



PROYECTO FIN DE CARRERA

“ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE
ORDENAMIENTO EN LAS ALEACIONES CON
MEMORIA DE FORMA DE $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$.
ANÁLISIS DE SU INFLUENCIA EN LAS
TRANSFORMACIONES MAGNÉTICAS Y
ESTRUCTURALES Y DETERMINACIÓN DE LAS
ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN”

Departamento de Física

Escuela Técnica Superior de Ingenieros
Industriales y de Telecomunicación

Alumna: Patricia Donázar Pérez
Tutores: Vicente Sánchez-Alarcos Gómez
Vicente Recarte Callado

Pamplona, 16 de Noviembre de 2012

Índice

1. Introducción	4
1.1. Historia de las aleaciones con memoria de forma.....	4
1.2. Aleaciones con memoria de forma (SMA).....	5
1.3. La transformación martensítica.....	5
1.3.1. Enfoque microscópico	
1.3.2. Enfoque macroscópico	
1.3.2.1. Energía libre para la transformación	
1.4. Propiedades singulares de las aleaciones con memoria de forma....	11
1.4.1. Efecto memoria de forma simple	
1.4.2. Efecto memoria de forma doble	
1.4.3. Superelasticidad	
1.4.4. Efecto memoria de forma magnética	
1.5. Aleaciones Ni-Mn-In.....	18
1.5.1. Aleaciones Metamagnéticas	
1.5.2. Influencia de la composición	
1.5.3. Influencia del orden atómico	
1.6. Objetivos.....	23
2. Técnicas experimentales.....	24
2.1. Horno de arco.....	24
2.2. Horno vertical.....	25
2.3. Preparación de muestras .Metalurgia.....	26
2.3.1. Encapsulado para microanálisis	
2.3.2. Microlijado para el estudio óptico	
2.4. Sistemas de análisis y caracterización.....	28
2.4.1. Microscopio electrónico de barrido	
2.4.2. Microscopio óptico Olympus	
2.4.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	
2.4.4. Magnetómetro SQUID	
2.5. Horno de sales.....	33

3. Elaboración y Análisis.....	35
3.1. Elaboración (1º Aleación).....	35
3.1.1. Análisis microestructural(1º Aleación)	
3.2. Elaboración (2º Aleación).....	38
3.2.1. Análisis microestructural (2º Aleación)	
3.3. Análisis óptico de la transformación martensítica.....	42
4. Resultados experimentales de la aleación Ni₅₀Mn₃₄In₁₆.....	43
4.1. Introducción.....	43
4.2. Estudio calorimétrico.....	43
4.2.1. Evolución temporal	
4.2.1.1. Modelos cinéticos de análisis isotérmicos	
4.2.1.1.1. Método gráfico	
4.2.1.1.2. Método Avrami	
4.2.1.1.2.1. Método exponencial	
4.3. Estudio magnético.....	71
4.4. Conclusiones.....	72
5. Bibliografía	75

1. Introducción

En este proyecto se va a estudiar la influencia de los tratamientos térmicos en determinadas propiedades de una aleación con memoria de forma, por lo que es necesaria una introducción a este contexto para facilitar una buena comprensión del análisis que se va a realizar.

1.1. Historia de las aleaciones con memoria de forma

Para comenzar la introducción sobre los materiales con memoria de forma, conviene hacer un resumen de la historia de estos, para así conocer brevemente sus orígenes y su evolución a lo largo del siglo XX.

La primera observación del fenómeno memoria de forma, tuvo lugar en el año 1932 por parte del sueco ArneÖlander [1]. Éste, descubrió un comportamiento pseudoelástico al trabajar con una aleación Au-Cd.

En 1938, A.B. Greninger y V.G.Mooradian [2] observaron en una aleación Cu-Zn como aparecía y desaparecía la fase martensítica al aumentar y disminuir la temperatura. Dicho fenómeno, siguió siendo estudiado más extensamente años después tanto por Chang y Read [3], como por Kurdjumov y Khandros. [4]

El gran salto fue dado entorno al año 1962, mientras investigaban aleaciones resistentes a la corrosión para embarcaciones, cuando W. Buehler de U.S. Naval Ordnance Laboratory (laboratorios de la marina de los EE.UU) descubrió el efecto memoria de forma, aun más acusado que el descubierto con el Au-Cd, en aleaciones de Ni-Ti. A este nuevo material lo llamaron Nitinol, que son las siglas de Ni-Ti Naval Ordnance Laboratory [5].

Este gran descubrimiento de Buehler inició una revolución en el estudio de estos nuevos materiales, ya que abrió las puertas a la investigación y búsqueda de nuevas aleaciones con efecto de memoria de forma, al estudio de su comportamiento mecánico y a sus posibles aplicaciones. Desde entonces se han logrado grandes avances, pero aun así, el Nitinol sigue siendo la aleación mas extendida y comercial hasta ahora conocida. Debido a sus proporciones casi equimolares y propiedades químicas (como la alta resistencia a la corrosión, al desgaste) además de propiedades mecánicas (como ductilidad, capacidad de recuperar grandes deformaciones y de amortiguamiento) y biológicas (como la biocompatibilidad), entre otras.

1.2. Aleaciones con memoria de forma (SMA)

Las aleaciones que presentan el efecto de memoria de forma (en inglés “*shape memory alloys*” SMA) están integradas dentro de los llamados *materiales inteligentes*. Se consideran materiales inteligentes aquellos que tienen la capacidad de cambiar sus propiedades físicas y estructurales por la influencia de un estímulo externo concreto.

Los materiales con efecto de memoria de forma, objeto de estudio en este trabajo, sufren cambios siempre controlados y reversibles (volviendo a su forma original) a través de campos eléctricos, campos magnéticos o variaciones de temperatura.

Según sea el estímulo, podemos distinguir entre memoria de forma Térmica (o Efecto de Memoria de Forma) y memoria de forma Elástica (o Superelasticidad). Ambos efectos son consecuencia de una transformación de fase estructural denominada **transformación martensítica termoelástica**. La cuál, es el origen de efectos atípicos en materiales, además de los dos anteriores, como son: la capacidad de amortiguamiento, el efecto elastocalórico y el doble efecto de memoria de forma. Asimismo, entre estos materiales existen algunas aleaciones que son ferromagnéticas (FSMA), las cuales tienen además otros efectos como el efecto memoria de forma magnética y el efecto magnetocalórico.

Tal y como acabamos de comentar, la memoria de forma se refiere a la capacidad de ciertos materiales de “recordar” una forma, incluso después de severas deformaciones. Es por esto, por lo que este tipo de materiales se han aplicado ya en diversos campos como son la biomedicina o la ingeniería, introduciéndolos como implantes, muelles, sensores, actuadores o controladores.

1.3. La Transformación Martensítica (TM)

1.3.1. Enfoque Microscópico

Las transformaciones de estado de los sólidos son de dos tipos: de difusión y de desplazamiento o displaciva (sin difusión atómica) [6].

- Las **transformaciones por difusión** son aquellas en las que solo se puede formar una nueva fase moviendo átomos aleatoriamente a distancias relativamente grandes. La composición química de la nueva fase es distinta de la matriz de la cual ha sido formada. Dado que se requiere una migración atómica, la evolución de este tipo de transformación depende del tiempo y la temperatura, por ello la difusión será necesaria durante los procesos de ordenamiento atómico descritos en el apartado de resultados.
- Sin embargo, en **transformaciones displacivas**, mediante pequeños desplazamientos coordinados de los átomos (en distancias inferiores a las interatómicas), se llega a la constitución de la nueva fase [7]. Dado que no es necesario una migración atómica, estas transformaciones por desplazamiento generalmente son independientes del tiempo [8-9] y el movimiento de la interfase entre las dos fases es tremendamente rápido, estando limitado sólo por la velocidad del sonido (sin tiempo para la difusión) [10]. Otra consecuencia del carácter displacivo es que dos átomos inicialmente vecinos siguen siéndolo después de que

la transformación haya ocurrido. De esta manera la nueva fase mantiene la misma composición y orden atómico de la fase inicial [11].

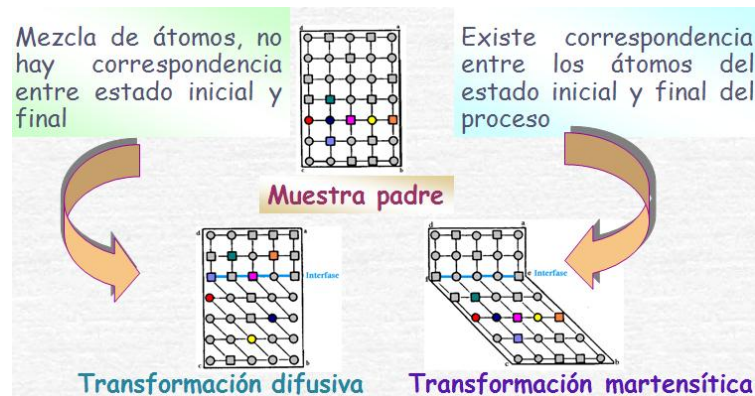


Figura I.I: Diferencia entre transformación difusiva y martensítica.

Las transformaciones martensíticas son generalmente de este segundo tipo (displacivas) y además son *de primer orden*. En el sentido de que se libera calor cuando se forma martensita, existe una histéresis asociada a la transformación, y hay un intervalo de temperaturas donde coexisten las dos fases [12]: la fase de alta temperatura (austenita) y la fase de baja temperatura, con menor simetría cristalina y mayor maleabilidad que la anterior (martensita). Cristalográficamente, esta transformación se hace en dos etapas.

La primera etapa es la *deformación de la red cristalina* que consiste en todos los movimientos atómicos necesarios para producir la nueva estructura martensítica a partir de la antigua [13]. Implica distinta forma, y frecuentemente volumen, entre la estructura martensítica y la austenita. La forma de placa que tiene la martensita disminuye la energía de la deformación, así como el hecho de que el *plano de hábito* (interfase entre la martensita y fase matriz) sea invariante y sus átomos pertenezcan a ambas fases. La deformación de la red ocurre por un movimiento atómico de cizalladura tal y como se muestra en la Figura I.II.

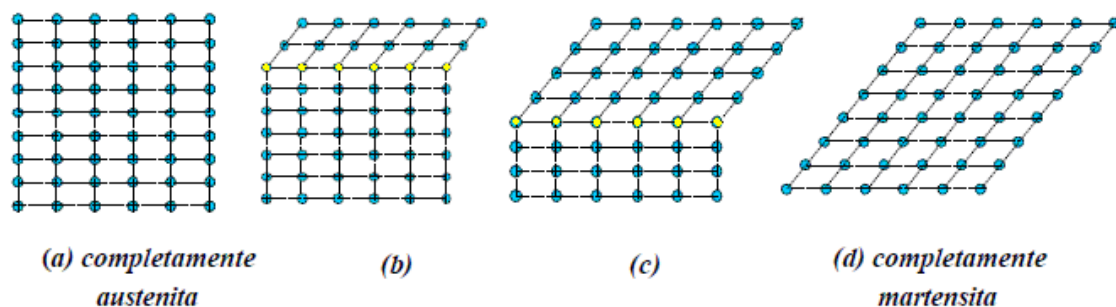


Figura I.II: Proceso de la transformación estructural entre la fase austenítica (a) y la fase martensítica (d) mediante interfases que muestran los pequeños desplazamientos de cada capa de átomos y en amarillo el plano de hábito (b) y (c).

La segunda etapa de la transformación martensítica, *cizalladura invariante de la red*, consiste en una acomodación, sin deformación, para minimizar las energías elásticas y superficiales que se producen por las deformaciones. La acomodación se puede hacer de dos maneras: por deslizamiento o por maclado [14-15]. En ambos casos, cada celda individual, o paralelogramo, tiene la nueva estructura martensítica pero la forma en conjunto es la de la austenita original.

- El **acomodamiento por deslizamiento** no es un proceso termoelástico por lo que la transformación no es reversible y es la transformación característica de los aceros.
- El **acomodamiento por maclado**, en cambio, es un proceso reversible, solo capaz de acomodar cambios de forma, por eso, es el proceso de transformación de las aleaciones con efecto de memoria de forma.

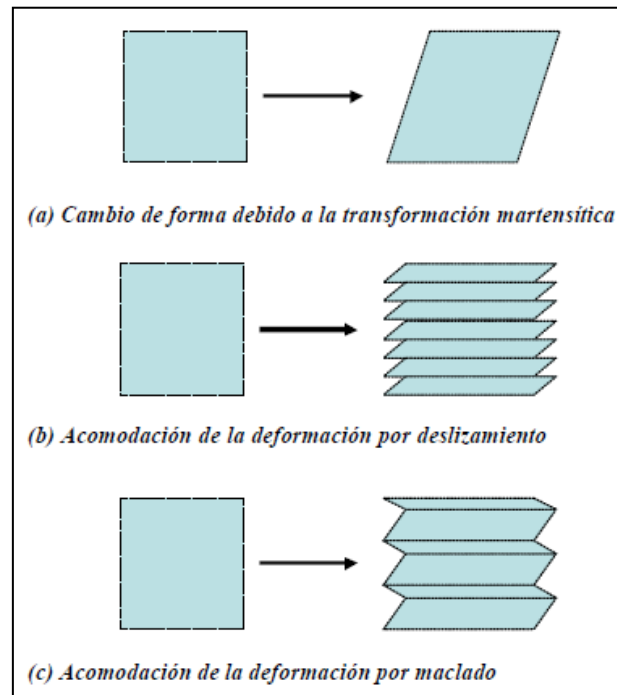


Figura I.III: Forma gráfica de representación de los dos mecanismos de acomodación.

El proceso de maclado para la acomodación juega un importante papel en el efecto memoria de forma [14]. Como puede verse en la Figura I.III, la frontera del maclado es un **plano especular**: cuando nos situamos en la frontera, la visión en una dirección es especular con respecto a la otra. Los átomos situados en esa frontera, ven el mismo número y tipo de enlaces en ambas direcciones. Algunas propiedades de estas fronteras son que tienen una energía muy baja y son bastante móviles.

Si se aplica un esfuerzo externo a la estructura tal y como se observa en la Figura I.IV, las fronteras de maclado se moverán fácilmente, produciendo una forma que se acomoda mejor a la tensión aplicada. Esto ocurrirá debido a que las variantes orientadas más favorablemente respecto al esfuerzo aplicado crecerán a expensas de las demás. El resultado de mover una frontera de maclado, es convertir una orientación o variante en otra.

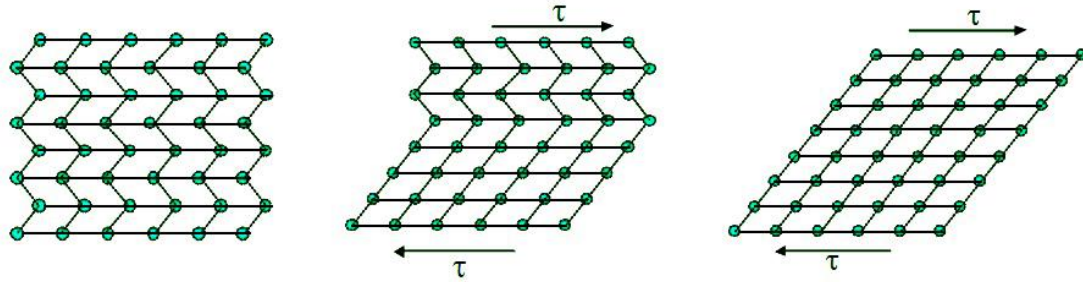


Figura I.IV: Las fronteras de maclado en la martensita pueden moverse fácilmente ante la aplicación de una tensión cortante. Este movimiento de maclas produce una inestabilidad en la acomodación, y por ello la forma de la red cambia.

