin de analizar la microestructura, en la *figura 3.4* se muestra una micrografía realizada a 35 aumentos.



**Figura 3.4** Micrografía tomada a 35 aumentos.

Se observan zonas con diferentes contrastes, gran cantidad de pequeños puntos blancos y varias grietas. En el microanálisis se han obtenido en todos los casos prácticamente la misma composición, lo que demuestra la presencia de una sola fase. Para estudiarlo en mayor detalle se realizaron micrografías a mayores aumentos como muestra la *figura 3.5*.



**Figura 3.5** Micrografía tomada a 650 aumentos (1) y micrografía tomada a 75 aumentos (2).

A partir de la micrografía (1) tomada a 650 aumentos se han identificado a los puntos blancos como poros. También se pueden observar franjas de distinto color características del relieve martensítico. Su presencia está de acuerdo con el hecho de que la micrografía está realizada a temperatura ambiente donde la muestra se encuentra en fase martensítica, tal y como indica el termograma de la *figura 3.1*, donde, además, se muestra que la temperatura de transformación está por encima de la temperatura ambiente. En la micrografía (2) se aprecian dos zonas de diferente color, (a) y (b), que han sido analizadas y nos indican que tienen la misma fase composicional. Tal y como se indica en la figura son dos zonas con diferente orientación cristalográfica separadas por una junta de grano.

Del análisis microestructural podemos deducir que la muestra es bastante homogénea y que no se aprecia la presencia de precipitados. También confirmamos que se encuentra en fase martensítica, por lo tanto la muestra es apta para el estudio.

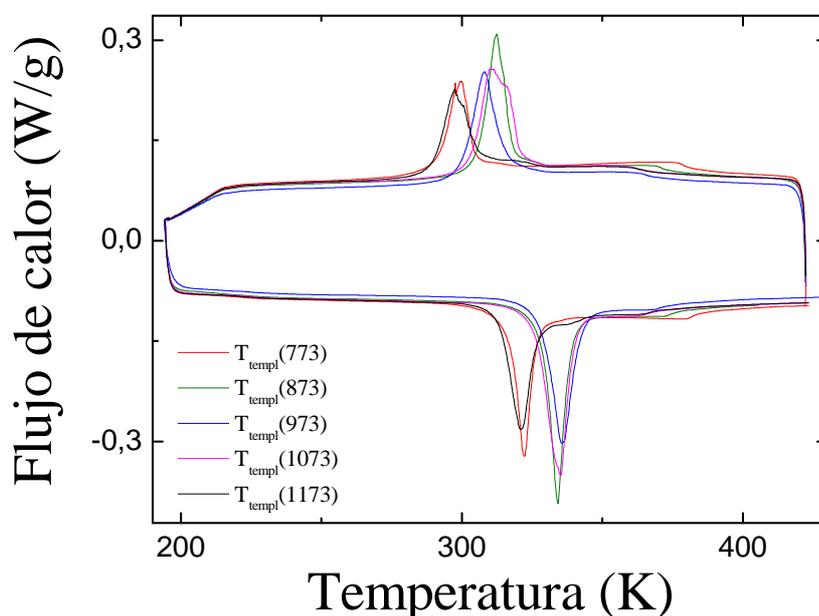
## 3.2. Tratamientos térmicos.

Una vez caracterizada la microestructura de la aleación, se procedió a realizar diferentes tratamientos térmicos para estudiar la evolución de transformación martensítica y de la temperatura de transición magnética.

### 3.2.1 Tratamientos de temple.

En este apartado se ha estudiado la respuesta de la aleación a los distintos tratamientos térmicos de temple. Para ello se han realizado tratamientos de temple desde diferentes temperaturas (en el intervalo 773 K-1173 K). Para analizar la influencia del temple en las temperaturas de la transformación martensítica, temperatura de Curie y del pico exotérmico relacionado con el ordenamiento atómico se ha realizado una medida DSC en la aleación recién templada. La medida ha consistido en un ciclo de calentamiento/enfriamiento entre

193 K y 673 K a una velocidad constante de 10K/min. En la *figura 3.6* se recogen los distintos termogramas obtenidos.



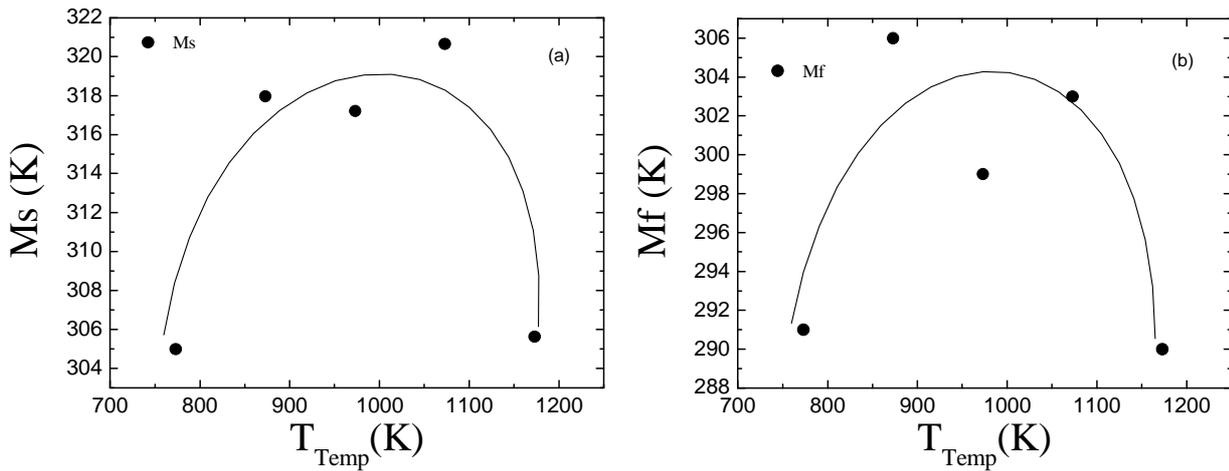
**Figura 3.6** Termogramas correspondientes a la aleación templada desde diferentes temperaturas.

Como se puede observar, tanto la temperatura a la que aparecen los picos de transformación martensítica como la temperatura de Curie varían con la temperatura de templeado. A partir de esta medida en el DSC se han obtenido las temperaturas características de la transformación martensítica, la temperatura de Curie y los valores de la entalpía y de la entropía de transformación, todos ellos recogidos en la *tabla 3.7*.

$T_{temp}$ (K)	$T_{mD}$ (K)	$T_{mI}$ (K)	$M_s$ (K)	$M_f$ (K)	$A_s$ (K)	$A_f$ (K)	$\Delta H_D$ (J/g)	$\Delta H_I$ (J/g)	$\Delta S_D$ (J/g)	$\Delta S_I$ (J/g)	$T_{Curie}$ (K)
<b>773</b>	300	322	305	291	317	327	8,1	10,4	0,027	0,033	377
<b>873</b>	312	334	318	306	328	339	11,6	13,1	0,037	0,039	368
<b>973</b>	308	335	317	299	327	343	11,3	14,3	0,037	0,043	362
<b>1073</b>	310	335	321	303	326	341	13,1	14	0,042	0,043	358
<b>1173</b>	297	321	306	290	313	327	11	15,8	0,037	0,049	359

**Tabla 3.7** Temperaturas de transformación martensítica, cambio de entalpía ( $\Delta H$ ) y entropía ( $\Delta S$ ) en la transformación y temperatura de Curie.

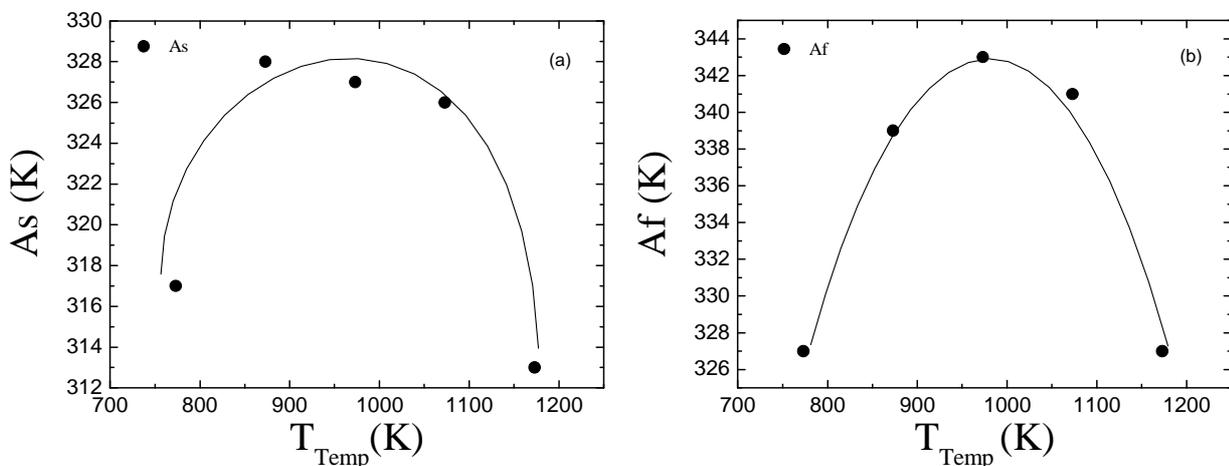
La influencia del tratamiento de temple en los diferentes parámetros se puede analizar a partir de la representación gráfica de dichos parámetros en función de la temperatura de temple. En la *figura 3.8* se representa la evolución de  $M_s$  (martensita start) y  $M_f$  (martensita finish) con la temperatura de temple.



**Figura 3.8** Evolución de las temperaturas  $M_s$  y  $M_f$  en función de la temperatura de temple.

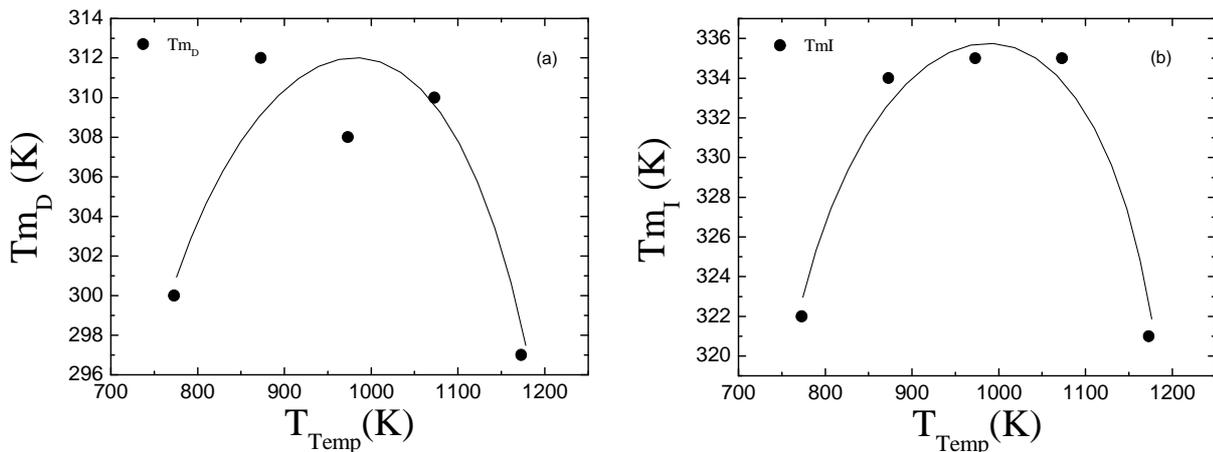
Como se puede observar, el comportamiento en ambos casos es similar. Para temperaturas de temple inferiores a 1073 K, las temperaturas de la transformación martensítica aumentan con el aumento de la temperatura de temple alrededor de 15 K, mientras que con el temple a 1173 K descienden bruscamente.

En la transformación inversa se repite el mismo patrón en cuanto a las temperaturas características como refleja la *figura 3.9*.



**Figura 3.9** Evolución de las temperaturas  $A_s$  (a) y  $A_f$  (b) de la aleación según el temple realizado.

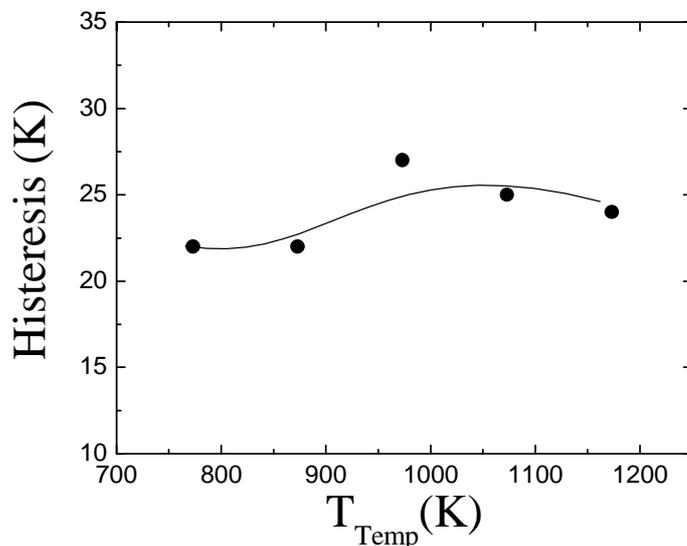
Al igual que en la transformación directa, las temperatura de la transformación inversa aumentan con el aumento de la temperatura de temple y disminuyen para el temple realizado a 1173 K. La variación de temperatura de las temperaturas de transformación tiene la misma magnitud que en la transformación directa. El comportamiento paralelo de las temperaturas de transformación directa e inversa está de acuerdo con la escasa influencia del templado en la anchura de los picos de transformación como se observa en la *figura 3.6*.



**Figura 3.10** En la gráfica (a) se representan los picos de la transformación directa, y en la (b) los picos de la transformación inversa.

Del mismo modo se puede observar en la *figura 3.10* que la temperatura a la que tiene lugar el máximo del pico de transformación tanto en la transformación directa (a) como inversa (b) evolucionan de la misma forma.

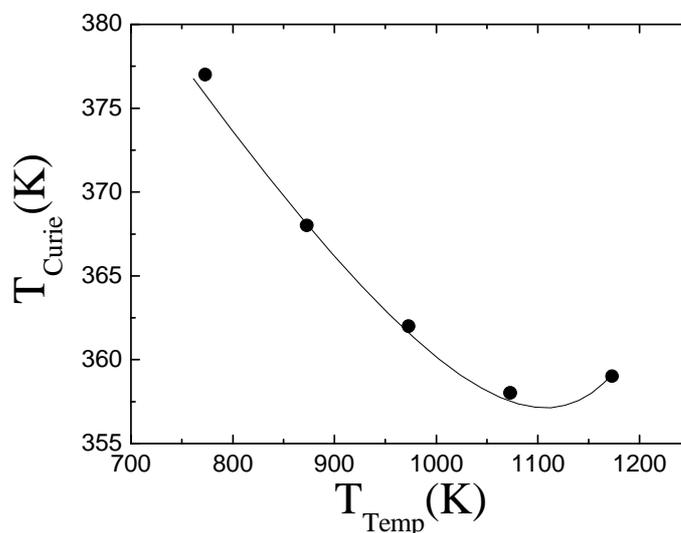
Podemos ver que la evolución de las temperaturas  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$  y  $T_m$  con la temperatura de temple es muy similar. En todos los casos, las temperaturas de transformación aumentan al aumentar la temperatura de temple desde 773 K hasta 1073 K para luego descender al aumentar la temperatura de temple hasta 1173 K. Este comportamiento se puede atribuir a la variación del grado de orden atómico con la temperatura de templado. En particular, como hemos comentado en el apartado 1.5, el hecho de templar por encima de los 1073 K puede repercutir en un aumento del grado de orden al hacerlo por debajo de esa temperatura, ya que templar desde por encima de los 1073 K la muestra se encuentra en una microestructura B2 con muchas vacantes lo que facilitaría el proceso de ordenamiento. Por el contrario, al templar por debajo de esa temperatura, el número de vacantes es menor por lo que no se conseguiría un grado de orden igual o mayor.



**Figura 3.11** Representación gráfica de la evolución de los valores de la histeresis según el temple realizado.

La evolución de la histéresis de transformación está representada en la *figura 3.11*. Definiendo la histéresis de transformación como la diferencia de los valores máximos de los picos de transformación directa e inversa ( $T_{M_I} - T_{M_D}$ ), podemos ver que los valores son bastante parecidos. Podemos observar en la *figura 3.11* que tiene un comportamiento monótono. La variación que se produce es pequeña por lo que se considera dentro del error. La histéresis se suele asociar al rozamiento debido al movimiento de las fronteras de maclado de la martensita y, al ser esta variación pequeña pone de manifiesto la ausencia de precipitados ya que la existencia de éstos provocaría mayores rozamientos, es decir, mayores variaciones.

Posteriormente, se ha analizado la influencia de la temperatura de temple en la temperatura de Curie. La evolución de la temperatura de Curie con la temperatura de temple esta representada en la *figura 3.12*. Podemos constatar cómo ésta disminuye desde los 377 K del temple a menor temperatura (773 K) hasta los 358 K del temple a 1073 K repuntando ligeramente con el temple a mayor temperatura.

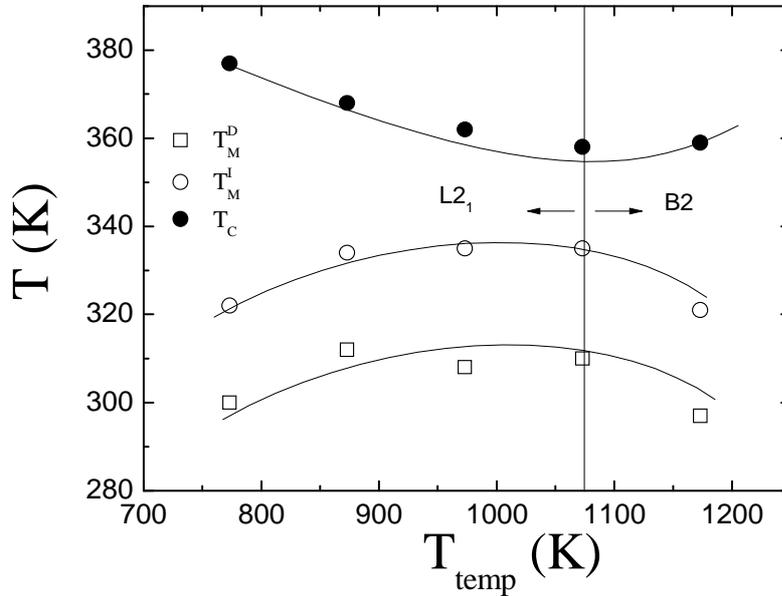


**Figura 3.12** Evolución de la temperatura de Curie según la temperatura de temple.

El comportamiento es similar al observado en Ni-Mn-In. En dicho sistema la variación de la temperatura de Curie con el temple se ha atribuido al grado de ordenación atómica. Con altas temperaturas de temple, se ha demostrado en estudios anteriores, que la temperatura de Curie tiende a disminuir con la disminución del grado de orden atómico. Esto se debe a que los átomos de Mn se posicionan en el lugar de los átomos de In, acoplándose antiferromagnéticamente y disminuyendo, por tanto, el momento magnético total.

En la *figura 3.13* se ha comparado en una misma gráfica la evolución de la temperatura de Curie con la evolución de los picos de la transformación martensítica. Podemos comprobar que en todas ellas se produce un punto de inflexión en el temple de 1073 K. Esta evolución se puede explicar como consecuencia de la variación del orden atómico con la temperatura de templado. Este comportamiento es idéntico al presentado por el NiMnIn en el que la temperatura de la transformación martensita ( $T_m$ ) tiende a aumentar con la temperatura de

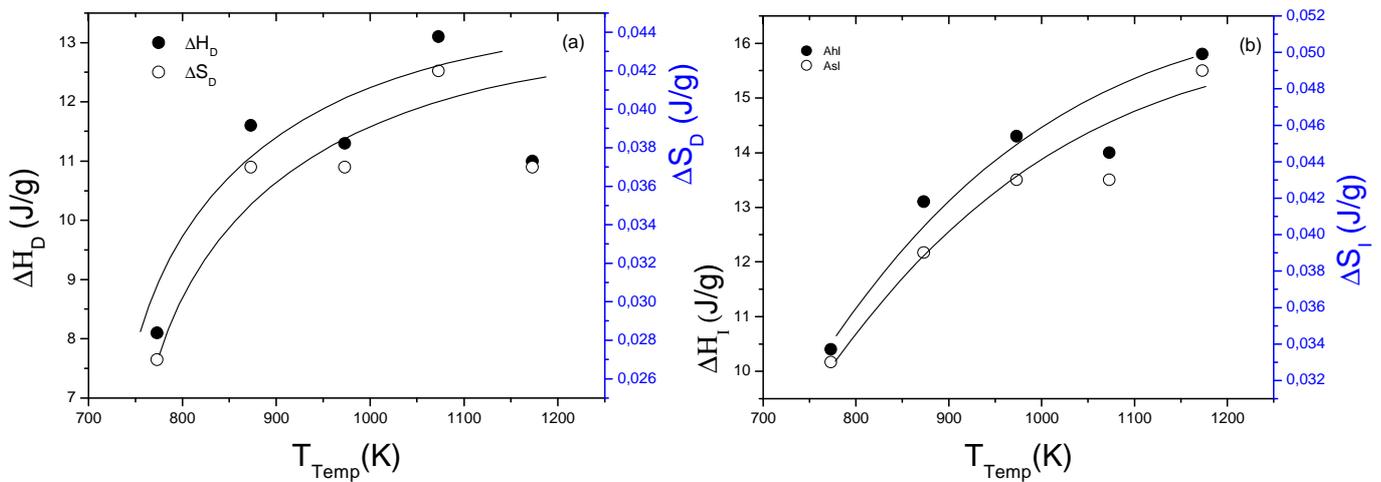
temple a diferencia de la temperatura de Curie, que disminuye. A partir de dicho punto de inflexión, la temperatura de Curie aumenta de nuevo mientras que la temperatura de transformación disminuye. Este comportamiento es paralelo al de la aleación Ni-Mn-In solo que tiene lugar a una temperatura 100 K mayor. Podemos deducir que la adición de Co a la aleación metamagnética de base Ni-Mn-In desplaza el proceso de ordenación atómica a temperaturas más altas.



**Figura 3.13** Representación gráfica de las temperaturas  $T_m$  con la temperatura de Curie.

Una vez analizado la influencia de la temperatura de temple en la transformación magnética y estructural, vamos a proceder al estudio de las consecuencias de temple en la entalpía y la entropía.

En la *figura 3.14* se ha representado la evolución de la entalpía y la entropía en la transformación directa (a) y en la transformación inversa (b).



**Figura 3.14** Evolución de la entalpía y la entropía en función de la temperatura de temple en la transformación directa (a) e inversa (b).