Dentro de un cristal de austenita se pueden tener diferentes orientaciones, equivalentes por simetría, de las placas de martensita, cada una de las cuales recibe el nombre de **variante**. Un mecanismo muy común que utiliza la martensita para disminuir la deformación macroscópica global y, por tanto, la energía de deformación es la aparición de **variantes autoacomodantes**.

1.3.2. Enfoque Macroscópico

Todas las propiedades físicas de la austenita y martensita son diferentes desde un punto de vista macroscópico, y por ello a medida que atravesamos el punto de transformación martensítica mediante una variación de temperatura, aparecen una gran variedad de cambios en las propiedades.

Para entender mejor este proceso tenemos que definir las **Temperaturas de Transformación o Temperaturas Características** [5], fundamentales para la caracterización de una aleación con memoria de forma: Ms(Martensite Start) y Mf(Martensite finish) se refieren a las temperaturas de inicio y de fin de la transformación martensítica directa, y As (Austenite Start) y Af (Austenite finish) se refieren a las temperaturas de inicio y de fin de la transformación martensítica inversa. En otras palabras, la **transformación directa**, se induce al enfriar desde Ms hasta Mf. Si el material está totalmente en martensita ($T < Mf$), al calentarlo se produce la **transformación inversa**, desde As hasta Af. Siempre se cumple que $As > Mf$ y $Af > Ms$, lo que dicho de otra manera significa que existe **histéresis térmica**. Microscópicamente, esta histéresis se puede asociar al rozamiento debido al movimiento de las fronteras relativas de maclado de la martensita [6] y se suele caracterizar por el ancho de histéresis o diferencia entre el pico de martensita y el pico de austenita. Se define pico de austenita (Ap) y de la martensita (Mp) como aquella temperatura donde el 50% del material ya ha transformado. Las temperaturas de transformación, entre otros factores, dependen de la composición de la aleación, lo que hace necesario la producción de aleaciones con elevada precisión en la composición, si se quiere obtener una transformación controlada en temperatura.

1.3.2.1 Energía libre para la transformación

Desde el punto de vista termodinámico, el término “termoelástico” significa que, para cualquier temperatura y esfuerzo aplicado en el intervalo de temperaturas en el que se extiende la transformación, se establece un estado de equilibrio termoelástico definido por un balance local de las fuerzas que actúan sobre las interfaces que separan la fase martensítica de la fase austenítica. En la transformación martensítica directa (proceso exotérmico), es decir, en el paso de la fase austenítica a la fase martensítica, este equilibrio se produce entre la diferencia de energía libre (que favorece la transformación) y el aumento de energía elástica producida por la deformación y el maclado (que entorpece la transformación). En la transformación martensítica inversa (proceso endotérmico), es decir, el paso de la fase martensítica a la fase austenítica, tanto la energía libre de ambas fases como la energía elástica acumulada en la transformación martensítica directa favorecen la transformación.

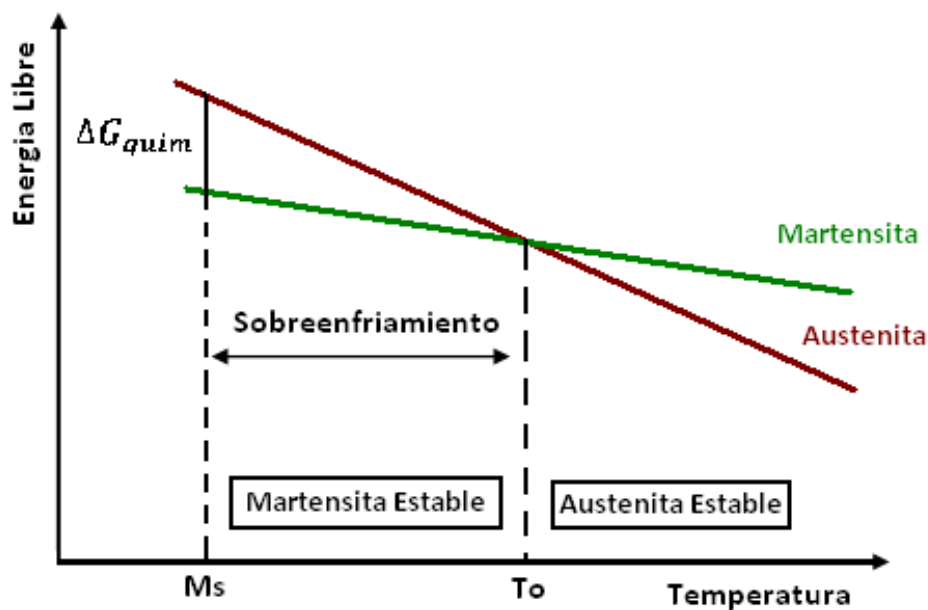


Figura I. V: Energía libre de las fases austenita y martensita en función de la temperatura.

Se dice que la transformación martensítica es termoelástica cuando la deformación que produce la transformación es absorbida elásticamente por la matriz que rodea a la martensita, de forma que existe un “equilibrio termoelástico” entre una energía de origen químico y una de origen elástico que controla el avance de la transformación. Una transformación termoelástica se caracteriza por tener una histéresis pequeña y la transformación no-termoelástica por una histéresis grande.

El término ΔG_{quim} (diferencia de energías libres químicas de las fases austenita y martensita) es positivo a temperaturas altas $T > T_0$ (donde la fase austenita es la estable) y negativo a bajas temperaturas $T < T_0$ (fase martensita estable). La transformación tendría lugar, en el caso ideal, a la temperatura T_0 donde se anula ΔG_{quim} , al igual que una transformación de primer orden típico, como la fusión o vaporización. No obstante, la transformación no comienza en T_0 sino que lo hace en $M_s < T_0$ y está extendida en un cierto intervalo de temperaturas, tal y como se observa en la Figura I.V.

La causa de esta diferencia es que el sistema necesita de un sobreenfriamiento para compensar las energías de origen no-químico que se ponen en juego cuando transcurre la transformación y se oponen a las energías químicas. La energía de deformación elástica entre la fase matriz y martensita que se almacena durante la transformación, es una contribución esencial al término no-químico, aunque también debe considerarse un término disipativo (irreversible) puesto de manifiesto experimentalmente por la existencia de histéresis. El **término elástico** proviene de la acomodación de los cambios de forma y volumen asociados a la transformación. El **término disipativo** incluye, por ejemplo, las energías de fricción en el movimiento de las interfases e interacción de las mismas con otras variantes o defectos, aunque todavía existen algunas controversias por si este término provoca principalmente ondas mecánicas [15] o un calor de disipación [16].

Teniendo en cuenta estas contribuciones, la situación de equilibrio para las transformaciones directa e inversa, se pueden expresar mediante las siguientes ecuaciones:

<i>TRANSFORMACION</i>	<i>EQUILIBRIO DE ENERGIAS</i>
Austenita → Martensita	$-\Delta G_{quim} + E_{elast} + E_{disip} = 0$
Martensita → Austenita	$-\Delta G_{quim} - E_{elast} + E_{disip} = 0$

Las ecuaciones indican cómo contribuyen cada uno de los términos a las transformaciones directa e inversa. Así, el término elástico se opone a la transformación directa, como se indica mediante el signo “+”, y queda almacenado en la muestra hasta que es recuperado en la inversa. El término friccional siempre se opone al cambio de fase, de ahí el signo “+” en las ecuaciones anteriores, y es el responsable de que exista una histéresis en la transformación martensítica.

Si dicha transformación se produjera en condiciones de equilibrio termoelástico total, la transformación martensítica sería ideal a una temperatura fija, y por tanto, la histéresis tendería a cero. No obstante, y como en todos los procesos reales, esto no es así ya que existen elementos disipadores que provocan irreversibilidad, como la relajación de la energía elástica por la acomodación de la deformación con su consiguiente deformación plástica por la pérdida de la coherencia entre la interfase austenita/martensita. En la Figura I.VI, se muestran 3 tipos de transformación dependiendo de si aparecen o no términos elásticos y disipativos.

Además, como se explicaba al comienzo de este apartado, la transformación martensítica es únicamente función de la temperatura [4], ya que es independiente del tiempo. Es por esto que la diferencia de energías libres estará regida por la temperatura, que será el parámetro de control.

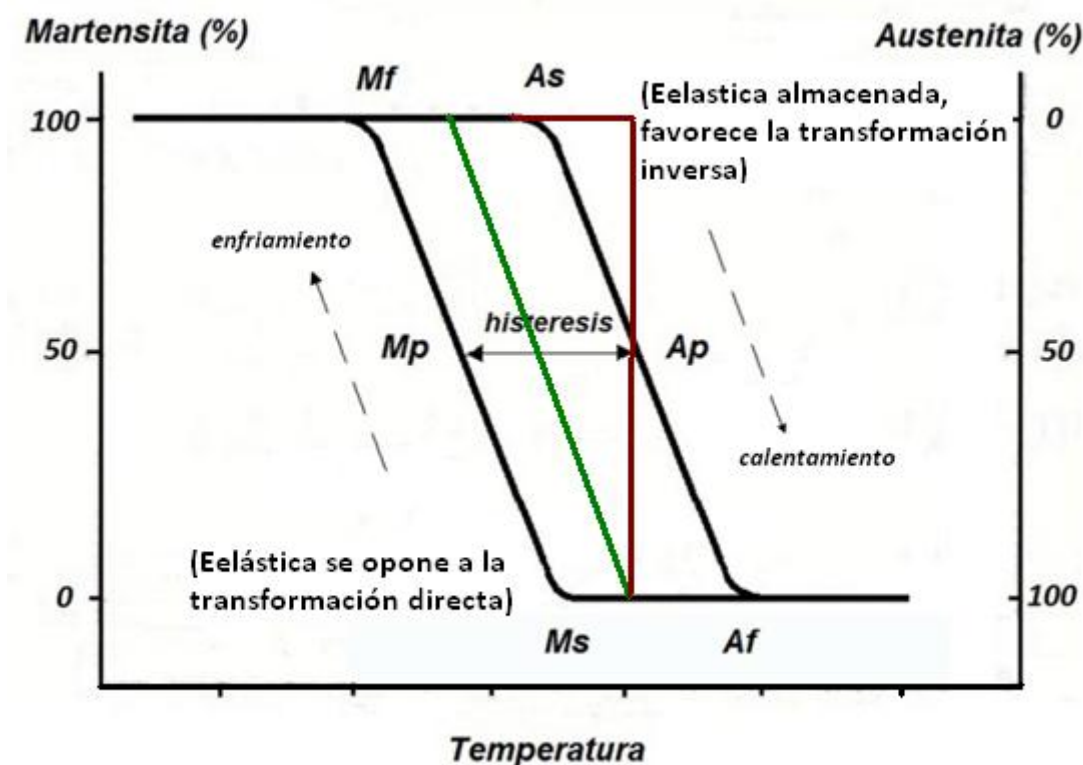


Figura I.VI: Fracción de fase martensítica formada, en función de la temperatura, ilustrando el proceso de transformación para los casos; sin término elástico ni disipativo sería una transformación ideal (línea roja), con energía elástica pero sin término disipativo (línea verde), ciclo completo con términos elásticos y disipativos (ciclo de histéresis en negro).

1.4. Propiedades singulares de las aleaciones con memoria de forma

El gran interés tecnológico de las aleaciones con memoria de forma reside en las propiedades termomecánicas peculiares que presentan, y que están ligadas directamente al hecho de que en estas aleaciones la transformación martensítica es de tipo termoelástico.

1.4.1. Efecto Memoria de Forma Simple

El efecto de memoria de forma se basa en que un material en fase martensítica, después de deformado plásticamente, puede permanecer deformado hasta que se caliente a una temperatura superior a Af, de manera que la martensita se transforme en austenita, recuperando la forma inicial. Se podría decir que “la martensita recuerda la forma de la fase austenita”.

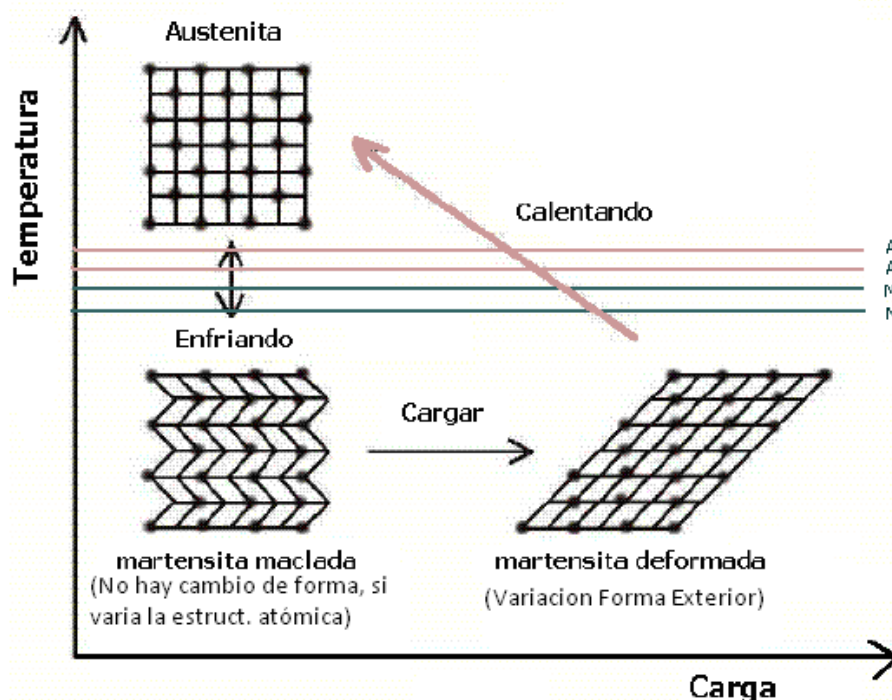


Figura I. VII: Esquema atómico del efecto de memoria de forma simple.

El proceso típico para obtener dicho efecto en una SMA se observa en la Figura I.VII y se explica a continuación:

1. Enfriar el material hasta una temperatura por debajo de M_f sin aplicar ninguna carga. Esto provoca una transformación martensítica completa pero sin deformación macroscópica, es decir, sin variación de forma, porque la estructura no se ve orientada por la tensión.
2. Con el material en estado martensítico, aplicar una carga y después una descarga. Esta secuencia reorienta las variantes de la martensita, y provoca una deformación macroscópica.
3. Calentar el material hasta una temperatura superior a A_f sin tensión. Este paso provoca la transformación inversa, de martensita a austenita, que a su vez deshace la deformación creada por la aplicación de la carga, volviendo el material a su forma inicial.

La martensita (de baja temperatura) es una fase menos simétrica que la austenita (cúbica de cara centrada). Una vez que se ha generado por enfriamiento la fase martensita, se puede deformar fácilmente y de una forma plástica, pero la transformación por calentamiento recupera la única estructura de tipo austenita posible. Este efecto, a escala macroscópica se manifiesta en la recuperación de la forma inicial.

En un proceso típico de transformación con memoria de forma, la pieza se enfría desde el estado de austenita para transformarla en martensita. En esta fase el material es maleable y se deforma fácilmente, cambiando de forma. Un calentamiento a una temperatura superior a la de transformación devuelve el objeto a su forma original [16].