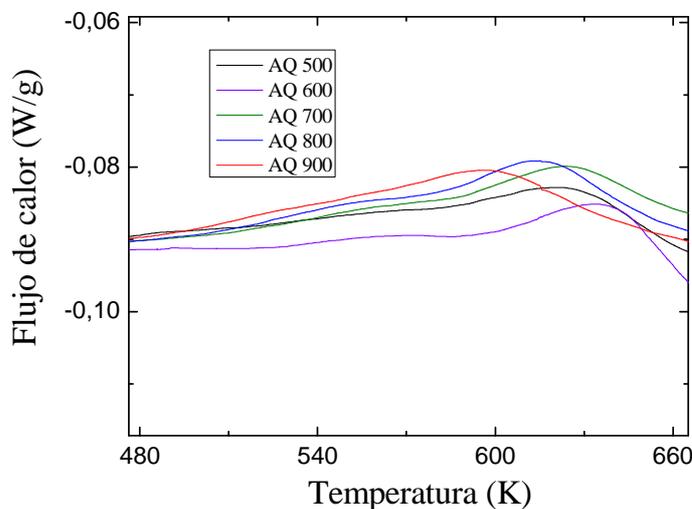
Analizando esta gráfica podemos ver que, tanto la entalpía como la entropía, tienen el mismo comportamiento. Ambas tienden a aumentar según va aumentando la temperatura de los templados. Se define la variación de entropía como  $\Delta S = \Delta H/T$ . Al ser la entropía proporcional a la entalpía es obvio que seguirán una evolución semejante. La entropía en la transformación martensítica está constituida por dos contribuciones principalmente. Una es la entropía vibracional ( $\Delta S_{\text{vibr}}$ ), de signo negativo y que se considera constante, y la otra contribución es de la entropía magnética ( $\Delta S_{\text{mag}}$ ) de signo positivo.

$$\Delta S_{\text{TM}} = \Delta S_{\text{vibr}} + \Delta S_{\text{mag}} = |\Delta S_{\text{vibr}}| - |\Delta S_{\text{mag}}| < 0$$

A alta temperatura los spines se encuentran vibrando en todas las direcciones y, a medida que se va enfriando la muestra, se van orientando en una dirección como consecuencia del mayor grado de orden atómico, de modo que la pieza comienza a magnetizarse. El aumento del magnetismo provocado por el aumento del grado de orden, aumenta la diferencia de entropía entre las dos fases, austenita ferromagnética y martensita paramagnética, y en consecuencia disminuye la entropía total.

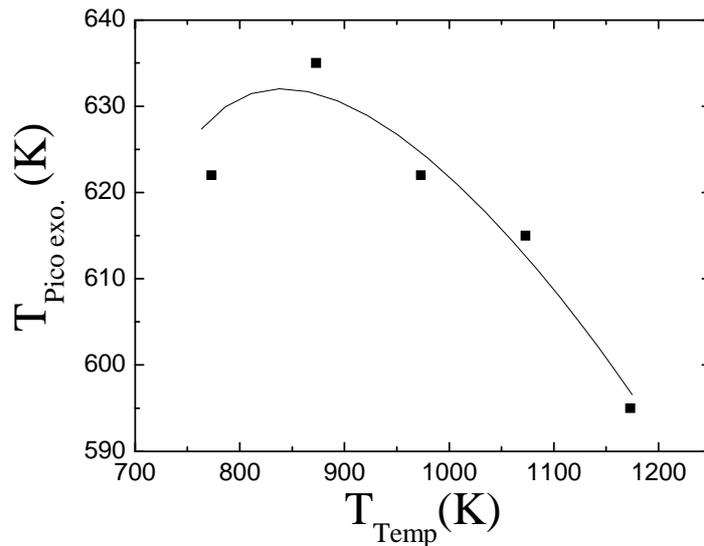
$$\Delta S_{\text{mag}}(\text{orden}) > \Delta S_{\text{mag}}(\text{desorden}) \rightarrow \Delta S_{\text{TM}}(\text{orden}) < \Delta S_{\text{TM}}(\text{desorden})$$

A continuación se ha analizado la influencia del templado en el pico exotérmico de alta temperatura. Como hemos visto al principio de éste apartado, éste pico de temperatura puede estar asociado al proceso de ordenación atómica. En la *figura 3.15* se representa la región de alta temperatura de los termogramas DSC obtenidos para la aleación templada desde distintas temperaturas.



**Figura 3.15** Detalle de los termogramas DSC en la región en la que aparece el pico exotérmico para los distintos temple.

En la *figura 3.16* se muestra la evolución de la temperatura del pico exotérmico en función de la temperatura de temple. Se puede observar cómo a medida que los temple son más severos los máximos de los picos aparecen a menor temperatura.



**Figura 3.16** Temperatura del máximo del pico exotérmico en función del temple.

Como se ha mencionado antes, el pico exotérmico puede estar relacionado con el proceso de ordenación atómica. Cuanto mayor es la temperatura de templado mayor es número de vacantes y mayor es el desorden congelado. Esto guarda relación con que a mayor temperatura de temple, menor será la temperatura a la que aparezca el pico exotérmico asociado al grado de orden debido a la mayor presencia del número de vacantes. Sabemos que el proceso asociado a este pico es un proceso irreversible porque no aparece en calentamientos posteriores, además, la evolución de las temperaturas es similar a las observadas en el pico exotérmico en aleaciones Ni-Mn-In. De todo esto podemos deducir que se trata del pico exotérmico asociado al grado de orden.

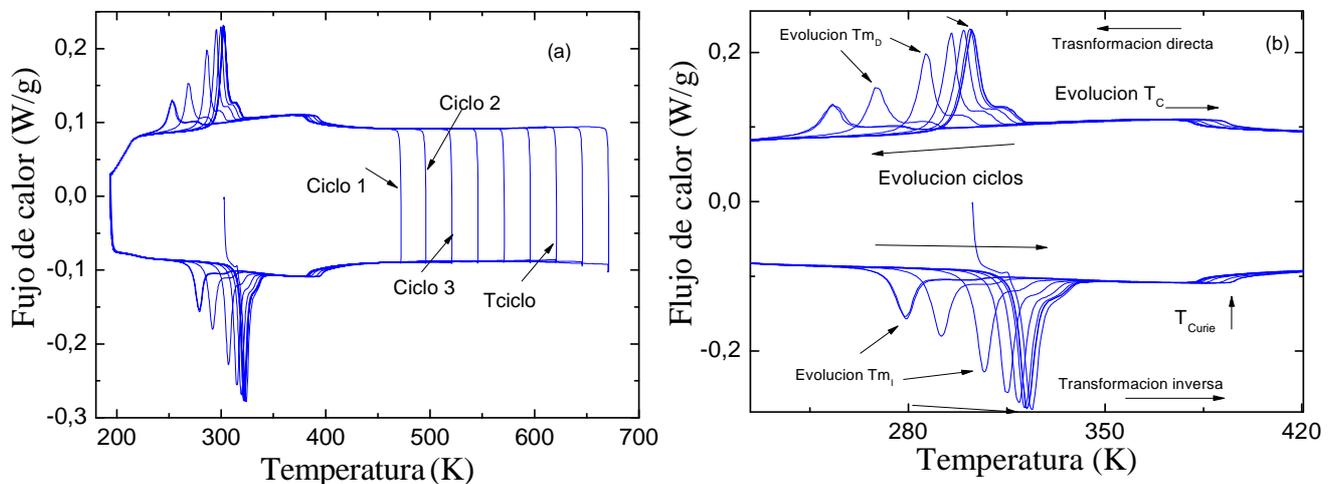
En resumen, se comprueba la influencia del templado en las temperaturas de la transformación martensítica y en la temperatura de Curie. La  $T_{Curie}$  sufre una variación de alrededor 20 K, descendiendo según la temperatura de templado aumenta, y las temperaturas características de la transformación martensítica también tienen una variación del orden de 15K. En todas las gráficas analizadas se pone de manifiesto un comportamiento diferente antes y después del temple de 1073 K. Esto puede ser debido al diferente orden atómico que muestra la aleación. Con temples mayores a 1073 K la estructura de la muestra se encuentra más desordenada. Sin embargo, por debajo de esta temperatura de temple la aleación se encuentra en una estructura  $L2_1$  a segundos vecinos, siendo ésta una estructura interna más estable.

### 3.2.2 Envejecimiento post-temple.

A continuación se va analizar la influencia de procesos de envejecimiento post-templado en la transformación martensítica. En la *figura 3.6* hemos visto como el hecho de calentar hasta 673 K la aleación recién templada producía un desplazamiento en las temperaturas de la transformación martensítica. Esta evolución ha de estar relacionada con la consecución del proceso que da lugar al pico exotérmico asociado al orden atómico en torno a los 600 K. Para analizar la influencia de dicho proceso se ha realizado un estudio de envejecimiento de la muestra post-temple para observar la evolución de las temperaturas de transformación con el desarrollo parcial del proceso exotérmico. Para ello, la aleación recién templada ha sido sometida a unos ciclos de calentamiento-enfriamiento entre 193 K y 473 K hasta los 673 K, aumentando la temperatura máxima de cada nuevo ciclo 25 K. A continuación se presenta el análisis detallado del comportamiento de la muestra templada desde 773 K. posteriormente compararemos los resultados obtenidos en las muestras templadas desde diferentes temperaturas.

#### – Muestra templada desde 773 K.

En la *figura 3.17 (a)* se muestra el termograma obtenido a partir de los datos recogidos en el DSC. Se puede observar cómo tanto las temperaturas de los picos de transformación martensítica como la inflexión asociada a la temperatura de Curie evolucionan con la variación de la temperatura de tratamiento.



**Figura 3.17** (a) Termograma DSC de la muestra templada desde 773 K sometida al proceso de envejecimiento. (b) Detalle de la transformación martensítica.

En particular, las temperaturas de la transformación martensítica descienden mientras la temperatura de Curie aumenta como corresponde a un proceso de ordenamiento atómico. Por un lado, se puede ver con detalle en la *figura 3.17 (b)* cómo los picos de transformación evolucionan cambiando de forma, pasando de ser bastante pronunciados y estrechos con un pequeño estadio, a ser más pequeños presentando de manera más clara los dos estadios de transformación. Se puede observar como las temperaturas características de la

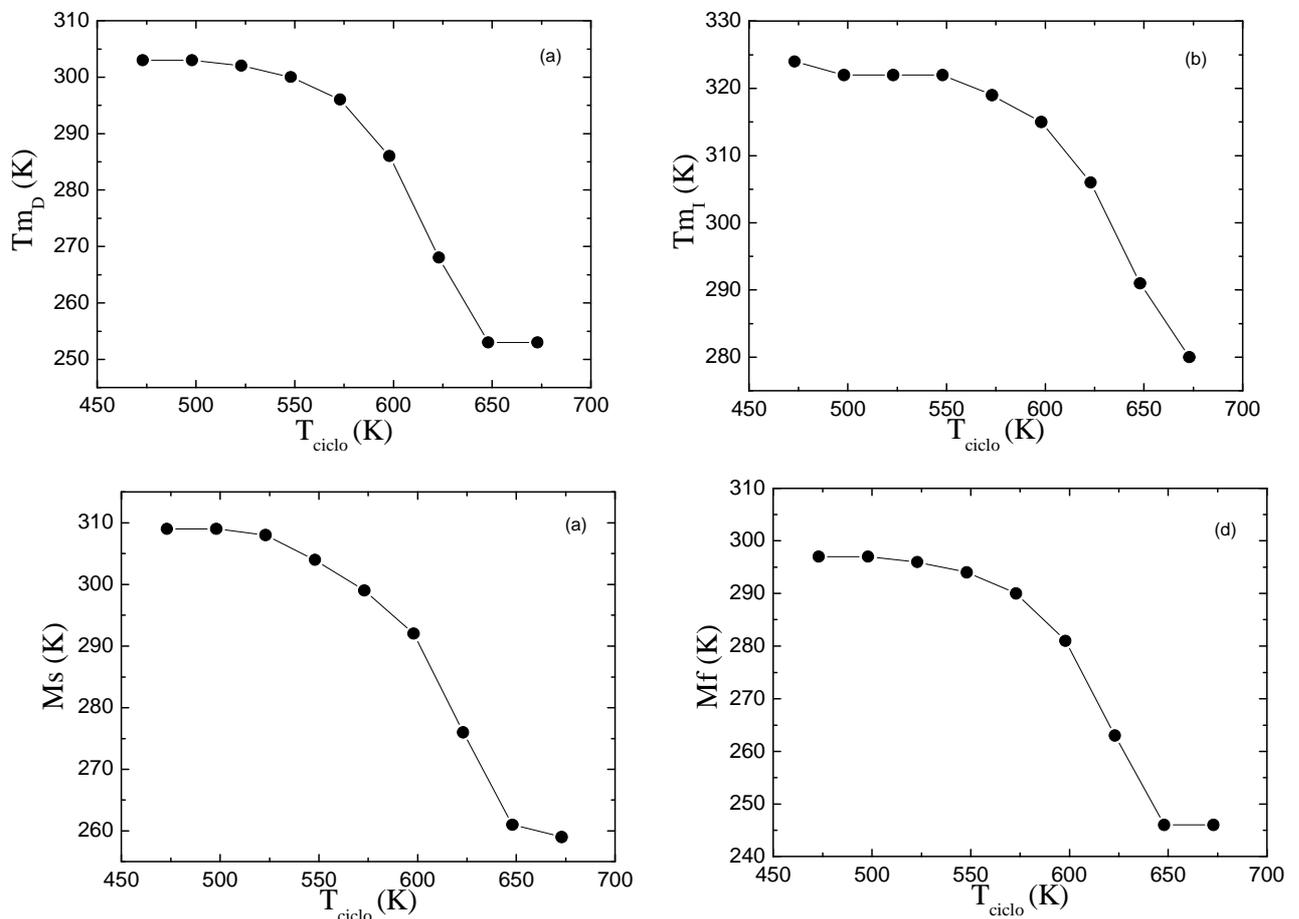
transformación evolucionan según se van sucediendo los ciclos hacia temperaturas más bajas. Por el contrario, la temperatura de Curie experimenta un aumento a medida que transcurre el proceso. En la *tabla 3.18* se muestran los datos obtenido a partir del termograma.

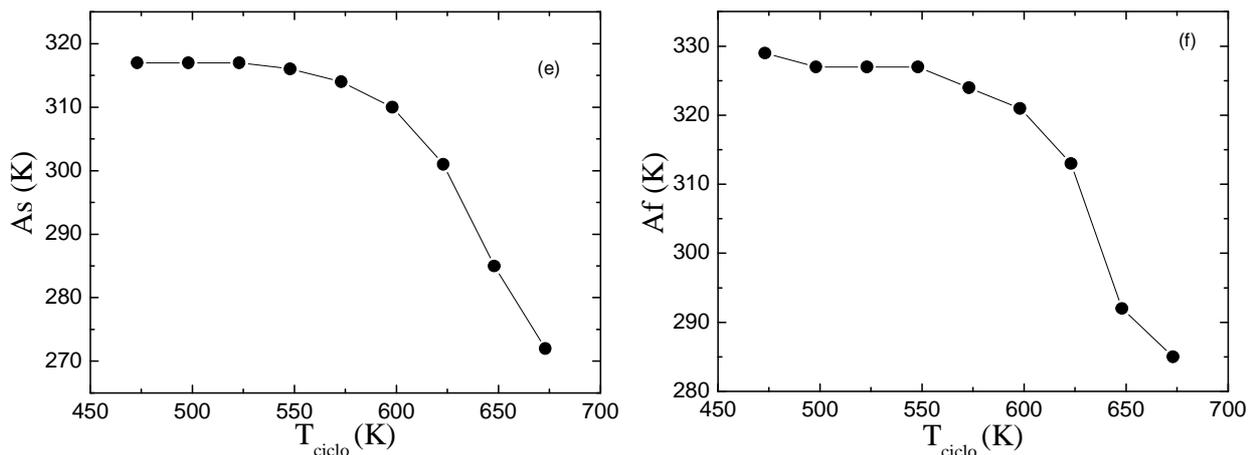
$T_{\text{ciclo}} (500)$ (K)	$T_{m_D}$ (K)	$T_{m_I}$ (K)	$M_s$ (K)	$M_f$ (K)	$A_s$ (K)	$A_f$ (K)	$\Delta H_{\text{Avg}}$ (J/g)	$T_{\text{Curie}}$ (K)	$\Delta S_{\text{Avg}}$ (J/g)
473	303	324	309	297	317	329	9,3	379	0,029
498	303	322	309	297	317	327	8,1	378	0,026
523	302	322	308	296	317	327	8,6	378	0,027
548	300	322	304	294	316	327	8,3	379	0,027
573	296	319	299	290	314	324	7,9	379	0,026
598	286	315	292	281	310	321	7	381	0,023
623	268	306	276	263	301	313	5,8	386	0,02
648	253	291	261	246	285	292	4,7	390	0,017
673	253	280	259	246	272	285	4,1	391	0,015

**Tabla 3.18** Tabla de datos de la muestra templada a 773 K envejecida en el proceso post-temple recogidos del DSC.

A partir de los valores de la tabla podemos analizar la influencia del envejecimiento en la transformación martensítica y en la temperatura de Curie representando su evolución en relación a la temperatura de ciclo.

En la *figura 3.19* se muestra la evolución de las temperaturas de transformación con la temperatura máximas de los ciclos parciales de envejecimiento post-templado.

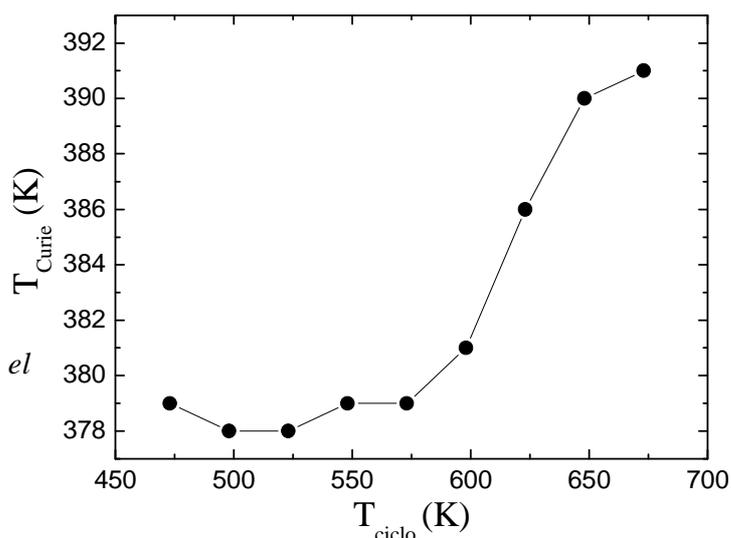




**Figura 3.19** Evolución de las temperaturas de los picos de transformación (a) y (b), de las temperaturas de la transformación directa (c) y (d) y de la transformación inversa (e) y (f).

Como se puede observar, el comportamiento de todas las temperaturas características es prácticamente el mismo. En todos los casos las temperaturas permanecen aproximadamente constantes para temperaturas de envejecimiento menores que 550 K, y disminuyen bruscamente al aumentar la temperatura de ciclo hasta los 673 K. La variación global es de unos 50 K. Ésta es tres veces mayor que la que se producía como consecuencia de la variación de la temperatura de templado.

En la *figura 3.20* se muestra la evolución de la temperatura de Curie con la variación de la temperatura del proceso de envejecimiento. Se puede observar que el comportamiento es totalmente opuesto al de las temperaturas de transformación. La temperatura de Curie permanece constante hasta los 550 K para después aumentar.

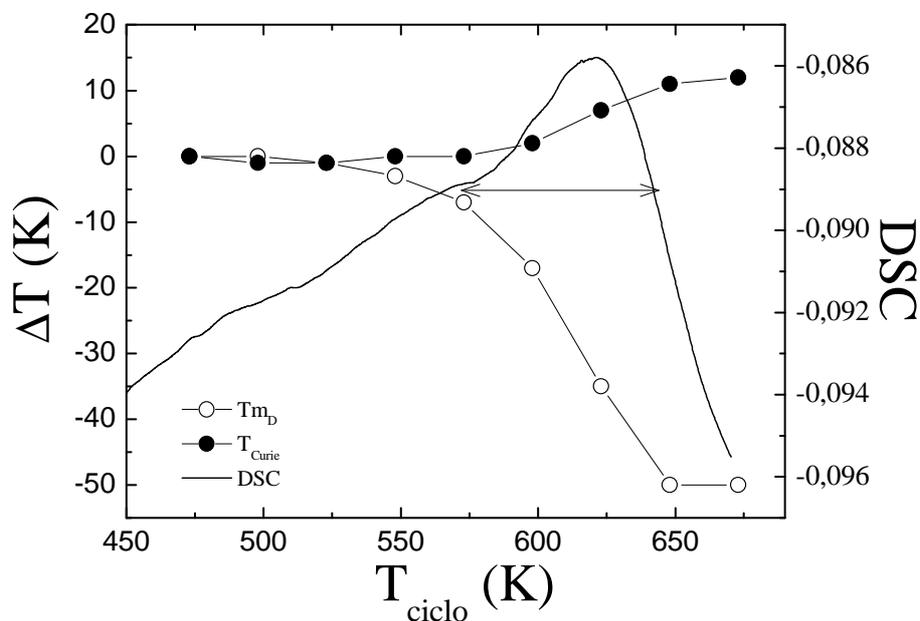


**Figura 3.20** Evolución temperatura de Curie representada gráficamente a partir de los datos obtenidos en DSC.

Ambos comportamientos están de acuerdo con la consecución del proceso de ordenamiento atómico que da lugar al pico exotérmico. La influencia del pico exotérmico se traduce en un

mayor orden atómico. Este aumento del orden provoca que los átomos de Mn de la subred se ordenen de tal forma que aumenta el momento magnético. En consecuencia, la aleación metamagnética pasa de ser austenita paramagnética a austenita ferromagnética.

La influencia del pico exotérmico asociado al orden atómico resulta evidente si representamos de forma conjunta la evolución de  $T_{mD}$ ,  $T_{Curie}$  y el termograma DSC. Tal y como se puede ver en la *figura 3.21*. Tanto  $T_{mD}$  como  $T_{Curie}$  experimentan una gran variación al calentar la muestra recién templada hasta temperaturas dentro del pico exotérmico. También observamos que el grado de orden tiene mayor influencia en las temperaturas de transformación que en la temperatura de Curie. Por tanto, se puede considerar que la variación en las temperaturas de transformación es consecuencia directa de la consecución del proceso de ordenamiento atómico.