1.4.2. Efecto Memoria de Forma Doble

En el efecto de memoria de forma doble, el material tiene la capacidad de recordar dos formas, la forma de alta temperatura ($T > A_f$) en el estado austenítico, y la forma de baja temperatura ($T < M_f$) en el estado martensítico. En este caso, se podría decir que “la fase austenita recuerda la forma de la martensita”. Para que se produzca este efecto no es necesario aplicar ninguna tensión para pasar de una forma para otra, solo calentar o enfriar. Es un efecto distinto al efecto de memoria simple y para compararlos se puede prestar atención a la Figura I.VIII.

Desde un punto de vista microscópico, el efecto memoria de forma doble puede atribuirse al hecho de que durante la transformación inversa la austenita hereda los defectos cristalinos existentes en las plaquetas de martensita. Estos defectos son los responsables de que en la siguiente transformación directa, nucleen en su entorno las mismas plaquetas de martensita en las que fueron creados.

Pero este efecto no es una característica intrínseca de las aleaciones con memoria de forma y necesita tratamientos termomecánicos iniciales (tratamientos de educación) [17-20].

Estos tratamientos se basan en la repetición de ciclos termomecánicos en la región de transformación, hasta que la muestra “memorice” sus dos formas respectivas, en cuyo caso se dice que la muestra ha sido entrenada.

Esta propiedad, por ejemplo, es la base de la aplicación más conocida del Nitinol, los stents, que se colocan en fase martensítica (estrechos), se calientan para pasar a fase austenítica (ensanchándose) y se enfrían para volver a la fase martensítica, estrechándose de nuevo para facilitar su posible extracción.

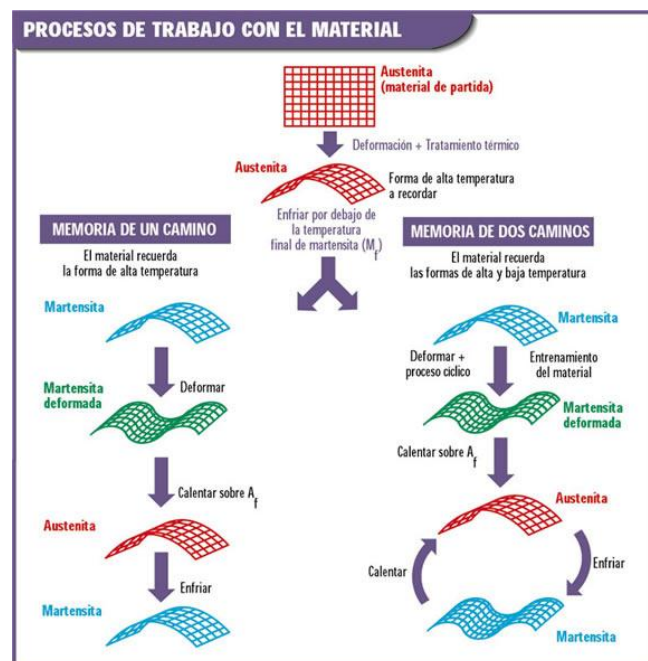


Figura I. VIII: Efecto memoria de forma simple y doble.

1.4.3 Superelasticidad

Las explicaciones anteriores demuestran que el efecto memoria de forma es tanto térmico como mecánico. Consideramos ahora otro tipo de memoria de forma que es independiente de la temperatura: la superelasticidad. La fuerza impulsora para la transformación es ahora mecánica [6].

Generalmente se suele hablar de *comportamiento pseudoelástico* si la deformación recuperada en el calentamiento es parcial, y *comportamiento superelástico* si esa deformación recuperada es total. La causa principal del comportamiento pseudoelástico es porque la TM no es completamente reversible al descargar debido a la existencia de interacciones entre placas de martensita y límites de grano. Estas deformaciones producen deformación plástica localizada, luego una martensita no fácilmente reversible que produce deformación permanente después de la descarga.

Una aleación con memoria de forma muestra superelasticidad cuando es deformada en un rango de temperaturas en el cual se forma martensita termoelástica, bajo la aplicación de una determinada tensión. Cuando dejamos de aplicar esta tensión, el material vuelve a su forma original, de esta manera la deformación producida es completamente reversible. Durante el proceso se observa una cierta histéresis ligada a la entalpía de la transformación. Por lo que, el fenómeno de superelasticidad se basa en la formación de *martensita inducida por tensión* (SIM).

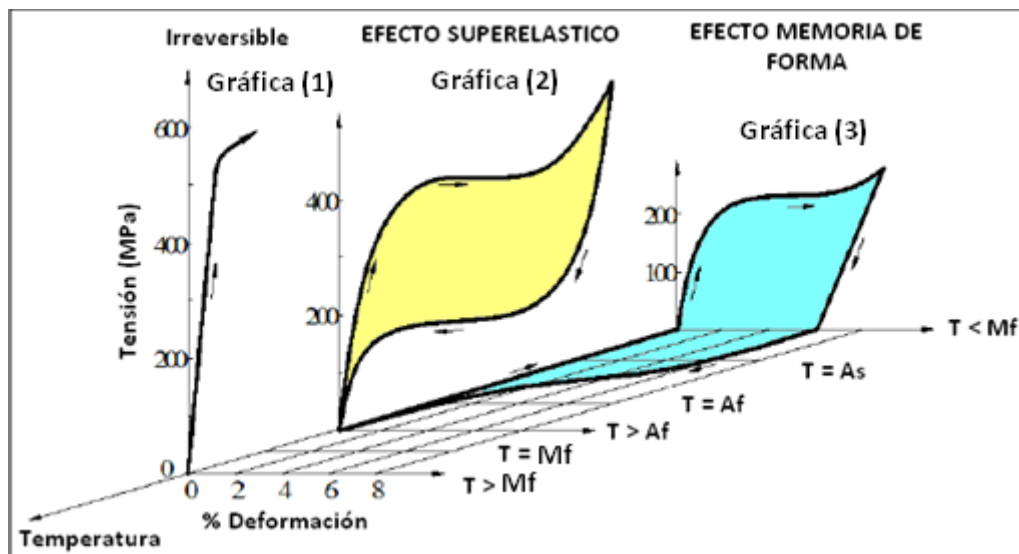


Figura I. IX: Diagrama tridimensional T, ϵ, σ para las gráficas (1) austenita sin llegar a transformarse, (2) efecto superelástico, (3) efecto memoria de forma.

En la Figura I.IX, se observan tres gráficas, en la gráfica (1) la temperatura está por encima de M_f , por tanto el material se comporta como un metal convencional que es tensionado hasta la rotura. Existe una zona elástica lineal seguida por una zona plástica. Por encima de M_f , la tensión crítica para inducir martensita es mayor que la necesaria para mover dislocaciones. Esto hace que M_f sea la temperatura más alta a la cual es posible obtener martensita.

En el caso de la gráfica (3) se ejemplifica el efecto memoria de forma donde la tensión causa una gran deformación aparentemente plástica, que es totalmente recuperada solo al calentar.

Por último, la gráfica (2) representa la superelasticidad: la temperatura está por encima de A_f , al aplicar tensión, y después de la zona lineal elástica, aparece de nuevo una aparente deformación plástica. Pero al retirar la tensión, el material vuelve automáticamente a recuperar la deformación sin necesidad de calentamiento.

1.4.4 Efecto Memoria de Forma Magnética

Esta característica no se presenta en la totalidad de las aleaciones con memoria de forma, sino que es una propiedad exclusiva de las SMA que son además ferromagnéticas (FSMA).

El efecto memoria de forma puede describirse como la capacidad de un material para cambiar la forma debido a la aplicación de un estímulo externo. Según la naturaleza del estímulo externo al que responden encontramos las *Aleaciones con Memoria de Forma* (Shape Memory Alloys SMA) y *Aleaciones Ferromagnéticas con Memoria de Forma* (Ferromagnetic Shape Memory Alloys, FSMA).

En los materiales SMA esta memoria es térmica, por otro lado, las aleaciones de memoria activadas de forma magnética o ferromagnética (MSM o FSMA) producen los mismos efectos que las aleaciones SMA, pero aplicando sobre ellas un campo magnético. La aplicación de un campo magnético externo en la fase estructural de baja temperatura puede inducir una redistribución de dominios cristalinos, e incluso la transformación martensítica, provocando una gran deformación macroscópica. Este fenómeno magneto-mecánico, ha despertado en los últimos años un gran interés en este tipo de materiales ya que abren la puerta a un nuevo tipo de controladores-actuadores magnéticos (multifuncionales) capaces de trabajar a altas frecuencias y sin variación de la temperatura externa. Debido a las diferentes características magnéticas que presentan las fases de alta y baja temperatura, se puede obtener un gran *efecto magnetocalórico* (variación de la temperatura como consecuencia de la aplicación de un campo magnético externo).

En el año 1996 y con la aleación Ni-Mn-Ga [21], se obtuvo por primera vez, una deformación inducida por campo magnético. Desde el descubrimiento de las FSMA se ha tratado de caracterizar y mejorar las propiedades de este tipo de aleaciones, estudiar el efecto MFIS y buscar aplicaciones prácticas a estos nuevos materiales. Hasta ahora las principales aleaciones ferromagnéticas que se han estudiado, caracterizado y optimizado han sido los sistemas ternarios compuestos por Ni-Mn-Ga y por Ni-Mn-In. Para ambas se ha establecido que la temperatura de la transformación martensítica, su entalpía y la imanación de saturación dependen en gran medida de la composición. A su vez se ha establecido que la temperatura de Curie se ve mucho menos afectada por la composición que los anteriores parámetros. Además de la composición, también se ha llegado a la conclusión de que estas aleaciones dependen en gran medida del tipo y del grado de orden atómico.

El cambio de forma producido por la interacción entre el campo magnético y la microestructura martensítica, como resultado de la redistribución de variantes de martensita al aplicar un campo magnético, se conoce como *deformación inducida por campo magnético* (Magnetic Field Induced Strain, MFIS). Y solo tendrá lugar a temperaturas inferiores a la de

transformación martensítica (A_s) y a la de Curie (T_c) [22,23], temperatura por encima de la cual la agitación térmica destruye el ordenamiento magnético.

En materiales ferromagnéticos y para $T \ll T_c$, los momentos magnéticos de los átomos, a escala microscópica, están todos alineados. Pero a escala macroscópica, el momento magnético de la muestra puede ser muy inferior al momento de saturación ó incluso nulo. Es necesario aplicar un campo magnético exterior para provocar la imanación de la muestra y alcanzar la saturación. La explicación de este fenómeno se basa en que los materiales ferromagnéticos macroscópicos están compuestos de un gran número de pequeñas regiones o dominios magnéticos en cuyo interior la imanación local está saturada. Sin embargo la dirección de imanación en cada uno de estos dominios no tiene por qué ser la misma provocando una imanación macroscópica nula, tal y como se muestra en la Figura I.X.

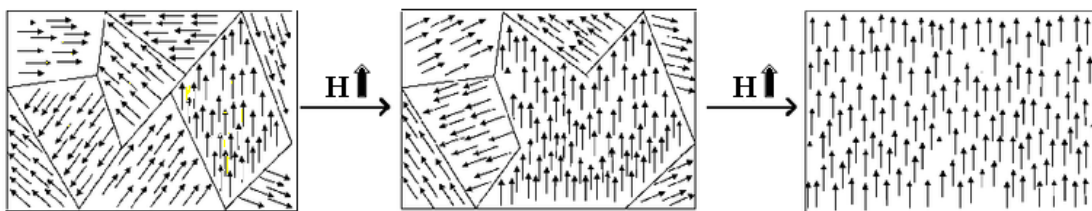


Figura I.X: Esquema de los dominios magnéticos en un metal ferromagnético.

La redistribución de variantes bajo campo magnético tiene lugar, al igual que ocurre en las aleaciones con memoria de forma convencionales, mediante el crecimiento de aquellas variantes con orientación favorable al esfuerzo externo. Es decir, cuando se aplica un campo magnético externo, la imanación tiende a rotar desde unas determinadas direcciones cristalográficas denominadas *direcciones de imanación fácil* hacia la dirección del campo magnético externo. Los granos cuyas orientaciones están en la dirección de fácil imanación se saturarán a bajos campos, mientras que los orientados en las direcciones difíciles, deberán rotar su momento resultante en la dirección del campo, de manera que alcanzarán la saturación a campos mucho más altos. En la Figura I.XI se observa la imanación de saturación, dentro del ciclo de histéresis magnético.

El parámetro de la *imanación de saturación* (M_{sat}) [23] es muy importante en este aspecto ya que si aumenta su valor, también aumentara la tendencia de cambio anteriormente expuesta, con lo que el material tiene un único dominio magnético con la misma dirección que el campo.

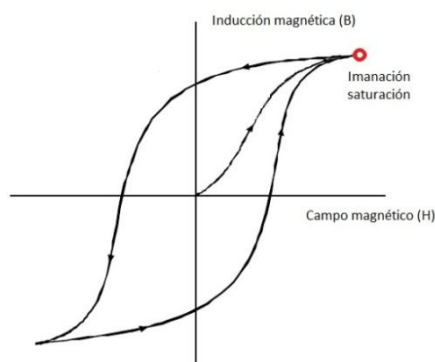


Figura I.XI: Diagrama de inducción magnética (B) frente al campo magnético exterior (H) aplicado, donde se puede distinguir el punto donde la imanación está saturada.

Para que se produzca el efecto MFIS, es de vital importancia la relación entre los dominios magnéticos y las variantes. Si la energía de **anisotropía magnetocrystalina** (energía que hace que la imanación se oriente preferentemente a lo largo de ciertos ejes cristalográficos definidos llamados direcciones de fácil imanación) es elevada, las imanaciones están fuertemente fijadas 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 magnético externo. Donde la redistribución de los dominios magnéticos conlleva la conversión de los dominios cristalinos, por lo que se produce un movimiento de variantes que supone la deformación de la estructura atómica del material. En este caso, la deformación no desaparece al dejar de aplicar el campo magnético como ocurría en la superelasticidad al retirar la tensión mecánica, sino que persiste. En la Figura I.XII, se muestra un esquema gracias al cual se pueden entender mejor las diferencias entre el efecto memoria de forma simple, el efecto memoria de forma magnética y la superelasticidad.

Ahora bien, inducir un cambio de fase aumentando y disminuyendo la temperatura es lento, excesivamente lento, para algunas aplicaciones. Utilizando aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas se puede inducir un cambio de fase mediante la aplicación de un campo magnético y hacerlo, además, de manera instantánea.

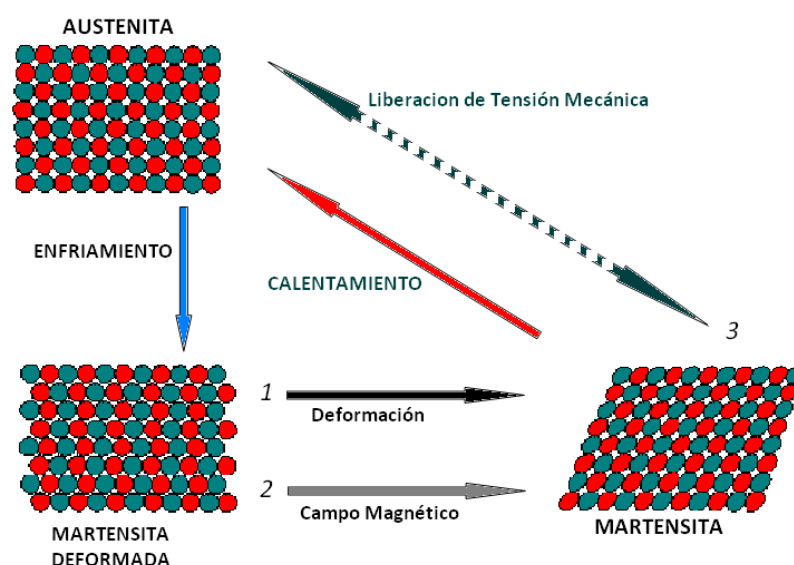


Figura I.XII: Ilustración esquemática de los mecanismos del efecto memoria de forma (1), el efecto memoria de forma magnética (2) y la superelasticidad (3).