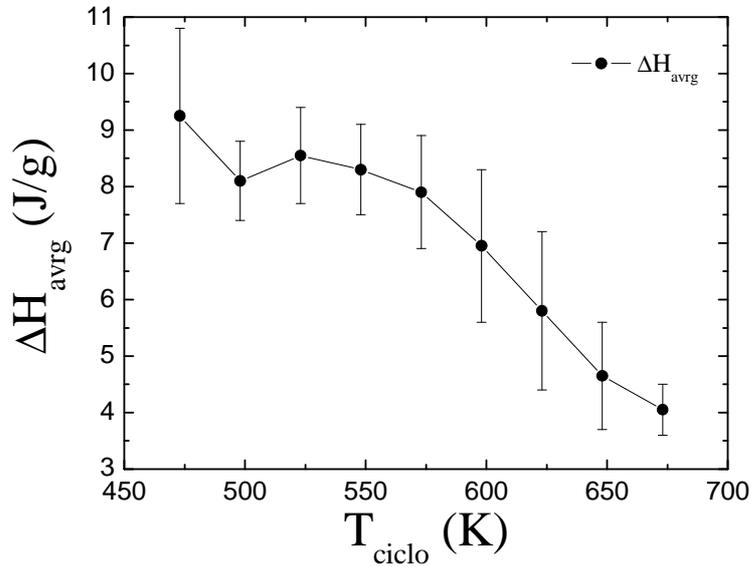
**Figur**

**a 3.21** Gráfica comparativa de la evolución de la temperatura  $T_{mD}$  y  $T_{Curie}$  con la representación del pico exotérmico en función del ciclo del proceso post-temple.

El comportamiento de nuestra aleación Ni-Mn-In-Co es similar al observado recientemente en aleaciones ternarias Ni-Mn-In. Sin embargo, bajo los mismos tratamientos térmicos, las variaciones netas son mayores en el caso de la aleación dopada con Co. La variación de las temperaturas de transformación son de 50 K en lugar de 30 K y en la temperatura de Curie de 15 K, 5 K más que en la aleación ternaria.

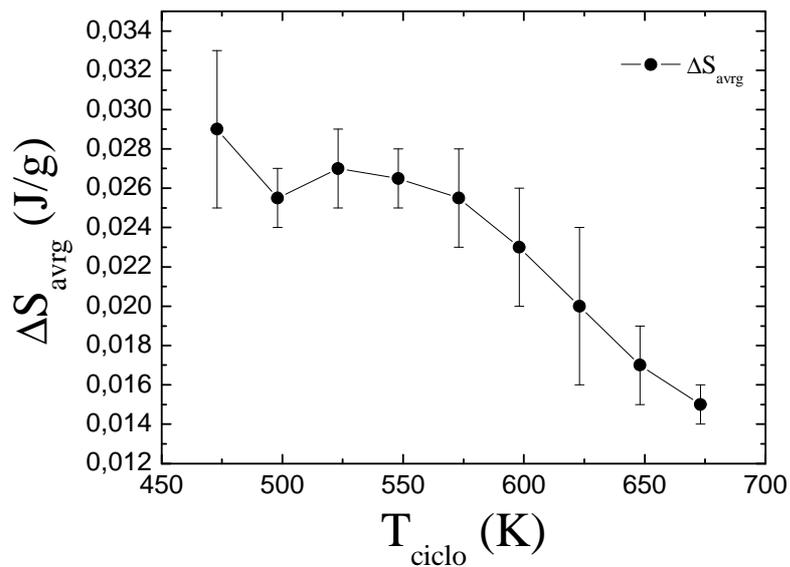
Por otro lado, como ya hemos comentado, llama la atención el hecho de que las variaciones de la temperatura de transformación obtenidas al envejecer la aleación recién templada son mucho mayores que las observadas al variar la temperatura de templado. Esto parece indicar que el desorden congelado al templar desde distintas temperaturas es similar.

Por otro lado, a partir de las medidas de calorimetría del DSC, se ha analizado también la influencia del envejecimiento post-templado en la entalpía y la entropía de transformación. En la *figura 3.22* se ha representado el promedio de la entalpía de la transformación martensítica en función de la temperatura de ciclo.



**Figura 3.22** Entalpía de transformación en función de la temperatura de ciclo.

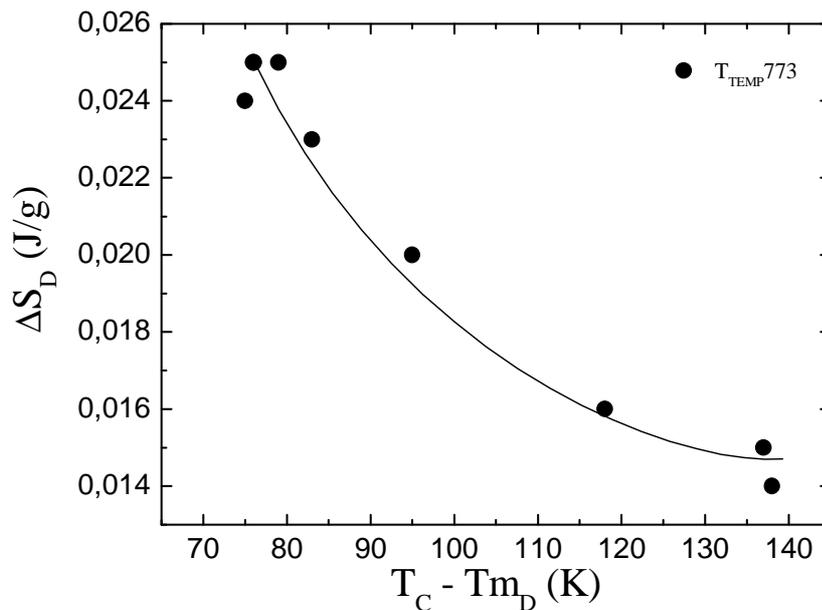
Como en los casos anteriores de  $T_m$  y  $T_{Curie}$ , hasta los 550 K se mantiene prácticamente constante para después sufrir una disminución del orden del 50%. Con la entropía hemos procedido de igual manera. Se ha representado en la *figura 3.23* el promedio de la entropía en función de la temperatura de ciclo.



**Figura 3.23** Entropía de transformación en función de la temperatura de ciclo.

Al igual que en la entalpía, el valor de la entropía permanece prácticamente constante y luego desciende. Su variación es similar a la observada en la temperatura de transformación ( $T_m$ ) y en la temperatura de Curie ( $T_{Curie}$ ). Se puede observar que, como en aquellas, es a partir de 550 K cuando la variación de los datos se acentúa. Como se ha comentado en el apartado 3.2.1, el incremento de entropía se define  $\Delta S_{TM} = \Delta S_{vibr} + \Delta S_{mag} = |\Delta S_{vibr}| - |\Delta S_{mag}| < 0$ . Puesto que  $\Delta S_{vibr}$  se puede considerar de valor constante, la caída de la entropía total  $\Delta S_{TM}$  se puede atribuir al aumento de la contribución magnética,  $\Delta S_{mag} > 0$ . El aumento de  $\Delta S_{mag}$  con la temperatura de ciclo está a su vez de acuerdo con el incremento del orden atómico de la aleación y, en particular, con el aumento de la temperatura de Curie y la disminución de las temperaturas de transformación. Este aumento de la contribución magnética provoca una mayor diferencia de entropía magnética en la transformación martensítica.

En la *figura 3.24* se muestra la evolución de la entropía en función de la diferencia entre la temperatura de Curie y la temperatura del pico de transformación martensítica. Se puede observar que a medida que esta diferencia aumenta la entropía disminuye. Esto se puede atribuir al aumento del orden atómico, ya que, como hemos dicho anteriormente, al aumentar el grado de orden las temperaturas de transformación disminuyen y la temperatura de Curie aumenta.



**Figura 3.24** Evolución de la entropía en función de  $T_{m_D}$  y  $T_{Curie}$ .

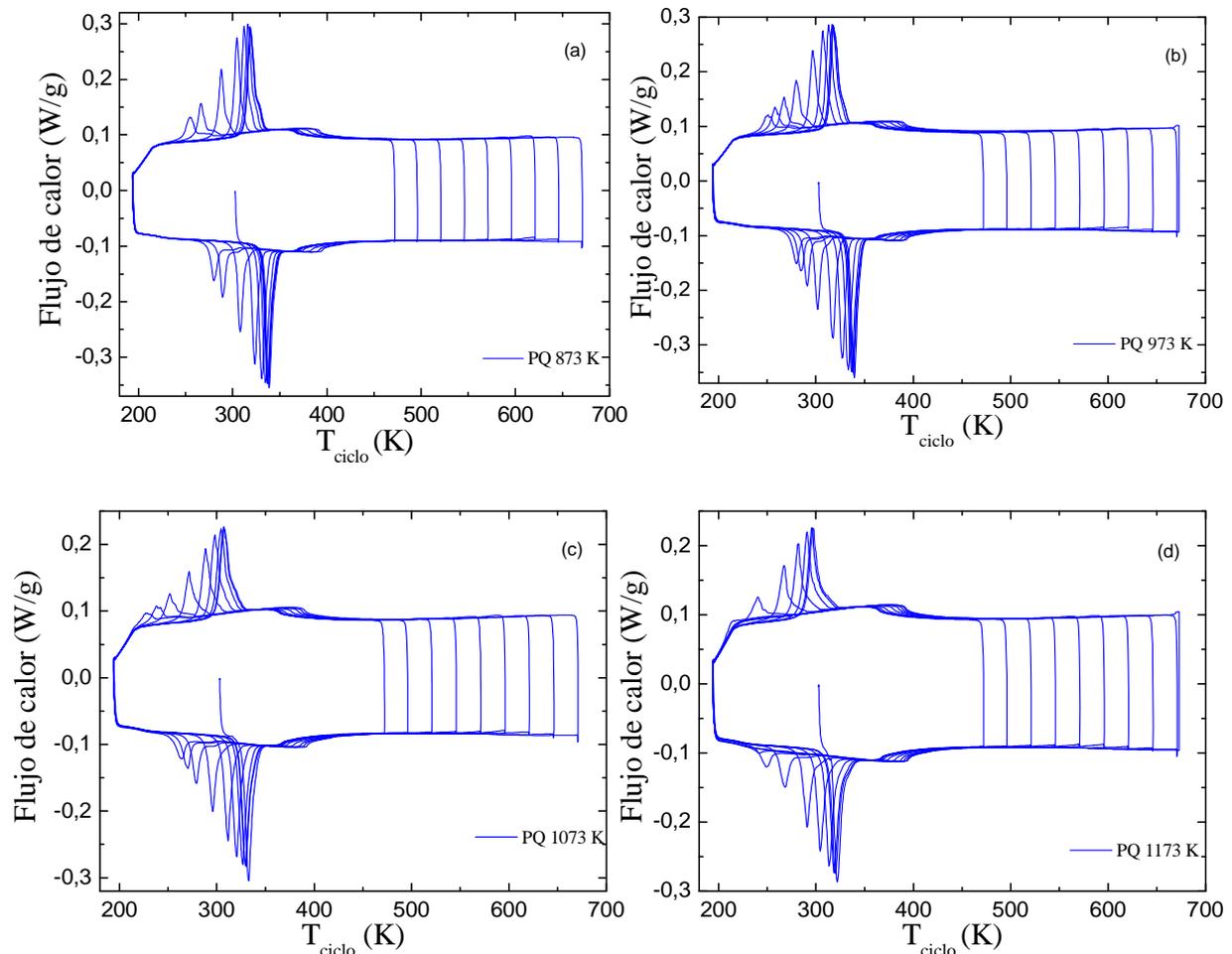
En el caso de esta aleación Ni-Mn-In-Co, la diferencia entre las dos temperaturas alcanza los 140 K. Es un intervalo de temperatura más amplio que el observado en la aleación Ni-Mn-In.

En resumen, la respuesta de la aleación Ni-Mn-In-Co al tratamiento de envejecimiento aplicado se traduce en una disminución de las temperaturas de transformación y un aumento de la temperatura de Curie mayores a las observada en la aleación Ni-Mn-In sometida al mismo proceso de envejecimiento. Por otro lado, observamos que la entropía de

transformación disminuye hasta un 50% producto del mayor orden atómico que experimenta la muestra conforme avanza el tratamiento de envejecimiento.

– **Estudio comparativo.**

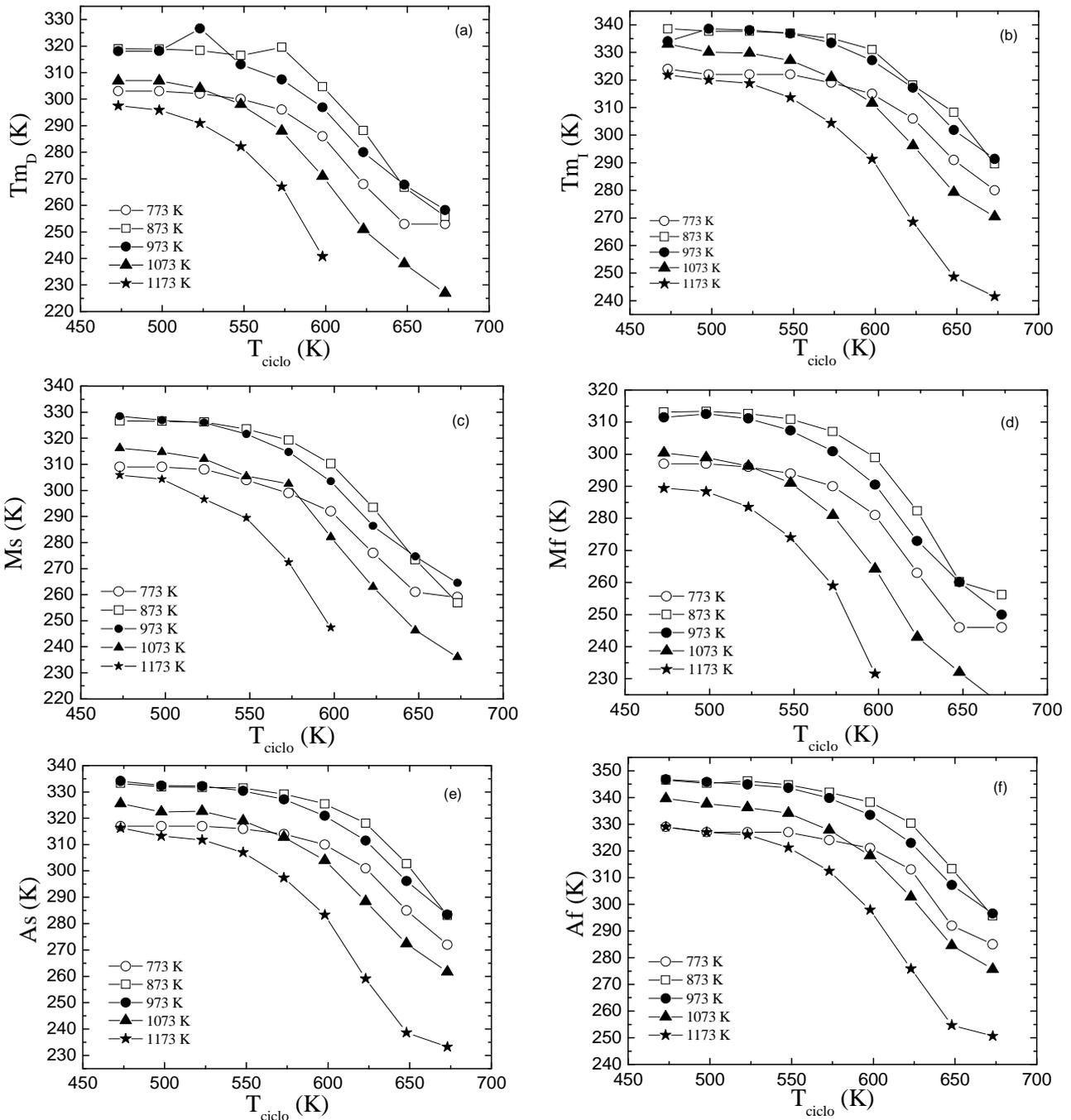
Una vez analizado en detalle la influencia del tratamiento de envejecimiento en una muestra templada desde 773 K, se ha realizado el mismo estudio de envejecimiento post-templado con muestras templadas desde 873 K, 973 K, 1073 K y 1173 K. Los resultados obtenidos en ésta parte se van a comparar con los obtenidos en la primera parte del apartado 3.2.2 para así estudiar la influencia del proceso de envejecimiento. En la *figura 3.25* se muestran los termogramas obtenidos al tratar en el DSC a la aleación templada desde diferentes temperaturas.



**Figura 3.25** Termogramas obtenidos para la aleación templada desde 873 K (a), 973 K (b), 1073 K (c) y 1173 K (d).

Como se puede observar, los termogramas son muy similares para todas las muestras. Si prestamos especial atención a la transformación martensítica observamos como la temperatura

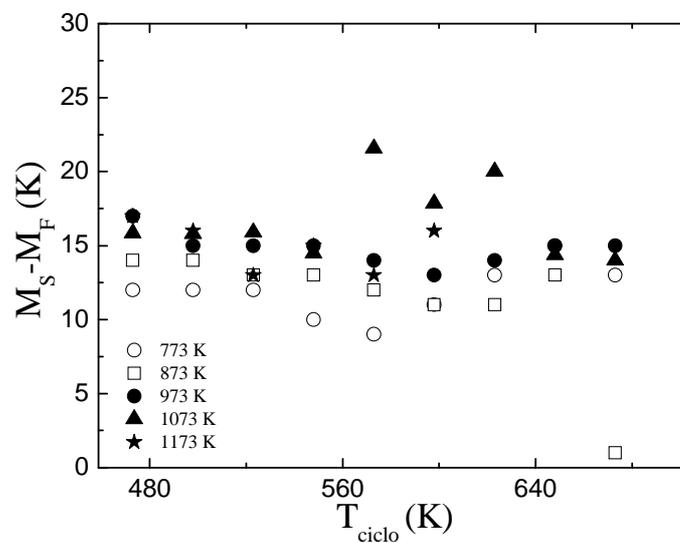
de transformación disminuye considerablemente mientras que la temperatura de Curie, sin embargo, aumenta ligeramente, siendo la variación global muy parecida en todos los casos. Si analizamos más detenidamente los resultados, podemos conocer mejor la influencia de los tratamientos térmicos tanto en las temperaturas de transformación martensítica como en la temperatura de Curie de esta aleación. Vamos a seguir el orden que hemos seguido con el estudio del temple desde 773 K. En la *figura 3.26* se muestra la evolución de las temperaturas de transformación martensítica con el tratamiento de envejecimiento post-templado para el resto de muestras templadas desde diferente temperatura.



**Figura 3.26** Evolución de las temperaturas de los picos de transformación (a) y (b), de la transformación directa (c) y (d) y de la transformación inversa (e) y (f).

Como se puede observar la evolución de todas las temperaturas de transformación es bastante similar. En todos los casos permanecen aproximadamente constantes hasta una temperatura para luego descender. La temperatura de envejecimiento a partir de la cual descienden las temperaturas de transformación es diferente para cada temple. De este modo, podemos ver que para los temples desde 773 K y 873 K las temperaturas de transformación disminuyen a partir de temperaturas de envejecimiento mayores de 550 K. Para las muestras templadas desde más alta temperatura, las temperaturas de transformación comienzan a descender antes. Concretamente para las muestras templadas desde 1073 K y 1173 K las temperaturas de transformación desciende cuando la temperatura de envejecimiento alcanza los 500 K. También podemos ver que las temperaturas de transformación de las muestras recién templadas apenas varían en 20 K, queriendo esto decir que el grado de desorden congelado al templar desde distintas temperaturas es bastante parecido. Por el contrario, observamos que el tratamiento de envejecimiento si que provoca mayores variaciones de temperaturas, llegando la variación hasta los 50 K. Como hemos comentado antes, las variaciones de temperatura producidas por el tratamiento de envejecimiento son mayores que las producidas por el templado. Cabe comentar a este respecto que las temperaturas de la transformación directa correspondientes al último ciclo del proceso post-templado no aparecen por que se encontraban fuera del rango de medida.

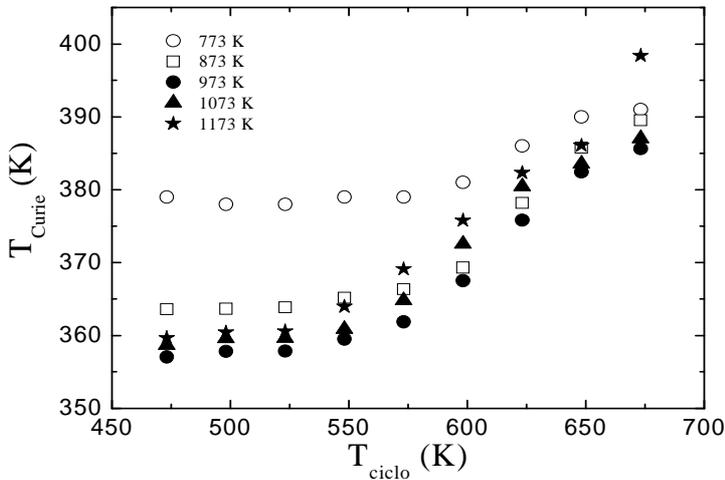
En la *figura 3.27* se muestra la diferencia entre las temperaturas de inicio y fin de la transformación directa en función de la temperatura de ciclo.



**Figura 3.27** Diferencia de temperaturas  $M_s - M_f$  en función de la temperatura del ciclo

Podemos apreciar que la diferencia entre las temperaturas de inicio y fin de la transformación martensítica directa es bastante constante. La presencia de dos estadios en el inicio de la transformación, como se ha comentado en el análisis de la muestra templada a 773 K, impide una mayor precisión para determinar la temperatura  $M_s$ . De todos modos el error que se produce es pequeño, por lo tanto, se puede decir que el rango de temperaturas donde tiene lugar la transformación martensítica directa se mantiene prácticamente constante.

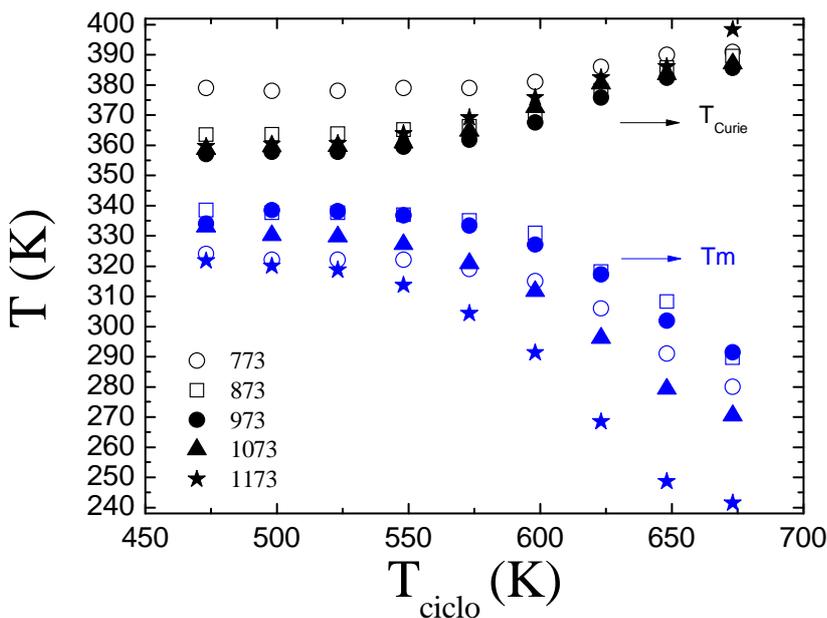
La evolución de la temperatura de Curie en función de la temperatura de ciclo se muestra en la *figura 3.28*. En ella se puede observar que su evolución es muy similar con todos los temple menos para el realizado desde 773 K. Para éste temple la temperatura de Curie comienza en los 380 K, mientras que para el resto de temple comienza entorno a los 360 K.