1.5. Aleaciones Ni-Mn-In

Las *aleaciones de Heusler* (X_2YZ) son aleaciones ferromagnéticas compuestas por elementos magnéticos y no-magnéticos (en algunos casos, todos los elementos son no-magnéticos). Las aleaciones originales contenían cobre, manganeso y estaño y fueron obtenidas por primera vez por Conrad Heusler (ingeniero de minas del siglo XIX).

Dentro de las aleaciones Heusler (X_2YZ) existen aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma, entre las FSMA, sobresale la aleación Heusler, Ni_2MnGa , donde el campo magnético induce deformaciones de hasta el 10%.

Las aleaciones Heusler llevan siendo estudiadas desde hace 40 años aproximadamente, con el comienzo de la caracterización de aleaciones como Ni_2MnGa [24-27]. Este tipo de aleaciones son compuestos intermetálicos ternarios con la fórmula general X_2YZ , aunque también se estudian las aleaciones derivadas de ellas con diferentes composiciones.

1.5.1 Aleaciones Metamagnéticas

Entre las aleaciones ferromagnéticas, una familia interesante es la de las aleaciones Ni-Mn-X. En estas aleaciones, se sabe que el momento magnético se atribuye principalmente a los átomos de Mn[28]. Aunque la familia de las aleaciones Heusler ternarias Ni-Mn-X muestra diferentes propiedades dependiendo del elemento X.

En el caso de la aleación compuesta por Ni-Mn-Ga, por ejemplo, los momentos magnéticos en la fase martensítica son mayores que los momentos en la fase austenítica. 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 parte derecha de la Figura I.XIII. Como consecuencia, en este tipo de aleaciones, al someter a la aleación a un campo magnético puede aumentar la temperatura de la transformación martensítica, lo cual las hace muy interesantes para el desarrollo de sensores.

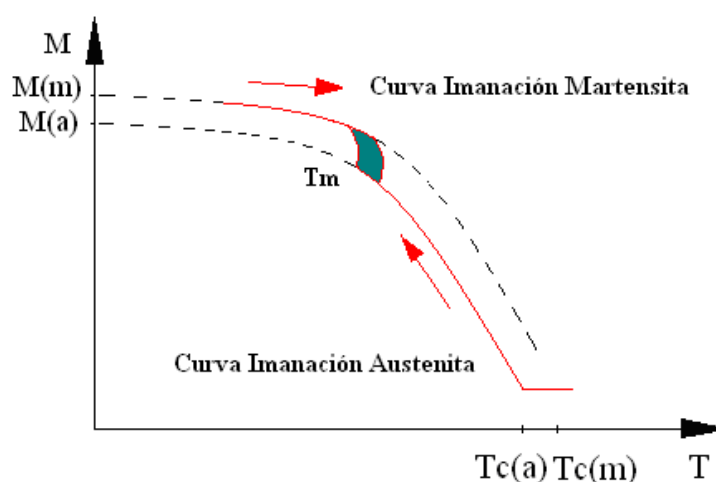


Figura I.XIII: Gráfica explicativa del comportamiento del sistema Ni-Mn-Ga desde una fase austenita ferromagnética a una fase martensita ferromagnética.

Sin embargo, la aleación que se va a estudiar pertenece al sistema Ni-Mn-In, una aleación metamagnética. Estudios de las propiedades magnéticas y estructurales de estos sistemas han sido interpretados por algunos grupos de investigación [29-31]. Se ha demostrado que, al contrario del sistema Ni-Mn-Ga, en estos sistemas de aleaciones, los momentos magnéticos en la fase martensítica son menores que los momentos en la fase austenítica [30]. 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 I.XIV. Como consecuencia, se produce el efecto contrario al explicado en el párrafo anterior, y al someter la aleación a un campo magnético externo puede disminuir la temperatura de la transformación martensítica. Y en este caso, “ferro-para” los campos magnéticos externos que se aplican para la variación de la temperatura de la TM son mucho menores que los que habría que aplicar en las aleaciones “ferro-ferro”, donde resulta muy difícil conseguirlo.

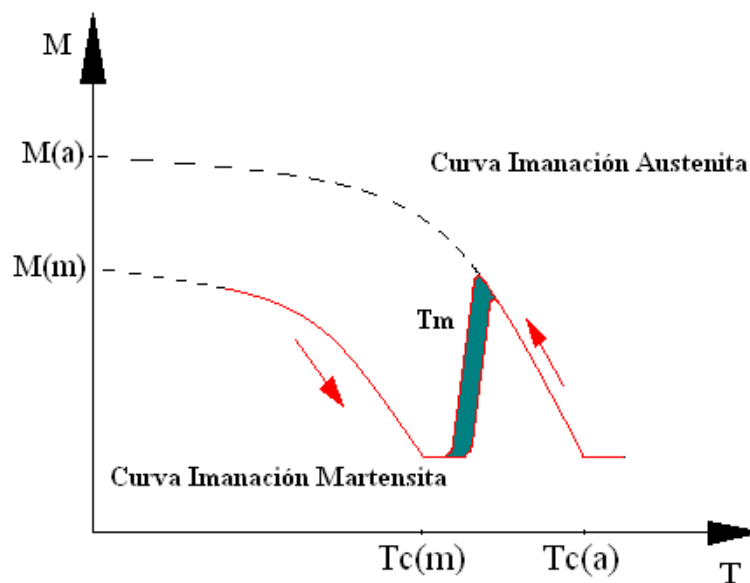


Figura I.XIV: Gráfica explicativa del comportamiento del sistema Ni-Mn-In desde una fase austenita ferromagnética a una fase martensita paramagnética.

En la aleaciones “ferro-para”, la diferencia entre ambas fases es grande y por tanto la variación de temperatura entre los casos sin aplicación de campo magnético y con aplicación de campo magnético es también grande. Con lo que, es posible desplazar la temperatura de la transformación de fase y al tener una diferencia de temperaturas grande es posible inducir la transformación de fase mediante la aplicación de campo magnético. Constituyendo una ventaja frente a las “ferro-ferro” donde resulta imposible inducir la transformación de fase.

A continuación se compara, a través de la Figura I.XV, el comportamiento al aplicar tres campos magnéticos de diferente valor. Apreciando que, al aplicarle el campo magnético de mayor valor, la transformación martensítica se produce a una menor temperatura respecto a la Tm para un campo magnético de menor valor. Por tanto generalmente es necesario aplicar altos campos magnéticos [32].

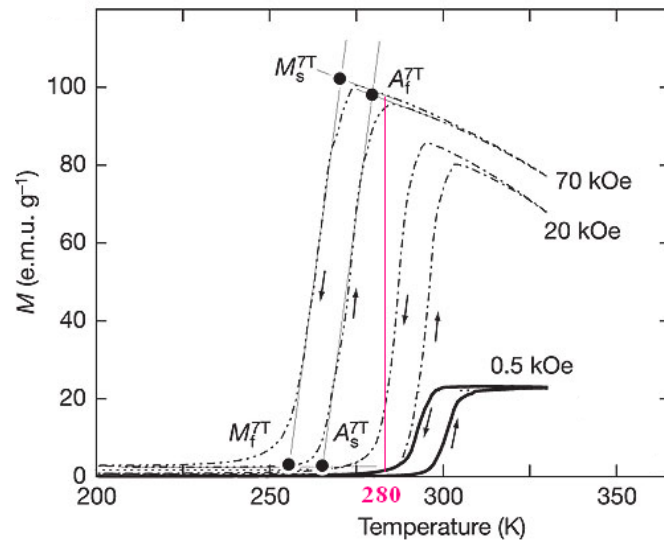


Figura I.XV: Gráfica comparativa del comportamiento del sistema Ni-Mn-In, desde una fase austenita ferromagnética a una fase martensita paramagnética, cuando se aplican tres campos magnéticos de diferente valor.

En los estudios más recientes se ha comprobado que en los sistemas donde la fase martensita tenga un menor momento magnético que la fase austenita, la aplicación de campo magnético induce la transformación de fase [33]. En la Figura I.XV 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.

Relacionado con la transformación martensítica por inducción de campo magnético se han descubierto propiedades magneto-calóricas de gran interés [34-35]. El efecto magneto-calórico es la propiedad de algunos materiales para modificar su temperatura cuando se les aplica un campo magnético.

1.5.2 Influencia de la composición

En este proyecto, la composición porcentual de la aleación con la que vamos a estudiar es $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$. Estudios previos realizados con esta aleación han comprobado la dependencia fuerte del porcentaje atómico con la temperatura de transformación martensítica y la temperatura de Curie [29]. La serie de Ni-Mn-X presenta una serie de características comunes tales como estructuras cristalográficas de la martensita y el aumento en los cambios de entalpía y entropía, conforme al incremento de los electrones de valencia por átomo. Por ejemplo, en la aleación NiMnIn se ha demostrado que la temperatura de transformación aumenta conforme disminuye el porcentaje de Indio en la composición [29]. En este proyecto, al fijar la composición de la aleación en $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$, nos interesará únicamente que:

$$\text{N}^{\circ} \text{ e/a} = \frac{10 \times (\text{Ni}_{\text{at}\%}) + 7 \times (\text{Mn}_{\text{at}\%}) + 3 \times (\text{Ga}_{\text{at}\%})}{(\text{Ni}_{\text{at}\%} + \text{Mn}_{\text{at}\%} + \text{Ga}_{\text{at}\%})} = 7,86 \text{ e/a}$$

La fórmula incluye el número de electrones de valencia de cada elemento (Ni: 10e/a, Mn: 7e/a, In: 3e/a) y el porcentaje de cada uno de ellos en la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$.

1.5.3 Influencia del orden atómico

El objetivo principal de este proyecto va a estar estrechamente unido a la influencia del orden atómico, es decir, como se verá más adelante en el apartado de resultados, se ha demostrado que la variación de las temperaturas características y el magnetismo serán dependientes del orden atómico.

Por ello es importante distinguir entre los dos tipos de estructuras de orden propias de estas aleaciones que se muestran en la Figura I.XVI. Por un lado, se presenta la estructura B2, con ordenamiento de sus átomos a primeros vecinos, donde los átomos de Níquel representados en color negro se encuentran en el centro de las celdas, y una mezcla aleatoria de átomos de Manganeso e Indio representados de color amarillo ocupando las subredes de los vértices. Localizamos dicha estructura a altas temperaturas, al contrario que la estructura L2₁, tipo Heusler de orden a segundos vecinos, que se observa a menores temperaturas. En la estructura L2₁, los átomos de Manganeso están representados en color verde y los átomos de Níquel en color negro. En esta imagen no se puede diferenciar, pero al haber un mayor porcentaje de Manganeso que de Indio (según la aleación Ni₅₀Mn₃₄In₁₆) en los correspondientes átomos representados de color gris, existiría una parte de Manganeso junto al total de Indio, ya que el indio no podría estar separado a menos que la composición fuera Ni₂MnIn.

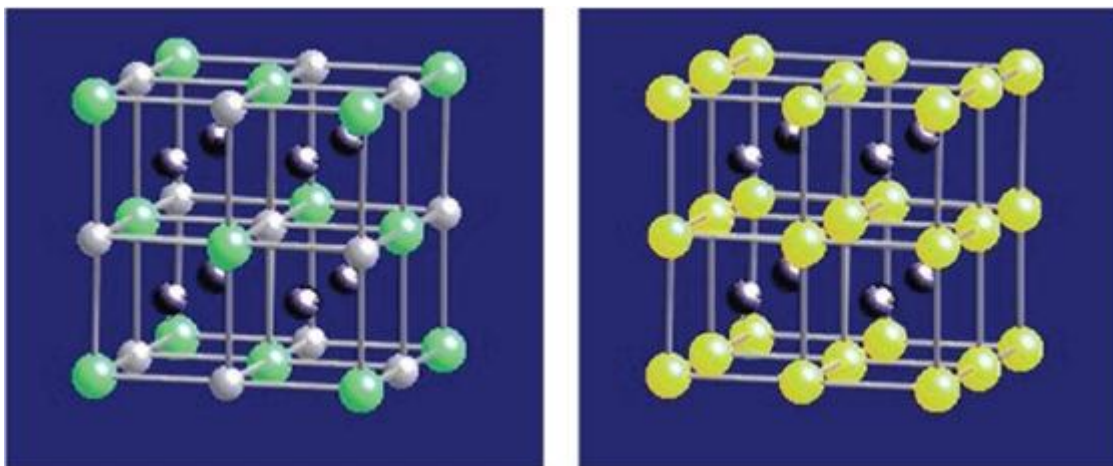


Figura I.XVI: Representación de las estructuras L2₁ (izqda.) y B2 (dcha.) de la fase austenítica del sistema NiMnIn.

El orden atómico puede ser modificado cambiando la composición de la aleación o bien según los diferentes tratamientos térmicos que sufra la aleación.

A continuación, se representa de forma esquemática en la Figura I.XVII, la evolución del grado de orden L2₁ en función de la temperatura tanto para una muestra templada (AQ) como para una muestra templada con posterior enfriamiento lento (Temple+ EL o Recocido). En primer lugar, observando la figura se observa que el orden en una muestra AQ es menor que el orden de una muestra enfriada lentamente. Además se muestran dos temperaturas relevantes, una es la temperatura que separa la estructura B2 de la L2₁, estipulada aproximadamente a 700°C para el NiMnIn y la otra temperatura también estimada aproximadamente a 300°C para el NiMnIn, que está vinculada con el máximo orden L2₁ alcanzable [50]. Estas temperaturas varían dependiendo de la aleación, por ejemplo en la aleación NiMnGa donde aumentan [51-53].

Siguiendo con la descripción de la figura, se puede observar que el proceso de ordenamiento que tiene que experimentar una muestra AQ que se encuentra inicialmente desordenada, se produce mediante el calentamiento de ésta hasta la temperatura alrededor de 300°C donde finalmente se ordena. Esta evolución hacia el orden se puede relacionar con la existencia de un pico exotérmico que aparece a 300°C para el NiMnIn, vinculado a un proceso irreversible, ya que una vez alcanzado, la muestra permanecerá ordenada hasta que se vuelva a templar. Por tanto, el pico exotérmico de ordenamiento solo aparecerá en las muestras AQ pero no en las muestras enfriadas lentamente. En el apartado de resultados se profundizará sobre las características de este pico.