**Figura 3.28** Representación gráfica de las temperaturas de Curie en función del temple y ciclos realizados en el equipo DSC.

Podemos ver como la temperatura de Curie permanece prácticamente constante mientras que la temperatura del proceso de envejecimiento se encuentra por debajo de 525 K, para los temple desde más alta temperatura, mientras que para los temple desde 773 K y 873 K se mantiene constante hasta los 550 K. A partir de estas temperaturas aumenta. La variación de la temperatura de Curie alcanza los 30 K. La temperatura máxima del proceso de envejecimiento al que hemos sometido la muestra es de 673 K. Si continuáramos el proceso con temperaturas superiores, la evolución de la temperatura de Curie de cada temple convergerían en un punto.

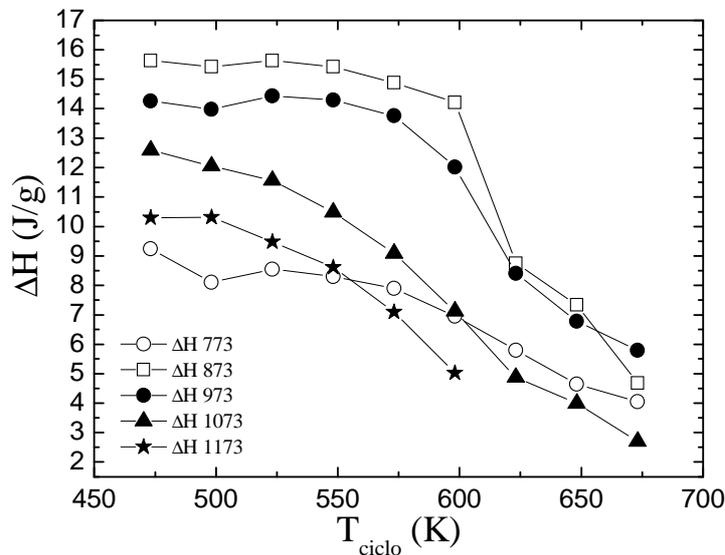
En la *figura 3.29* se han representado la evolución de las temperaturas de Curie con la evolución de la temperatura de los picos en la transformación martensítica inversa.



**Figura 3.29** Representación gráfica comparativa de la evolución de la temperatura de Curie y la  $T_m$ .

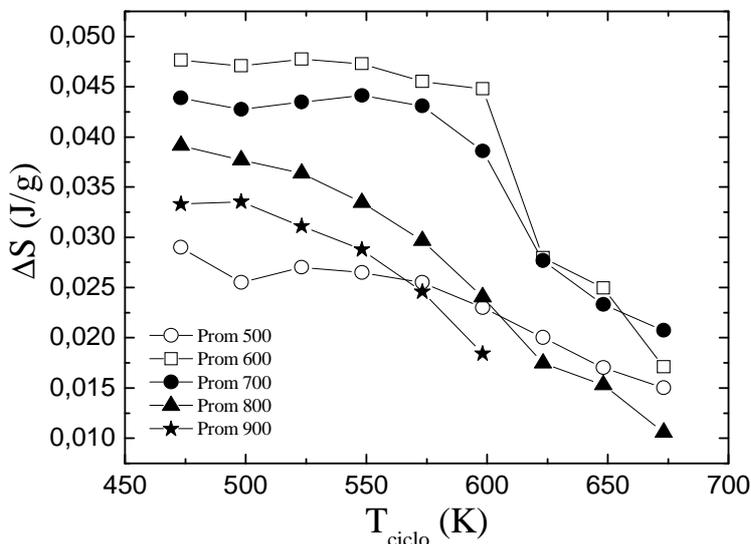
Podemos apreciar de manera clara la influencia del pico exotérmico asociado al ordenamiento atómico. Como hemos visto en el apartado 3.2.1, el pico exotérmico tiene lugar a diferente temperatura según a la temperatura desde donde se haya templado la muestra. Cuanta más alta es la temperatura de templado, antes aparece el pico exotérmico. Es por ello que las temperaturas de transformación comienzan su evolución a diferentes temperaturas. En concreto, para las muestras templadas desde más alta temperatura comienza a partir de los 525 K, mientras que las de las muestras templadas desde menos temperatura inician su evolución alrededor de los 550 K. Con la temperatura de Curie ocurre prácticamente lo mismo.

En la *figura 3.30* se ha representado la evolución de la entalpía en función de la temperatura de ciclo. Para las muestras templadas desde 773 K y 873 K la entalpía permanece constante hasta los 550 K para después disminuir. Sin embargo, para el resto de muestras templadas desde mayor temperatura la entalpía desciende prácticamente desde el inicio del proceso de envejecimiento. En todas ellas la variación de la entalpía es mayor del 50%.



**Figura 3.30** Evolución de la entalpía en función de la temperatura de ciclo.

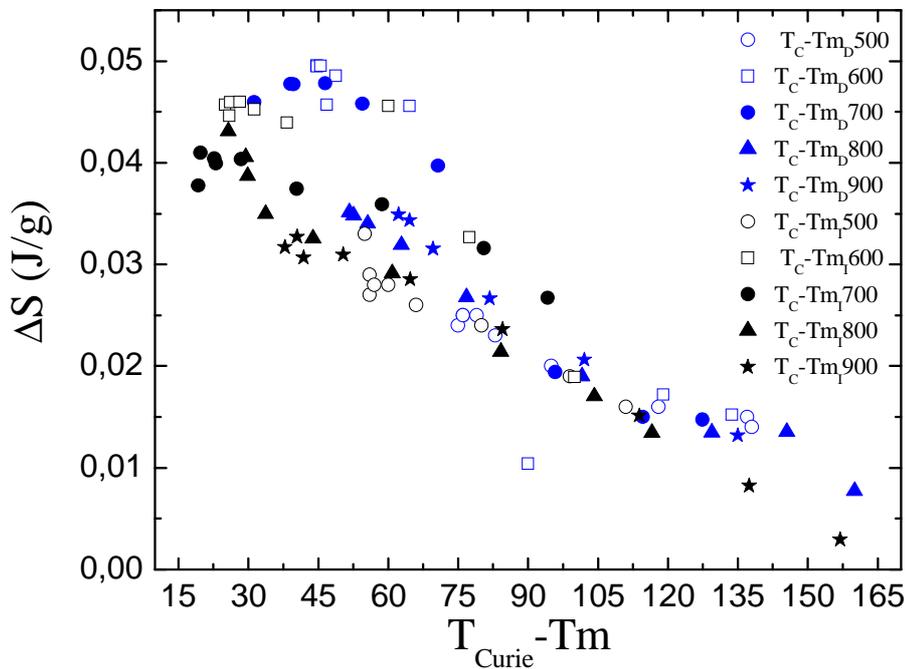
Los valores de la entropía se muestran en la *figura 3.31*. Su evolución es idéntica a la de la entalpía ya que  $\Delta S = \Delta H/T$ , siendo T la temperatura.



**Figura 3.31** Evolución de la entalpía en función de la temperatura de ciclo.

Al ser la entropía una magnitud derivada de la entalpía tiene sentido que sus evoluciones sean semejantes. Recordando de nuevo que la entropía se define como  $\Delta S_{TM} = \Delta S_{vibr} + \Delta S_{mag} = |\Delta S_{vibr}| - |\Delta S_{mag}| < 0$ , se deduce que la disminución de  $\Delta S_{TM}$  es consecuencia de la ordenación atómica de la aleación. La variación de entropía de la transformación disminuye con el aumento del grado de orden de la muestra. Después de cada ciclo, los átomos de Mn de la subred atómica se encuentran más ordenados, aumentando por tanto la contribución magnética de la entropía. Si aplicamos la fórmula  $|\Delta S_{vibr}| - |\Delta S_{mag}| < 0$ , siendo  $\Delta S_{vibr}$  constante, el aumento de  $\Delta S_{mag}$  provoca la disminución de entropía. El hecho de que  $\Delta S_{TM}$  disminuya antes cuando mayor ha sido la temperatura de templado significa que la muestra esta muy desordenada y con poca energía comienza a ordenarse.

En la *figura 3.32* se han representado la evolución de la entropía de transformación en función de la diferencia entre la temperatura de Curie y de transformación.



**Figura 3.32** Evolución de la entropía en función de la  $T_{Curie}$  y la  $T_m$ .

Podemos observar que el comportamiento global de todas las muestras es casi idéntico. La entropía disminuye conforme la diferencia entre la temperatura de Curie y la de transformación aumenta.

En este apartado se ha estudiado la respuesta de la aleación a los tratamientos de envejecimiento según el temple a la que ha sido sometida. Podemos concluir que conforme el tratamiento alcanza el pico exotérmico asociado al orden atómico las temperaturas de transformación disminuyen y la temperatura de Curie aumenta. Éste pico tiene lugar antes cuanto más alta a sido la temperatura a la que se ha templado la muestra. Por su parte, la entropía disminuye a medida que avanza el proceso en más de un 50 %. Como hemos comentado anteriormente, también es consecuencia del mayor grado de orden que alcanza la muestra en cada ciclo.

### 3.3. Energías de activación.

Una vez analizada la influencia del proceso de ordenamiento post-templado en la transformación martensítica, se ha procedido a calcular la energía de activación de dicho proceso.

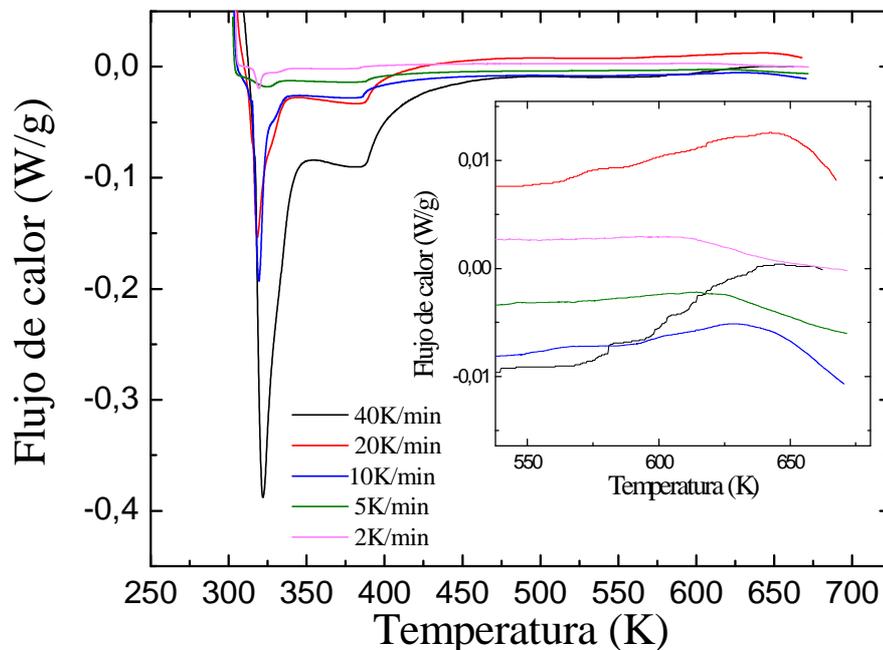
Para ello se ha empleado el método de Kissinger. El método de Kissinger se basa en la determinación de la variación de la temperatura del pico exotérmico con la velocidad de calentamiento. Se obtiene la energía de activación a partir de la representación gráfica de  $\ln(\phi/T_p^2)$  en función de  $1/T_p$ , que tiene un comportamiento lineal cuya pendiente es  $-E_a/R$ .