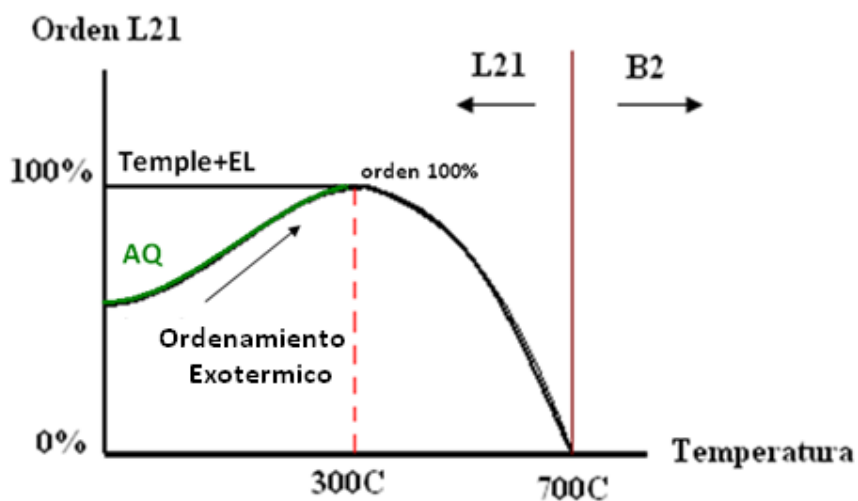


Figura I.XVII: Representación del grado de orden $L2_1$ frente a la temperatura para una aleación Ni-Mn-In.

Además, 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 [36-38]. 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 $L2_1$. Que al mismo tiempo, afecta a la imanación, ya que los átomos de Mn se acoplan ferromagnéticamente incrementando el momento magnético al encontrarse en su correspondiente subred [39]. 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

En la actualidad, el fin último de los estudios realizados con aleaciones está orientado hacia la aplicación práctica a la que se puede llegar con ellos. Sin embargo, alcanzar este objetivo final es complicado a corto plazo. Con este proyecto, se pretende estudiar mediante tratamientos térmicos de templado a distintas temperaturas cómo afectan a la temperatura de transformación martensítica, la temperatura de Curie [40] y a la anchura de la región de transformación [41,42].

Además, se estudiará el proceso de ordenamiento atómico que sufre la aleación mediante tratamientos isotérmicos en función del tiempo de envejecimiento. De esta forma y obteniendo sus correspondientes gráficas de evolución, se procederá a la caracterización de las cinéticas de ordenamiento y por último se determinarán las energías de activación.

Para ello, se parte de estudios ya tabulados sobre el comportamiento de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$. Como por ejemplo, de la composición porcentual elegida $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ se conoce aproximadamente la ubicación de la temperatura de la transformación martensítica con respecto a la temperatura de Curie. Además de la relación estrecha entre el grado de orden atómico y la temperatura de templado. Estas características entre otras, son el punto de partida, pero en este proyecto además de contrastar resultados, se va a añadir el cálculo de las energías de activación como novedad.

En conclusión, los objetivos básicos que se proponen en este estudio son:

- Elaboración de la muestra $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$, que al no ser comercial puede ser complicado llegar a la estequiometría buscada.
- Realizar la optimización estructural, mediante análisis y microanálisis.
- Realización de los tratamientos térmicos.
- Analizar las propiedades de la transformación martensítica mediante tratamientos isotérmicos en función del tiempo de envejecimiento. Posterior análisis de las cinéticas y cálculo de la energía de activación.
- Caracterización estructural.
- Análisis de las propiedades magnéticas y su evolución mediante tratamientos isotérmicos en función del tiempo de envejecimiento.

2. Técnicas Experimentales

En este proyecto se han usado distintos aparatos tanto para la elaboración de la aleación, como para la posterior caracterización y estudio de la misma.
 El funcionamiento de los mismos se desarrolla a continuación.

2.1 Horno de arco “Edmund Bühler MAM-1”

Para la elaboración de la aleación se ha utilizado el horno de arco “Edmund Bühler MAM-1” de laboratorio. Es un dispositivo que por medio de un arco de electrones, que se produce al poner en contacto el ánodo con el cátodo y separarlos, consigue una alta temperatura (del orden de 3000K).

Para obtener un buen resultado en este proceso, el procedimiento que se debe seguir para colocar los tres elementos, sobre la pletina de cobre, tiene que ser cuidadoso. Es decir, en primer lugar se coloca una “lámina grande” de Manganese, después las “lágrimas” de Indio, y por encima, se cubre con el resto del Manganese y la “barra” de Níquel lo último. El motivo principal es la temperatura de fusión, distinta para cada elemento (In= 157 °C, Ni= 1455 °C, Mn= 1245 °C), que implica una fusión rápida del Indio (que puede llegar a evaporarse, perdiendo masa) y una fusión más lenta del Níquel y Manganese. El proceso a seguir para la utilización del horno de arco consta de varios pasos; Como se ha dicho al comienzo se sitúan los metales encima de la pletina de cobre, donde más tarde se realizará la fusión, y se cierra herméticamente dicha zona con una campana de cristal a través de la cual se observa todo el proceso. Una vez aislado, primero es necesario hacer vacío en el interior para evitar que el metal se oxide con el oxígeno cuando se alcancen altas temperaturas debido a que se ha hecho saltar el arco. A continuación se introduce Argón (habiéndose asegurado de abrir el acceso general de Argón con el manómetro a 1,5 bar) para intentar conseguir una atmósfera inerte y evitar problemas en el proceso con la presión de saturación. Tras repetir el proceso de hacer vacío y después introducir Argón tres veces consecutivas para purgar muy bien dicha atmósfera en la que se va a realizar la fusión, y así asegurarnos una buena zona de trabajo, se manipula el cátodo con un “joystick” y se hace contacto en el ánodo levemente hasta que salte el arco de electrones y se retira inmediatamente para no dañar el ánodo. Se atacan los trozos de los metales con el arco durante un tiempo provocando que se calienten y realizando así una primera fusión.

Se debe evitar estar un tiempo excesivo usando el arco, ya que aunque este esté refrigerado por agua se alcanzan temperaturas muy altas y es peligroso trabajar continuamente con él. A continuación se le resta potencia a la máquina para que se apague el arco y se espera unos instantes a que el interior del horno se enfríe. Una vez enfriado, se hace vacío para quitar el Argón y se mete aire a presión atmosférica para poder abrir la campana de cristal. Para concluir, se retiran los trozos de metales que han



Figura II.1: Horno de Arco del Laboratorio.

empezado a fundirse y aquellas partículas de metal que han podido saltar en el proceso en un recipiente externo y se lija y limpia la pletina del horno para eliminar impurezas y dejar una buena base para realizar la siguiente fusión en buenas condiciones.

Como no es posible trabajar continuamente con el arco, hay que realizar la fusión en varias etapas, por lo que se vuelven a meter los fragmentos de los metales y se realiza de nuevo el proceso para que poco a poco los trozos de los metales se vayan fundiendo mejor, la fusión sea todo lo homogénea posible, y para que esta aleación vaya tomando forma de pastilla.

2.2. Horno vertical de laboratorio

Con el fin de realizar los tratamientos térmicos se dispone de un horno vertical de temple en atmósfera controlada construido artesanalmente por profesores del Departamento de Física. El horno vertical se usa para:

- **Homogeneizado:** Tratamiento térmico usado únicamente para darle homogeneidad a la pieza, que se ha empleado después de la fusión de la aleación. Este tratamiento se ha producido a altas temperaturas, con una duración de entre 3 y 4 horas, siempre finalizado con un enfriamiento lento y progresivo hasta temperatura ambiente. El resultado estructural obtenido es de orden.
- **Templado:** Tratamiento térmico más utilizado en este proyecto. Este tratamiento ha sido el más importante: obteniéndose los fragmentos con tratamiento de templado de 800°C, 700°C, 600°C y 500°C durante 0,5 horas, necesarios para analizar la progresión más tarde mediante las técnicas de caracterización. En este caso la muestra es enfriada inmediatamente en agua líquida a 0°C, “congelando” así la estructura que poseía a la temperatura de templado. Esta estructura a nivel atómico se encuentra desordenada.

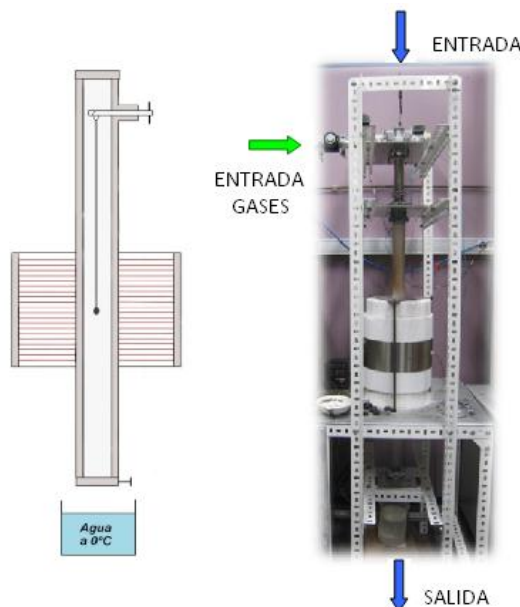


Figura II.II: Representación del interior del Horno Vertical (Fig. Izquierda) y fotografía real del Horno Vertical del Laboratorio (Fig. Derecha).

La pieza principal donde se va a trabajar en el horno vertical es un tubo de cuarzo de aproximadamente un metro de longitud y que está en posición vertical, por donde deslizaremos las muestras enrolladas en un alambre especial que recibe el nombre de hilo Kanthal (que se utiliza para tratamientos a alta temperatura), el cual pende de un pasador colocado en la parte

superior del tubo de cuarzo y que sujetará la pastilla de metal a una altura determinada. Dicha altura está delimitada por la bobina que se encuentra arrollada alrededor del cuerpo del horno, y es la encargada de producir el calor necesario al ser recorrida por la corriente eléctrica.

Una vez situada la pieza, se cierra el horno y al igual que en el horno de arco, se realiza un vacío mediante la bomba de $2,1 \times 10^{-2}$ mbar y seguidamente, se introduce Argón hasta $2,2 \times 10^1$ mbar a través de una tubo de paso señalado con una flecha verde (ver figura II.II). Tras repetir 3 veces el proceso, se cierra herméticamente el horno y se regula manualmente la temperatura mediante el termopar integrado (fijo) en la bobina. Para asegurar dicha medida, el dispositivo cuenta con otro termopar acoplado a la tapa del horno, que actúa como sensor de temperatura del cuerpo del horno. Por tanto, los dos tienen que marcar la misma temperatura.

Tanto para homogeneizar como para templar se sigue el mismo proceso con la aleación, lo único que varían son las temperaturas, el tiempo y la extracción de la pieza.

Si el proceso es de homogeneizado, al cumplir el tiempo a la temperatura deseada se disminuye la temperatura mediante los mandos hasta 0°C y se deja enfriar lentamente. En cambio, si el proceso es de templado, una vez cumplido el tiempo a la temperatura deseada se destapará la cobertura inferior del tubo de cuarzo e inmediatamente se sacará el pasador superior que sostiene el hilo Kanthal, cayendo así la muestra a un recipiente con agua a 0°C que se colocará debajo del tubo de cuarzo previamente.

2.3. Preparación de muestras. Metalurgia

A lo largo de este proyecto de investigación se han empleado diversas técnicas para la caracterización de la aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$. En algunas de ellas se requería de un proceso de preparación de las muestras para la realización de los análisis, lo cual también tiene su correspondiente elaboración. Exceptuando los casos explicados a continuación, para el corte de la barra de Níquel a la medida deseada se ha usado una sierra “Buehler isomet 1000” refrigerada con aceite, y por otro lado para la preparación de muestras se ha limitado al corte de la pastilla metálica en discos mediante una sierra “Buehlerisometlowspeedsaw” refrigerada con agua, además de un lijado fino de las muestras tras los tratamientos térmicos para retirar el óxido que se haya podido formar y asegurar un buen contacto térmico en el dispositivo de caracterización utilizado, llamado DSC, mas adelante desarrollado.



Figura II.III: Sierra “BuehlerIsoMet 1000” refrigerada con aceite y Sierra “BuehlerIsoMetlowspeedsaw” refrigerada con agua.

2.3.1. Encapsulado para microanálisis

Para realizar un microanálisis con el microscopio electrónico de barrido en el servicio de apoyo a la investigación (S.A.I.), es necesario realizar un proceso de preparación de las muestras. Una vez seleccionados los fragmentos que se pretenden analizar se hace el proceso de encapsulado. Para este proceso se ha usado resina y endurecedor, ambos productos de los que se dispone son de la marca “Buehlerepoxicureresin”. Lo que se pretende obtener es una especie de cilindro de material duro y traslúcido que contenga en su interior las muestras de la aleación que se llevarán a analizar. Para ello, se usa un recipiente donde verter los productos, que como se ha dicho antes, tendrá forma de cilindro para que la mezcla adopte esta forma. Lo primero que se hace es colocar las muestras de la aleación en el recipiente, con alguna de sus caras planas en contacto con la base de este. A continuación se realiza en una probeta una mezcla de resina y endurecedor (en este caso una proporción de cinco partes de resina por cada parte de endurecedor según las recomendaciones del fabricante) y después de removerla bien para que los productos se mezclen correctamente, se vierte dicha mezcla en el recipiente que contiene las muestras. Para que el fluido se endurezca se tiene que dejar reposar y que el endurecedor haga efecto, así que se deja varias horas reposando. Cuando se compruebe que la mezcla está completamente solidificada, se saca el cilindro traslúcido del recipiente, preparado ya para su correspondiente proceso de análisis.



Figura II.IV: Encapsulamiento para realizar los microanálisis en el SAI.

2.3.2. Microlijado para el estudio óptico

Para el seguimiento con el microscopio óptico se requerirá una preparación previa de las piezas que serán objeto de estudio. Estos preparativos consistirán en un estricto lijado para que la imagen que nos dé el microscopio sea lo más nítida posible dentro de una escala muy pequeña para ver con precisión las características microestructurales. Así, tras el tratamiento térmico del que se desee estudiar sus consecuencias en la estructura, se cortará un disco de aleación y se le someterá a este proceso.

Éste comenzará aprovechando la cara más plana del disco para realizar sobre ella la aplicación de diferentes lijas con distinto número de grano. El número de grano nos da la información sobre el tamaño del mismo. Por ello, cuanto menor es el número de grano mayor será el número de lija.

La primera parte del proceso se hace con lijas al agua, que se utilizan para acabados muy finos de metales, y como el objetivo es pulir cada vez más la superficie, el número de lija irá subiendo

en las lijas utilizadas para que el tamaño de grano sea cada vez menor. Es importante que el lijado se realice en círculos, para evitar que se formen líneas de rayado. Se empezará con una lija al agua de tamaño 800, y se hará una progresión a una de tamaño 1200, posteriormente 2500 y por ultimo una de 4000, entre los cuales se limpiará la pieza con acetona para evitar mezclar granos de diferente tamaño y contaminar las lijas.

La segunda parte del lijado es muy similar a la primera pero se utilizan paños. Estos se adquieren en bruto y posteriormente se rocían con un espray que contiene granos de diamante muy finos en los que hay diferentes tamaños como en el caso anterior. Estos granos de diamante serán los que hagan la función lijadora, y recurriremos a ellos de mayor tamaño de grano a menor tamaño de grano, siendo estos de 6 μm , 3 μm , 1 μm , 0,25 μm y 0,05 μm . Como ayuda en el lijado se utiliza agua (destilada a poder ser) para que deslice mejor la pieza y atrape las impurezas que se van desprendiendo, y entre lijados se utiliza acetona para limpiar la pieza por el mismo motivo explicado en la primera parte del proceso de lijado. Una vez finalizado dicho proceso la cara del disco deberá presentar el aspecto de un espejo (que refleje la imagen).



Figura II.V: Lijas de agua y paños usados en las muestras, en el proceso preparatorio para los análisis en el microscopio óptico.