La energía de activación se obtiene de la ecuación:

$$\ln \frac{\phi}{T_p^2} = -\frac{E_a}{RT_p} + B$$

Donde  $T_p$  es la temperatura del pico (K),  $\phi$  es la velocidad de calentamiento en el DSC,  $R$  es la constante universal de los gases ideales ( $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),  $B$  es una constante y  $E_a$  es la energía de activación.

Se han realizado temples desde 773 K y después de cada uno sometimos la muestra una medida en el DSC desde la temperatura ambiente hasta los 673 K utilizando diferentes velocidades de calentamiento. Las rampas se diferenciaban en la velocidad de aumento de temperatura desde 2K/min (0.0333K/s) hasta 40K/min (0.66667K/s). En la *figura 3.33* se muestran los termogramas de las distintas velocidades de calentamiento recogidas del DSC.



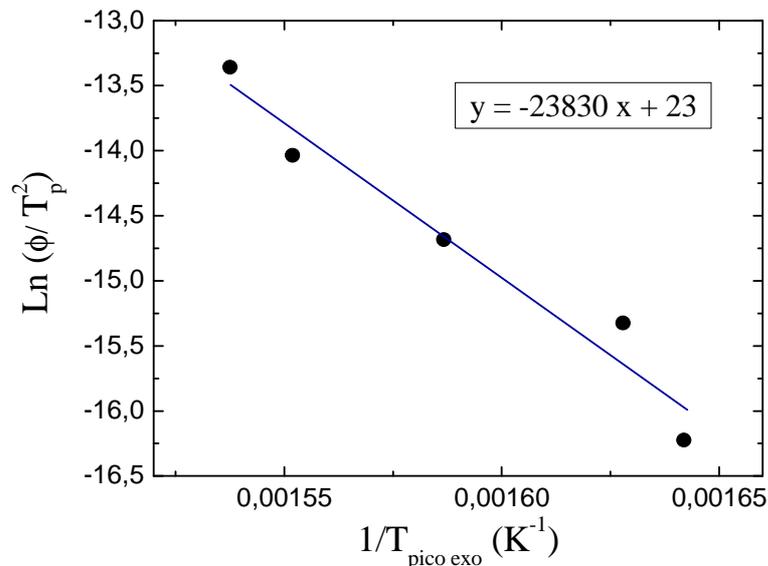
**Figura 3.33** Termogramas de las distintas velocidades de calentamiento recogidas en el DSC

Se puede observar como los picos exotérmicos aparecen a temperaturas más bajas a medida que la velocidad de calentamiento es menor. Por otro lado, las temperaturas de la transformación martensítica cambian según la velocidad de calentamiento. El pico de transformación crece y se hace más puntiagudo cuanto más alta es la velocidad de calentamiento. En la *tabla 3.34* están recogidos todos los datos necesarios del DSC para calcular la energía de activación del proceso.

velocidad	Tpico	1/Tp	Ln
K/s	K	K-1	
0,03333	609,06	0,00164	-16,22503
0,08333	614,3	0,00163	-15,32587
0,16667	630,24	0,00159	-14,68396
0,33333	644,36	0,00155	-14,03513
0,66667	650,37	0,00154	-13,36055

**Tabla 3.34** Tabla de datos obtenidos del DSC necesarios para calcular la energía de activación.

Podemos constatar que a medida que la velocidad de calentamiento se va haciendo más rápida la temperatura del pico se desplaza a temperaturas más altas. La diferencia entre la temperatura más baja y más alta del pico asciende hasta los 40 K. Aplicando estos datos a la ecuación obtenemos la pendiente de la recta con el origen y su error. Si lo representamos gráficamente obtenemos en la *figura 3.35* la siguiente recta.



**Figura 3.35** Gráfica de la recta  $ln(\phi/T_p^2)$  frente  $1/T_p$ .

Si resolvemos la fórmula, es decir, multiplicando la pendiente de la recta ( $24000 \pm 3000$ ) por la constante universal de los gases ideales obtenemos la energía de activación.

$$\text{Energía de activación} = 198122,62 \text{ J/mol} \approx 200 \text{ KJ/mol} \approx 2 \text{ eV}$$

La energía de activación puede variar según la temperatura de temple que se emplee. La energía de activación de esta aleación Ni-Mn-In-Co es alta si la comparamos con las obtenidas en otros estudios con otras aleaciones. La energía de activación de la base Ni-Mn-Ga es de 1.4 eV, mientras que la de la aleación Ni-Mn-In es de 1.8 eV. Podemos deducir de todo esto que la adición de In a la aleación de Heusler Ni-Mn-X produce un mayor aumento de la energía de activación que la adición de Ga. Si además a la base Ni-Mn-In se le añade Co, la energía de activación se incrementa de nuevo.

## 4. CONCLUSIONES

Este proyecto se ha centrado en la influencia de tratamientos térmicos de temple en las propiedades de la transformación martensítica en la aleación metamagnética con memoria de forma Ni-Mn-In-Co. Como se muestra a continuación los resultados son de gran interés.

### 1. ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL

Se ha estudiado la influencia de la adición de Co a la aleación Ni-Mn-In en la transformación martensítica y en la temperatura de Curie según la temperatura de temple. Se ha realizado un temple a 1173 K y un posterior microanálisis con el microscopio electrónico de barrido para comprobar que la muestra no presentaba precipitados y que la transformación martensítica tiene lugar a temperaturas medibles.

- Se ha comprobado que la muestra presenta una composición muy similar en las tres zonas analizadas. La muestra se presenta homogénea.
- La muestra se encuentra en una sola fase a temperatura ambiente. En fase martensita.
- La muestra presenta pequeñas imperfecciones como grietas o poros, pero no observa la presencia de precipitados.

### 2. INFLUENCIA DEL TEMPLADO

Los efectos de las diferentes temperaturas de temple sobre el grado de orden de la estructura atómica ha sido objeto de estudio. Los temples realizados han sido a 773 K, 873 K, 973 K, 1073 K y 1173 K

- Las temperaturas de la transformación martensítica aumenta conforme aumenta la temperatura de temple con una variación neta de 15 K.
- La temperatura de Curie, por el contrario, desciende a medida que la temperatura de temple aumenta. Esta evolución de las temperaturas de transformación responde a la influencia del grado de orden atómico.
- Se ha comprobado la presencia de un pico exotérmico asociado al orden atómico que tiene lugar a temperaturas alrededor de 600 K.

### 3. INFLUENCIA DEL ENVEJECIMIENTO POST-TEMPLADO

Se ha analizado la influencia del pico exotérmico asociado al orden atómico en las temperaturas de la transformación martensítica y como afecta a la evolución de la temperatura de Curie mediante un tratamiento de envejecimiento.

- Las temperaturas de transformación evolucionan hacia temperaturas más bajas a medida que el proceso de envejecimiento avanza. Por el contrario, la temperatura Curie aumenta.
- La entalpía y la entropía también disminuyen conforme tiene lugar el pico exotérmico.
- Se ha constatado la relación existente entre el grado de orden atómico y la variación de entropía

#### 4. CINÉTICA DE ORDENAMIENTO ATÓMICO

Se ha estudiado la energía de activación de la aleación Ni-Mn-In-Co y se ha comparado con obtenidas en otros estudios con otras aleaciones

- Para calcular la energía de activación se ha utilizado el método de Kissinger.
- La energía determinada con la aleación Ni-Mn-In-Co estudiada en este trabajo es de 2 electronvoltios (eV), es mayor que la observada en la misma transformación con otras aleaciones como Ni-Mn-In o Ni-Mn-Ga.
- El hecho de que la energía de activación sea sensiblemente mayor a la de otras aleaciones implica que, para que tenga lugar el proceso de ordenación atómico, la aleación Ni-Mn-In-Co necesita alcanzar mayor temperatura o necesita más tiempo. Esto le proporciona un comportamiento más estable y predecible de cara a un uso industrial ya que, por ejemplo, responderá mejor ante aumentos accidentales de temperatura.

## 5. Bibliografía:

- [1] A. Olander, Z. Kristall. 83 (1932) 145
- [2] Greninger, A.B., Nature 141 (1938), p. 38
- [3] W. J. Bhueler, F. E. Wang, Ocean. Eng. (1967) 105.
- [4] K. Ullakko, J.H. Huang, C. Kantner, R.C. O’Handley, V.V. Kokorin, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 1966.
- [5] A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska, K. Ullakko, , Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 1746.
- [6] A. Planes, Ll. Mañosa, M. Acet: J. Phys. Condens. Matter. Vol. 21 (2009) 233201.
- [7] Z. Nishiyama: Martensitic Transformations, Ed. M. Fine, M. Meshi y C. Wayman, Academic Press, 1978
- [8] C.M. Wayman, Physical Metallurgy, Ed. R. W. Cahn, P. Haasen, Elsevier Science publisher BV 1983.
- [9] Callister W.D., Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Editorial Reverté, (1997)
- [10] Pons J., Jordan L., Morniroli J. P. and Portier R. Journal de Physique IV-C2, 293-298 (1995)
- [11] M. Ahlers, Progress in Materials Science 30 (1986) 135.
- [12] K. Otsuka, C.M. Wayman: Shape Memory Materials , Ed. K.Otsuka y C.M. Wayman, Cambridge University Press 1999.
- [13] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town, M. S. Peak, Phil. Mag. B 49 (1984) 295
- [14] Q.M. Hu, C.M. Li, R. Yang, S. Kulkova, D. Bazhanov, B. Johansson and L. Vitos: Phys. Rev. B Vol. 79 (2009), p. 144112.
- [15] J. Enkovaara, O. Heczko, A. Ayuela and R.M. Nieminen: Phys. Rev. B Vol.67 (2003), p. 212405.

- [16] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, Phys. Rev. B 73 (2006) 174413.
- [17] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, Phys. Rev. B 72 (2005) 14412.
- [18] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, Mater Sci. Eng. A438-440 (2006) 911.
- [19] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, S. Fujita, T. Kanomata, K. Ishida: Nature (London) Vol. 439 (2006), p. 957.
- [20] V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, V. Sánchez-Alarcos, J. All. And Comp. 536S (2012) 5308
- [21] V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, V. Sánchez-Alarcos, J.A. Rodríguez-Velamazán, Acta Mater. 60 (2012) 1937
- [22] V. Sánchez-Alarcos, J. I. Pérez-Landazabal, V. Recarte, G. J. Cuello, Acta Mater. 55 (2007) 3883
- [23] V. Sánchez-Alarcos, J. I. Pérez-Landazabal, C. Gómez-Polo, V. Recarte, J. Magn. Mater. 320 (2008) e160
- [24] V. Sánchez-Alarcos, J. I. Pérez-Landazabal, V. Recarte, J. A. Rodríguez-Velamazán, V. A. Chernenko, J Phys: Condens. Matter. 22 (2010) 166001
- [25] V. Sánchez-Alarcos, J. I. Pérez-Landazabal, V. Recarte, Mater. Sci. Forum. 684 (2011) 85
- [26] V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J. I. Pérez-Landazabal, C. Gómez-Polo, J. A. Rodríguez-Velamazán, Acta Mater. 60 (2012) 459
- [27] V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, V. Sánchez-Alarcos, V. Zablotskii, E. Cesari, S. Kustov, Acta Mater. 60 (2012) 3168