2.4. Sistemas de análisis y caracterización

Durante el desarrollo del proyecto, se han utilizado varias técnicas de análisis y dispositivos para poder caracterizar la aleación de forma microestructural, estructural y magnética. El estudio mediante estos dispositivos se ha llevado a cabo en el laboratorio del Departamento de Física de la UPNA en prácticamente la totalidad de los casos, pero en alguna excepción se ha contado con la participación del Servicio de Apoyo a la Investigación (S.A.I.), departamento situado en el edificio “El Sario” de la propia universidad, para realizar análisis con dispositivos más sofisticados como el microscopio electrónico de barrido.

2.4.1. Microscopio electrónico de barrido JSM-5610LV

Microscopio que utiliza electrones como medio para analizar las piezas, por lo que requiere que las muestras tengan la característica de ser conductoras para poder trabajar con ellas.

Para mandar a analizar una muestra, ésta debe sufrir previamente el proceso de encapsulado anteriormente explicado en el apartado de preparación de muestras. Como el cilindro con el que se ha realizado el encapsulado es de resina y este material no es conductor, antes de analizarlo (proceso realizado por los técnicos del SAI), metalizan la parte del cilindro que se va a exponer

a los electrones (donde están los fragmentos de la aleación), con algún material conductor como el carbono o el oro para que le proporcione propiedades conductoras a la muestra.

Las imágenes se forman mediante barridos con los electrones acelerados que viajan a través del cañón del microscopio. Un detector mide la cantidad de electrones emitidos por la muestra y de esta forma, mediante las variaciones de contraste, se forman imágenes. La complejidad de la utilización del microscopio electrónico de barrido es relativamente alta, por lo que estos análisis se realizan por técnicos cualificados para ello.

Las principales diferencias entre una imagen formada a partir de electrones (microscopio electrónico) y otra formada a partir de luz (microscopio óptico) son:

- Mayor profundidad de campo. Capacidad de tener enfocados a la vez dos puntos que se encuentran a distinta altura.
- Mayor resolución de imagen. Un máximo de 2000 aumentos en el microscopio óptico frente a 75000 aumentos en el microscopio electrónico.

Además de dichas imágenes, también es posible obtener un microanálisis porcentual de la composición química de la aleación en diversas zonas de la pieza, que aprovechamos para comprobar la homogeneidad y asegurarnos de la composición tras la fusión y el temple.

2.4.2. Microscopio óptico Olympus BX51M

Con el objetivo de realizar un estudio sobre la optimización de la estructura de la aleación, se cuenta en el laboratorio con un microscopio óptico Olympus, el cual es de mucha utilidad para observar diferentes aspectos de la microestructura antes y después de realizar tratamientos. Contiene varios mandos regulables para su utilización y para la manipulación de la muestra que se detallan a continuación.

Cuenta con un revolver que posee lentes de 50, 100, 200 y 500 aumentos.

También un regulador del enfoque óptico del microscopio alejando o acercando las lentes a la muestra, subdividido en tornillos de enfoque encargados de mover la platina o el tubo hacia arriba y hacia abajo:

- Tornillo macrométrico. Permite desplazamientos amplios para un enfoque inicial.
- Tornillo micrométrico. Desplazamientos muy cortos, para el enfoque más preciso.

Otro de los mandos varía una escala de tonalidades en el que se juega con diferentes colores para obtener una mejor visión de lo que se desea observar.

Además, el diafragma, que regula la intensidad de luz con la que el microscopio ilumina la muestra es un factor que también influye mucho si se quiere obtener la mejor visión posible de la pieza.

Y por último, se encuentra la pletina (que es la plataforma donde colocaremos los fragmentos de aleación para que puedan ser observados a través de los oculares), los cuales la mueven en

sentido tanto longitudinal como transversal para poder situar la muestra en el punto exacto deseado con gran precisión.



Figura II.VI: Microscopio óptico, pletina Linkam THMS600 y dispositivos CI94 y LNP utilizados para el estudio de la microestructura del material.

El microscopio está conectado a un ordenador, por el cual se puede visualizar la misma imagen mostrada a través de los oculares por medio del programa informático “Linksys32”, que nos da múltiples opciones para informatizar todo aquello que vamos a estudiar.

Además con la ayuda de este soporte se puede obtener el visionado de la transformación martensítica entre las fases austenita y martensita. Para esta tarea se necesita equipo complementario ya que para que la aleación transforme hace falta variar la temperatura a la vez que se tenga la muestra en el campo de visión de las lentes para poder visualizar el cambio. Se cuenta en el laboratorio con un equipo para ello, compuesto de una pletina LINKAM THMS600 en la cual se puede encerrar la muestra herméticamente, se puede colocar debajo de las lentes y tiene un cristal que permite ver la muestra para hacer el estudio correspondiente. Esta pletina está conectada a dos controladores de temperatura (CI94 y LNP) y a su vez a un “Dewar” que contiene nitrógeno líquido, los cuales en su conjunto forman el sistema que hará variar la temperatura en el interior de la pletina, y que está controlado mediante el ordenador con el mismo programa que se ha mencionado anteriormente.

En “Linksys32” se ordena la temperatura final a la que se desea que este la muestra y la velocidad con la que se quiere llegar a dicha temperatura, expresada en grados centígrados por minuto. Si la muestra se quiere calentar, el ordenador activará el dispositivo CI94. Si por contrario se desea enfriar la muestra, el ordenador utiliza el nitrógeno líquido del recipiente que se encuentra a una temperatura muy baja para hacerlo. Si la velocidad de enfriamiento no es suficiente, se puede activar manualmente el LNP, que mediante una bomba aspira aire más rápido del recipiente de nitrógeno líquido y lo hace pasar por la pletina. Este dispositivo hace pasar parte de este aire también por un tubo muy fino que tiene salida en la parte del cristal de la pletina por la parte exterior. El motivo de esto es que cuando la temperatura interior de la pletina baja mucho el aire puede condensarse y empañar el cristal, lo que dificultaría la visión de la muestra, por lo que este mecanismo evita dicho problema igualando, por lo menos en parte, la temperatura interior y exterior del cristal.

2.4.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El DSC (Differential Scanning Calorimetry) es uno de los métodos más comúnmente utilizado para la caracterización de las aleaciones con memoria de forma y la principal herramienta utilizada en el análisis térmico de este proyecto de investigación. Con modelo TAQ100, informatizado con el programa Q series, mostrará por pantalla el proceso realizado durante el análisis mediante una gráfica por medio del programa Universal Analysis. Además es necesaria la utilización de bombonas de gas ya que, para evitar la oxidación de la aleación durante el proceso se necesita un suministro de nitrógeno a una presión de 1 bar en el calorímetro.



Figura II.VII: Dispositivo DSC TAQ100 utilizado en la caracterización de la aleación.

El fundamento de este dispositivo de análisis termoanalítico se explica a continuación. Este posee dos termopares muy sensibles que son la parte más importante del dispositivo ya que en ellos se realizará la medida correspondiente. Encima de estos dos termopares hay dos portamuestras o "PANS" (idénticos, de igual masa, para no alterar la medida), uno completamente vacío y el otro con el fragmento de la muestra que se ha de analizar (es necesario que tenga un tamaño pequeño de entre 25 y 150 mg para que entre en el portamuestras). Mediante los termopares, el sistema térmico y el programa informatizado, el calorímetro suministra calor y hace una comparativa entre el portamuestras vacío y el portamuestras con el trozo de la aleación, que mide la diferencia de potencia calorífica aplicada entre los dos termopares con la condición de que la temperatura varíe de forma constante en ambos (en este caso para que varíe 10°C cada minuto). Esta comparativa la realiza durante unas rampas de subida y baja de temperatura que pueden variar entre 400°C y -80°C a petición del usuario.

Por tanto, en ausencia de transformaciones la diferencia de potencia calorífica entre ambos será constante y aparecerá en la gráfica una línea recta, pero si la muestra experimenta una reacción química o una transformación, será necesario suministrar en el termopar de la muestra diferente potencia calorífica que en el de vacío para que la variación de temperatura en ambos sea constante, ya que hay que tener en cuenta la potencia para incrementar la temperatura y la necesaria para la transformación. Si el proceso es exotérmico se requerirá un menor flujo de calor en la muestra que en la referencia (vacío), mientras que si el proceso es endotérmico el flujo de calor en la muestra será mayor que en la referencia.

Esta variación de potencia calorífica entre los dos termopares se verá reflejada en la gráfica en forma de pico. Por este motivo, además de detectar las posibles transformaciones de un material se pueden caracterizar las temperaturas a las que ocurren y los cambios de entalpía asociados a ellas. La transformación martensítica, al ser una transformación de primer orden, se ve reflejada

como un pico donde se puede calcular su temperatura, variación de entalpía y entropía, pero también es posible detectar transformaciones de segundo orden. Es el caso de la transición magnética, donde se dan las transiciones magnéticas entre los estados: paramagnético y ferromagnético en las FSMA, y en donde el cambio de entropía magnética provoca un cambio en la capacidad calorífica del material, que hace que la línea base del termograma se desplace levemente.

Para estos análisis se va a tener en cuenta parámetros como: temperatura de austenita Start (As) y finish (Af), temperatura de martensita Start (Ms) y finish (Mf), temperatura del pico de transformación martensítica en la rampa de calentamiento (Austenitic peak, Ap) y en la de enfriamiento (Martensitic peak, Mp), entalpías específicas de los picos de la transformación martensítica (ΔH), histerénesis térmica entre estos picos (Ap-Mp) y temperatura de la transición magnética o temperatura de Curie (Tc). Además del pico exotérmico, parámetro fundamental en el apartado de resultados, que para las aleaciones de NiMnIn y NiMnGa rondará entre temperaturas de 240°C y 330°C.

En la figura II.VIII de ejemplo se observa una representación típica de un análisis DSC. En ella se pueden apreciar todos los parámetros arriba indicados para situarlos gráficamente en los análisis y así poder identificarlos mas adelante.

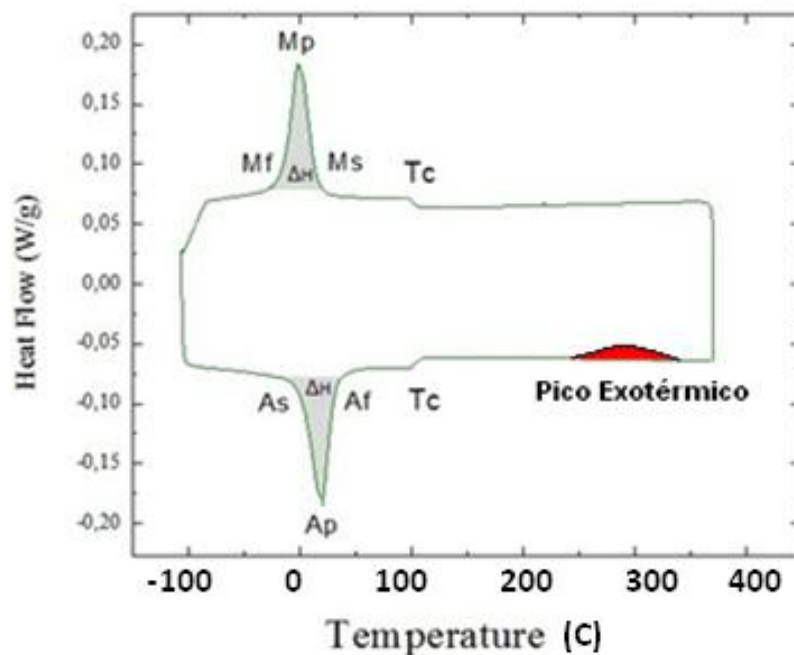


Figura II.VIII: Termograma representativo de una FSMA ciclada entre -100°C y 400°C en la que se puede observar la representación gráfica de los parámetros anteriormente nombrados.

2.4.4. Magnetómetro SQUID

Para realizar la caracterización magnética de la aleación se ha llevado a cabo el estudio de las propiedades magnéticas de las muestras en un magnetómetro tipo SQUID ("Superconducting Quantum Interference Device") modelo Quantum Design MPMS XL-7.

Este es un sofisticado instrumento analítico configurado específicamente para el estudio de la magnetización de pequeñas muestras experimentales sobre un amplio rango de temperaturas y campos magnéticos (variables entre 7T y -7T). En concreto se va a analizar la evolución de la imanación de saturación en función del tiempo de envejecimiento de una muestra. Dada la complejidad de la utilización, esta será efectuada con la ayuda de un tutor que después de realizar la medida proporcionará los resultados correspondientes para que puedan ser estudiados.



Figura II.IX: Fotografía del Magnetómetro del laboratorio.

2.5. Horno de Sales

Con el objetivo de realizar los tratamientos isotérmicos para observar como influye el envejecimiento de la muestra a una $T=cte.$ en los parámetros de la transformación, se cuenta en el laboratorio con el horno de sales. Caracterizado especialmente por su excelente precisión de temperatura y la extraordinaria transferencia del calor a la pieza.

Como su nombre indica, el horno funciona mediante sales (marca THERMISOL RV 275) que se introducen en el crisol metálico el cual las calienta exteriormente a través de resistencias eléctricas, pasando de sólidas a líquidas. Además está dotado de regulación automática de temperatura por medio de dos termopares uno sumergido y otro acoplado a las resistencias. Con temperaturas de trabajo entre 180 °C y 500 °C, destacan especialmente por su rápida e intensa transmisión de calor hacia la pieza con una homogeneidad de la temperatura muy buena.

El procedimiento que se sigue es muy simple. Para empezar se introduce el valor de temperatura de forma manual. Una vez alcanzada la temperatura idónea, que será el paso más lento, y ya que después del tratamiento en el horno se analizará la muestra en el DSC, se trabaja con pequeños fragmentos de entre 50 y 150 mg de aleación. Para introducirlos en las sales, se han fabricado manualmente unos portamuestras con forma de "cestas" mediante hilo Kanthal (material resistente a altas temperaturas), que penderán de un alambre colocado en la parte superior de

horno. Este proceso se puede apreciar en la Figura II.X, donde se observa cómo se posa la cesta en el alambre antes de cerrar la tapa del horno. Siempre tomando las precauciones necesarias al manipular el horno, entre otras, utilizando guantes, máscara y bata, debido al peligro del contacto con las sales calientes.

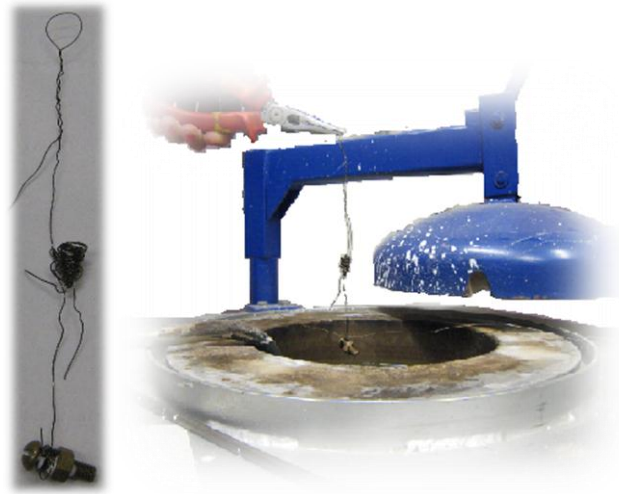


Figura II.X: A la izquierda, imagen de la cesta elaborada manualmente con hilo Kanthal. A la derecha, fotografía del momento en que se apoya la cesta en el alambre.

Después de transcurrir el tiempo conveniente, se abre la tapa y se extrae la cesta con el trozo de aleación en su interior, y rápidamente se deposita en un recipiente con agua helada a 0°C para su enfriamiento. En último paso al ejecutarlo manualmente, cabe comentar que no se produce a la velocidad que requiere ya que lo ideal sería que fuera instantáneo, luego no congelamos el desorden exacto. Y más cuando se trabaja con tiempos de calentamiento cortos, como por ejemplo, 2 minutos.



Entre las ventajas del uso del horno de sales, cabe citar la rapidez del tratamiento, la uniformidad de temperatura, la ausencia de oxidación y, sobre todo, la facilidad de manejo. Lo cual ha hecho que eligiéramos este método de tratamiento térmico antes, para el posterior estudio de las isotermas en el DSC, en lugar de hacerlo directamente en el DSC en cuyo caso se habría necesitado mucho más tiempo.

Por otro lado, también existen inconvenientes como son la dificultad de limpieza y la lentitud de puesta en marcha, ya que para alcanzar ciertas temperaturas se ha llegado a esperar unas 20 horas. Siempre se necesitará del posterior estudio en el DSC para observar los resultados del tratamiento en el horno.

Figura II.XI: Horno de Sales del laboratorio de Física.

3. Elaboración y análisis

3.1 Elaboración (1º Aleación)

Para comenzar este proyecto, se seleccionan los tres elementos puros a partir de los cuales se formará la aleación ternaria. Los tres metales son Níquel (Ni), Manganeso (Mn) e Indio (In). Cada uno adopta una forma distinta (Níquel \approx cilindro, Manganeso \approx lámina, Indio \approx lágrima) por tanto, se cortarán y posteriormente se pesarán obteniendo las medidas exactas: 50% de Níquel, un 34% de Manganeso y un 16% de Indio.

La operación a realizar consiste en la multiplicación del porcentaje de cada elemento en la muestra por su correspondiente masa molecular (Ni: 58,69 g/mol; Mn: 54,94 g/mol; In: 114,82 g/mol) y así obtener una relación entre pesos.

Para no hacer una muestra excesivamente grande, se toma una muestra de Níquel, en este caso tomamos 5,3415 g que servirá de referencia. Este elemento es el más difícil de cortar (lo cortaremos con una sierra “Buehlerisomet 1000 precisionsaw” refrigerada con aceite y filo de diamante) poniendo después cantidades proporcionales de Manganeso e Indio, mediante una simple regla de tres. Para obtener un mejor resultado y ya que el Manganeso se oxida con facilidad en el aire formando una capa castaña de óxido, se lija y limpia con acetona previamente.

Estos son los cálculos proporcionales (analíticos) y los datos reales medidos de cada material:

Elemento	cálculo	Proporción	Medida
Ni	$0,50 \times 58,69 = 29,345 \text{ g}$	5,3415 g \Rightarrow	5,3415 g
Mn	$0,34 \times 54,94 = 18,6796 \text{ g}$	3,4 g	3,4003 g
In	$0,16 \times 114,82 = 18,3712 \text{ g}$	3,344 g	3,3448 g

Tabla III.I: Cálculos de las masas de cada elemento para la elaboración de la 1º aleación.

Tras dicha selección, se procede a la fundición de los tres elementos para formar la aleación en forma de pastilla. Al utilizar Indio para la aleación, hay que tener especial cuidado al colocarlo.

Para esta tarea se utiliza el horno de arco “Edmund Bühler MAM-1”.

Como se explica en el apartado del horno de arco, el proceso de fusión para la formación de la pastilla es progresivo, siendo necesaria la realización de este proceso varias veces. En este caso el proceso de fusión se ha realizado siete veces consecutivas hasta conseguir un buen aspecto de la pastilla. A partir de la tercera o cuarta fusión la pastilla va tomando forma y debido a la tensión superficial que existe en ésta cuando está licuada, las impurezas y restos de óxidos permanecen en la superficie, quedando así expuestos cuando se enfría la muestra. Por tanto, para obtener un mejor resultado, se lija ligeramente y se limpia con acetona la muestra, después de cada fusión para eliminar este inconveniente. También es fácilmente observable que a medida que se avanza con estos procesos de fusión la aleación da la sensación de homogeneidad.

Otra característica que se comprueba una vez que se tiene la pastilla formada, al ser atraída por un imán, indica que es magnética a temperatura ambiente, lo que indica que es una aleación ferromagnética.

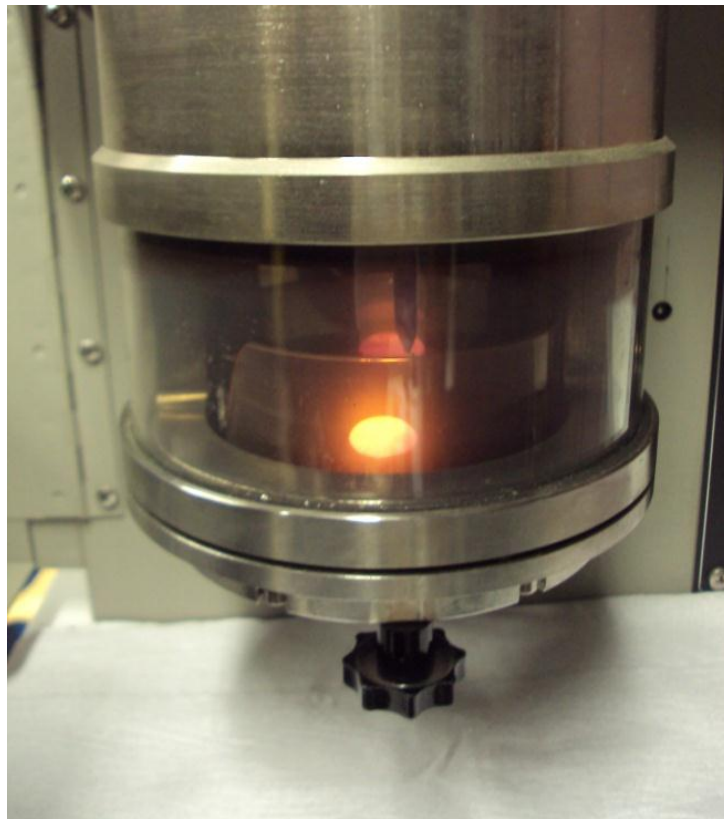


Figura III.1: Formación de la aleación ternaria en forma de pastilla durante el proceso de fusión en el horno de arco.

Una vez finalizados los procesos de fusión, ya se pueden iniciar los análisis de caracterización del material. En un principio, no se sabe si se ha obtenido la composición porcentual de cada elemento que se pretendía (puesto que hay que tener en cuenta la posible pérdida de material), ni si esta composición está presente de una forma homogénea por toda la pastilla.

Así pues, antes de realizar cualquier análisis de caracterización, se realiza una homogeneización a 900°C durante 90 minutos, en el “Horno Vertical” con su posterior enfriamiento lento, para evitar problemas de este tipo y obtener un mejor resultado en las pruebas que se van a realizar.

3.1.1 Análisis microestructural (1º Aleación)

Tras su tratamiento en el horno de arco y un primer homogeneizado en el horno vertical a 900°C, se realiza un primer análisis DSC para comprobar de una forma rápida si la aleación presenta la transformación martensítica en el rango de temperatura medible. Para ello se corta una primera muestra de 59,904 mg.

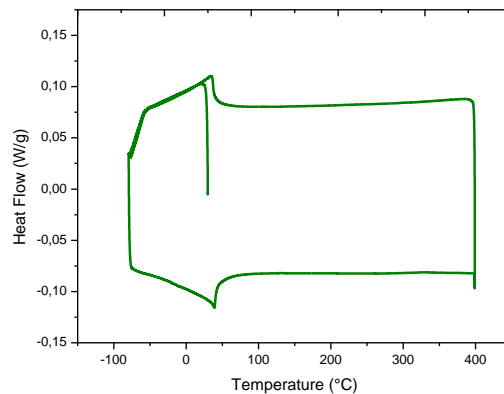


Figura III.II: Termograma DSC de una muestra homogeneizada durante 90 minutos a 900°C.

Como se puede apreciar en la Figura III.II, no se observa el pico de la transformación martensítica lo que indicaría la ausencia de transformación en el intervalo de medida. Sin embargo, si se observan unos picos en torno a 40°C sin histéresis, correspondientes a la transición magnética que tiene lugar a la Temperatura de Curie.

Como no se ha obtenido el resultado esperado se realiza un tratamiento térmico de templado desde una temperatura de 800°C. Tras permanecer 30 minutos a dicha temperatura, se deja caer en un cubo con agua helada. Al igual que en el anterior caso, una vez finalizado el tratamiento se realiza un análisis DSC con un fragmento de muestra (en este caso de masa 34,751 mg).

El resultado es el mismo y se realiza el microanálisis con el microscopio electrónico de barrido. Se observa que la composición no es la inicial y correcta, por lo que se recalculan los miligramos de Níquel e Indio que hay que rectificar. Mediante sencillas reglas de tres se añaden 1665,907 mg de In y 536,376 mg de Ni.

Curiosamente se ha perdido masa de Níquel en la fusión o temple, mientras que el Manganeso y el Indio han aumentado levemente.

Elemento	% atómico (SAI)	% atómico (Necesario)	Error
Ni	48,27	50	1,73
Mn	34,32	34	0,32
In	17,41	16	1,41

Tabla III.II: Análisis Composicional de la 1º aleación.

Tras las debidas fusiones hasta formar de nuevo la pastilla y el posterior homogeneizado a 900°C durante 4 horas, se realiza un análisis DSC de una muestra de 26,09 mg, obteniendo el resultado visible en la Figura III.III:

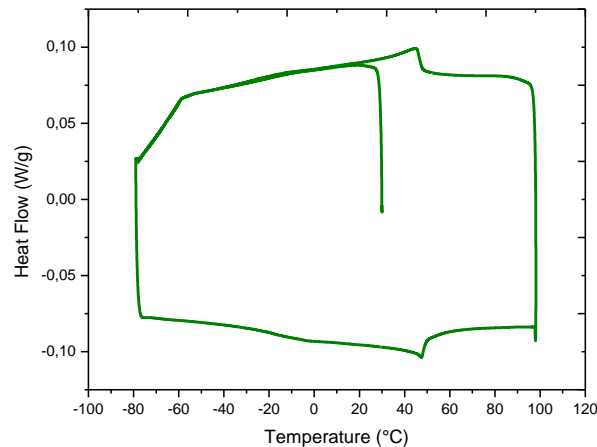


Figura III.III: Termograma DSC de una muestra homogeneizada durante 4 horas a 900°C.

Se vuelve a observar sólo la temperatura de Curie, esta vez a unos 47°C, en este caso nos dimos cuenta de que el error se cometió en el cálculo de la rectificación de los elementos. Es habitual no dar con la composición ideal de forma rápida para el posterior estudio, y en lugar de seguir rectificando la aleación, que podría dar lugar a nuevos problemas, se empieza de nuevo.

3.2 Elaboración (2° Aleación)

La elaboración de la 2° aleación, con la que pretendemos conseguir la misma composición $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$, sigue el mismo proceso que la anterior, es decir, se vuelve a tomar el Níquel como referencia (en este caso el peso = 6,8115g) añadiendo después cantidades proporcionales de Manganeso e Indio. Estos son los cálculos proporcionales (analíticos) y los datos reales medidos de cada material:

Elemento	cálculo	Proporción	Medida
Ni	$0,50 \times 58,69 = 29,345 \text{ g}$	6,8115 g \Rightarrow	6,8115 g
Mn	$0,34 \times 54,94 = 18,6796 \text{ g}$	4,3351 g	4,3385 g
In	$0,16 \times 114,82 = 18,3712 \text{ g}$	4,2636 g	4,2663 g

Tabla III.III: Cálculos de las masas de cada elemento para la elaboración de la 2° aleación.

Una vez obtenidas dichas medidas, se procede a la fundición de los tres elementos para formar la aleación en forma de pastilla. Al igual que antes, para esta tarea se utiliza el horno de arco “Edmund Bühler MAM-1”.

Antes de realizar cualquier análisis de caracterización, se le realiza un envejecimiento a 800°C durante 4 horas, en el “Horno Vertical” con su posterior enfriamiento lento, y se corta un trozo de 15,13 mg para observar los resultados en el DSC, obteniendo la Figura III.IV.

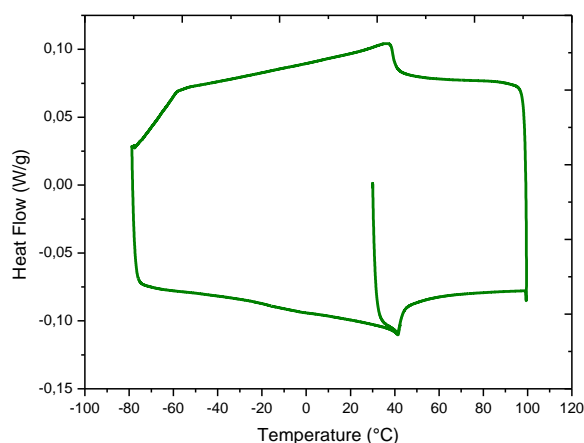


Figura III.IV: Termograma DSC de una muestra homogeneizada durante 4 horas a 800°C.

3.2.1 Análisis microestructural (2° Aleación)

De nuevo, se obtiene la misma imagen, y de nuevo se realiza el análisis composicional. Los resultados recibidos se muestran en la siguiente tabla y como se observa son prácticamente iguales a los anteriores.

Elemento	% atómico (SAI)	% atómico (Necesario)	Error
Ni	48,21	50	1,79
Mn	34,27	34	-0,27
In	17,52	16	-1,52

Tabla III.II: Análisis composicional de la 2ª aleación.

En este caso, rectificamos solamente el Níquel, de la siguiente forma:

Elementos	% atómico (SAI) /100	Masa Molecular	Cálculo (gr)	x(100/67,2404)(% wt)
Ni	0,4821 ×	58,29 =	28,294	42,08
Mn	0,3427 ×	54,94 =	18,83	28
In	0,1752 ×	114,82 =	20,1164	29,92
			67,2404	

Tabla III.III: Aleación $Ni_{48,21}Mn_{34,27}In_{17,52}$

El siguiente paso consiste en aplicar una regla de tres, de tal forma que sabiendo que en un total de 67,2404 gr se encuentran 28,294 gr de Ni, vamos a calcular cuantos gramos de Níquel hay en

13,8159 gr (cantidad total de muestra que nos queda después de los tratamientos y de enviar al SAI, frente a los 15,416 gr que había al comienzo). Así se obtiene los 5,8136 gr de Ni presentes en la muestra, pero nos queda calcular la cantidad que habrá que rectificar a esa masa.

Comparando con el caso ideal, es decir, con los porcentajes atómicos verdaderos, la tabla sería la siguiente:

Elementos	% atómico (SAI) /100	Masa Molecular	Cálculo (gr)	x(100/66,3958)(% wt)
Ni	0,5 ×	58,29 =	29,345	44,2
Mn	0,34 ×	54,94 =	18,6796	28,13
In	0,16 ×	114,82 =	18,3712	27,66
			66,3958	

Tabla III.IV: Aleación Ni₅₀Mn₃₄In₁₆ (% at)

Por lo tanto, mediante la siguiente ecuación se despejará el valor buscado:

$$(13,8159+Y) 0,442=5,8136+Y$$

Así pues, Y = 0,52496 gr de Níquel será la rectificación calculada que se aplica a la muestra para intentar observar la transformación martensítica en el DSC.

De nuevo se funde la muestra con el añadido de Níquel, después se homogeneiza durante 4h a 800°C en el “Horno Vertical” y se mide el ciclo de transformación mostrado en la Figura III.V.

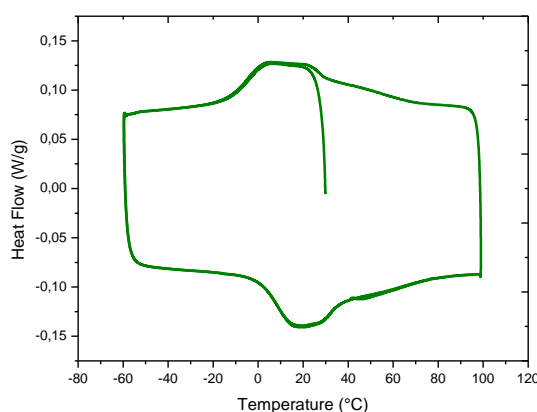


Figura III.V: Termograma DSC de una muestra homogeneizada durante 4 horas a 800°C.

Al fin se observa la transformación martensítica pero se encuentra próxima a la temperatura de Curie a una temperatura de 20°C. No es un buen resultado puesto que nos interesa que la transformación martensítica tenga lugar a una temperatura más baja que la de Curie.

Por ello, se rectifica la composición, ahora añadiendo Manganeso, calculando como antes la cantidad que se necesita añadir. Se obtiene un valor de 0,2048 gr de Mn que hay que añadir a la muestra que posteriormente se fusionará en el horno de arco hasta conseguir que la pastilla sea lo más homogénea posible. Entonces se somete a un tratamiento de homogeneizado en el

“Horno Vertical” durante 3h a 800°C .En el DSC a continuación en la Figura III.VI, se vuelve a alcanzar un resultado parecido. Es bastante curioso que la transición magnética, no aparezca representada. Esto puede ser debido a que ocurre a la vez que la transformación martensítica, por lo que ambas transiciones quedarían solapadas y el pico de transformación martensítica ocultaría el codo de Curie, tanto en la rampa de calentamiento como en la de enfriamiento. Esta vez con unos picos más pronunciados, pero a temperaturas aun altas.

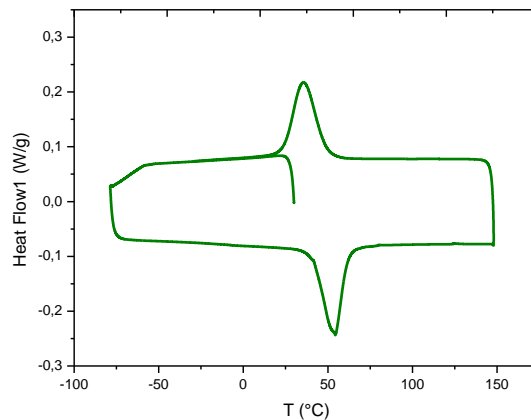


Figura III.VI: Termograma DSC de una muestra homogeneizada durante 3 horas a 800°C.

Finalmente, se decide rectificar, en este caso el Indio con la intención de reducir la temperatura de la transformación martensítica [29], como ya se ha comentado en el apartado de la influencia de la composición. Después de los cálculos precisos, se decide añadir 0,21 gr de In. Se aplican las fusiones requeridas y se homogeniza en el “Horno Vertical” durante 3h a 800°C para medir el ciclo de transformación que se observa en la Figura III.VII.

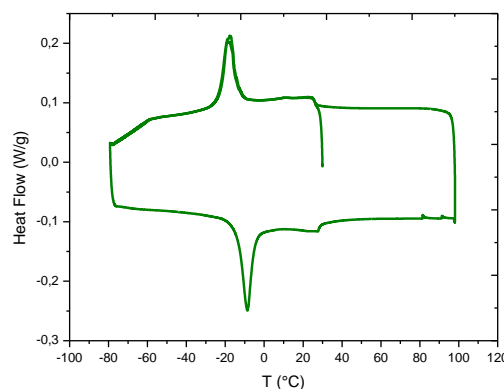


Figura III.VII: Termograma DSC de una muestra homogeneizada durante 3 horas a 800°C.

Esta vez sí se ha conseguido el principal objetivo de este proyecto. La Figura III.VII muestra la transformación martensítica a una temperatura próxima a -3°C y una temperatura de Curie de 27°C. Como consecuencia de este resultado ya se puede comenzar con los estudios isotérmicos para terminar hallando las energías de activación. Aunque antes de eso, se realizará un análisis óptico para entender mejor la evolución de las fases.

3.3. Análisis óptico de la transformación martensítica

Gracias a la disposición del microscopio óptico con los dispositivos CI94 y LNP junto con la pletina LINKAM THMS600, se puede variar la temperatura del entorno de una muestra a la vez que es objeto de estudio a través del microscopio óptico. Por tanto se va a utilizar este sistema en un fragmento de aleación, para ver de una forma visual la transformación martensítica mediante la variación de temperatura.

Con ayuda de un soporte informático se realiza un video de una muestra templada a 800°C en el “horno vertical” y posteriormente pulida con lijas de agua y paños (explicado en el apartado de los aparatos), aplicándole un enfriamiento desde temperatura ambiente hasta -30°C seguido del calentamiento hasta 21°C.

Apreciándose como, al enfriar desde la temperatura ambiente, donde la estructura es austenítica visiblemente “lisa”, hasta -30°C temperatura a la cual se ha producido completamente la transformación martensítica y la estructura ahora muestra variantes o “relieves”. La transformación que se lleva a cabo en el proceso de enfriamiento se conoce como transformación directa (Figura III.VIII). Por el contrario, la transformación inversa se produce cuando se calienta desde -30°C hasta 21°C regresando a la austenita con su aspecto “liso” (Figura III.IX).

En las siguientes imágenes se puede visualizar con bastante nitidez:

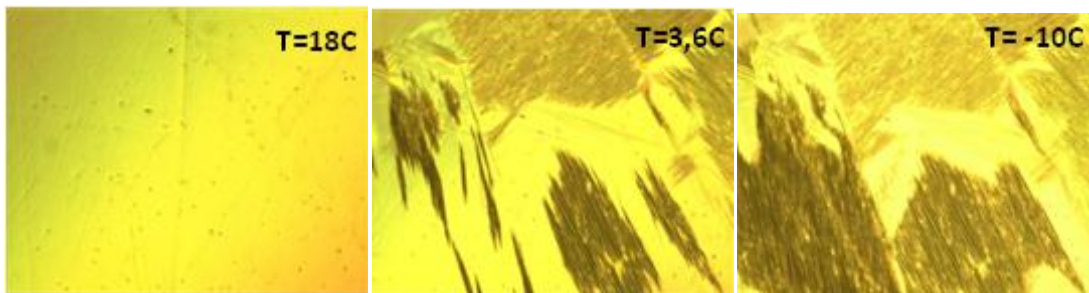


Figura III.VIII: Fotogramas del video realizado durante la variación de temperatura entre 22°C y -30°C que muestran la transformación directa.



Figura III. IX: Fotogramas de la segunda parte del video realizado durante la variación de temperatura entre -30°C y 21°C que muestran la transformación inversa.

4. Resultados experimentales

4.1. Introducción

Una vez localizada la transformación de fase, se continúa el objetivo científico del proyecto, que como ya se ha comentado consiste en la caracterización de la transformación martensítica en las aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas, en este caso de una aleación metamagnética compuesta por Níquel, Manganeso e Indio.

Este estudio se ha realizado con una aleación de composición fija $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$, siguiendo la dinámica de algunos estudios científicos basados en los efectos de los tratamientos térmicos en el orden de las estructuras de aleaciones del tipo Heusler ricas en Manganeso ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25-x}\text{Z}_{25-x}$).

En resumen, en este apartado se van a estudiar los efectos que producen los tratamientos de envejecimiento isoterma realizados en el Horno de Sales (mediante templado en agua fría) en las temperaturas de la transformación martensítica, temperaturas de Curie y otros parámetros como la imanación de saturación, en la aleación NiMnIn. La evolución temporal de dichos parámetros nos permitirá analizar los procesos de ordenamiento a través de la temperatura de transformación martensítica (T_m) y de la temperatura de Curie (T_c), para finalmente obtener las energías de activación asociadas a ese proceso de ordenamiento. El estudio sobre la evolución de las energías de activación a distintas temperaturas de templado resulta novedoso, es decir, no se menciona en ningún artículo científico y por tanto resulta interesante.

4.2. Estudio calorimétrico

Con el objetivo de realizar el estudio de la influencia de los tratamientos térmicos de templado en las temperaturas de la transformación martensítica, se han preparado 4 muestras de la aleación NiMnIn en función de las diferentes temperaturas de templado a la que han sido sometidas. Estas han experimentado un tratamiento térmico de templado de 800°C, 700°C, 600°C y 500°C (a lo que llamaremos AQ800C, AQ700C, AQ600C, AQ500C) tras un recocido de media hora en el horno vertical a las citadas temperaturas y un enfriamiento rápido posterior en agua a 0°C.

En primer lugar se quieren identificar las temperaturas características de la transformación martensítica y la entalpía de la transformación. Para esta tarea se recurre al calorímetro diferencial de barrido (DSC) en el cual se realizan medidas comprendidas entre temperaturas de -50°C y 400°C permitiendo visualizar los parámetros anteriormente citados. Estos análisis se realizan a una velocidad constante de 10K/minuto.

En la Figura IV.I se muestran los efectos del templado para una muestra AQ600C. En ella se puede observar las temperaturas de transformación martensítica (T_m) con su correspondiente histéresis, diferenciando entre T_m (d) o transformación martensítica directa que se observa en el enfriamiento y T_m (i) o transformación martensítica inversa que aparece en el calentamiento. Además se observan la temperatura de Curie (T_c), la temperatura del pico exotérmico y la variación de entalpía (ΔH).

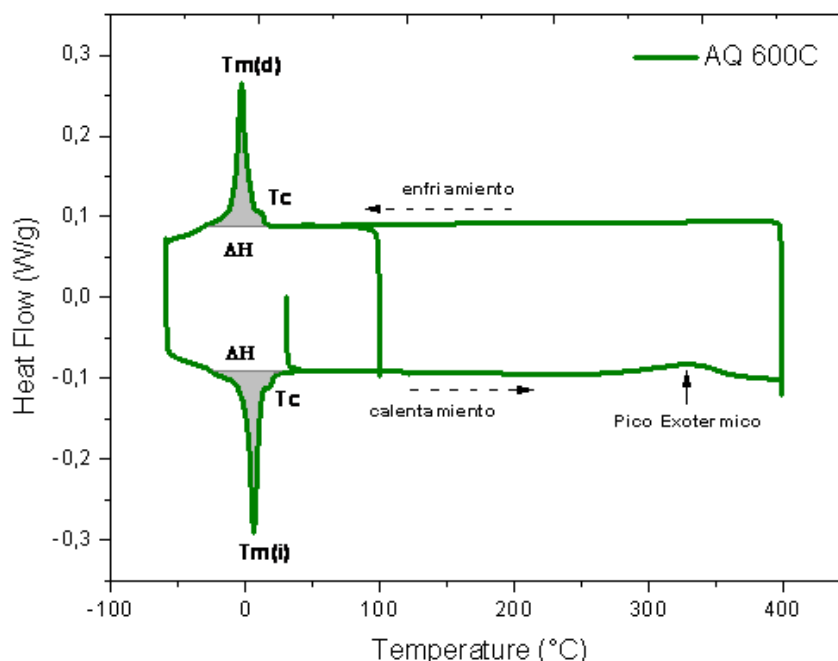


Figura IV.I: Termograma de una muestra AQ600C, ciclo comprendido entre -50°C y 400°C.

Los valores de las temperaturas de los parámetros antes citados se resumen en la tabla IV.I tanto para AQ600C como para AQ700C, AQ500C y AQ800C.

	Tpico exotérmico	Tm	Tc	ΔH
	°C			J/g
AQ 800C	294,1	-9,5	11,6	9,2
AQ 700C	306,2	-4,6	10,3	-
AQ 600C	330,4	-2,7	10	10,2
AQ 500C	331,7	-6,5	15	7,2

Tabla IV.I: Tabla comparativa de las temperaturas características de la transformación martensítica en función de la temperatura de templado.

Si representamos en la figura IV.II, la variación de la Tm y de la Tc en función de las diferentes temperaturas de templado, a partir de los resultados de la tabla IV.I. Analizando la figura, se observa como la temperatura de transformación martensítica (Tm) tiende a aumentar a diferencia de la temperatura de Curie (Tc) que disminuye al aumentar la temperatura de templado, hasta que de repente, la Tm disminuye y la Tc aumenta a partir del intervalo recuadrado en rojo para temperaturas de templado mayores de 700°C. Factor relacionado con el grado de orden atómico de la estructura L2₁, explicado en el apartado 1.5.3.

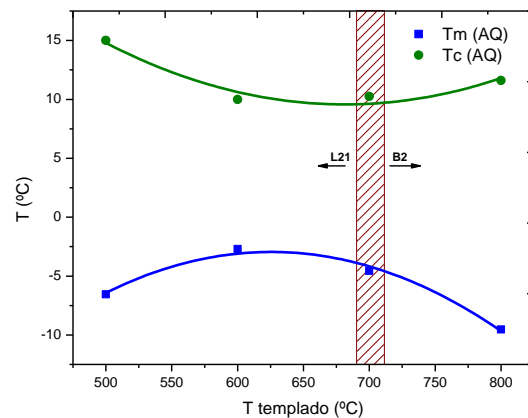


Figura IV.II: Evolución de la T_m y T_c en función de la temperatura de templado (AQ).

Gracias a la Figura IV.II se puede afirmar que la temperatura de templado influye en la temperatura de transformación martensítica así como en la temperatura de Curie.

Si representamos en la figura IV.III, la variación de la entalpia (ΔH) en función de las diferentes temperaturas de templado, a partir de los resultados de la tabla IV.I. Analizando la figura se observa como la variación de entalpia al igual que la transformación martensítica aumenta con el aumento de la temperatura de temple hasta que de repente, decrece para temperaturas de templado mayores de 700°C . Influye la temperatura de templado en la variación de la entalpia.

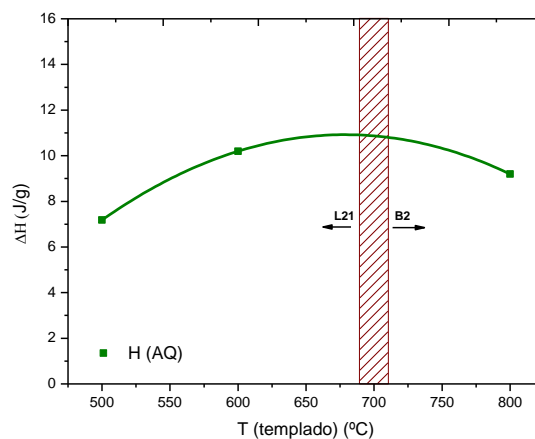


Figura IV.III: Evolución de la ΔH en función de la temperatura de templado (AQ).

En la Figura IV.I se ha ejecutado un ciclo térmico formado por un enfriamiento y el posterior calentamiento cerrando el ciclo, con el fin de comprobar el efecto del templado en los diferentes parámetros característicos. Ahora vamos a observar lo que ocurre si en lugar de realizar un único ciclo, se realizan 2, es decir, sin cerrar el primer ciclo, se va a calentar de nuevo y posteriormente se enfriará también. El resultado se muestra en la Figura IV.IV, comprobando a simple vista que la temperatura de transformación martensítica disminuye y por el contrario, la temperatura de Curie aumenta.

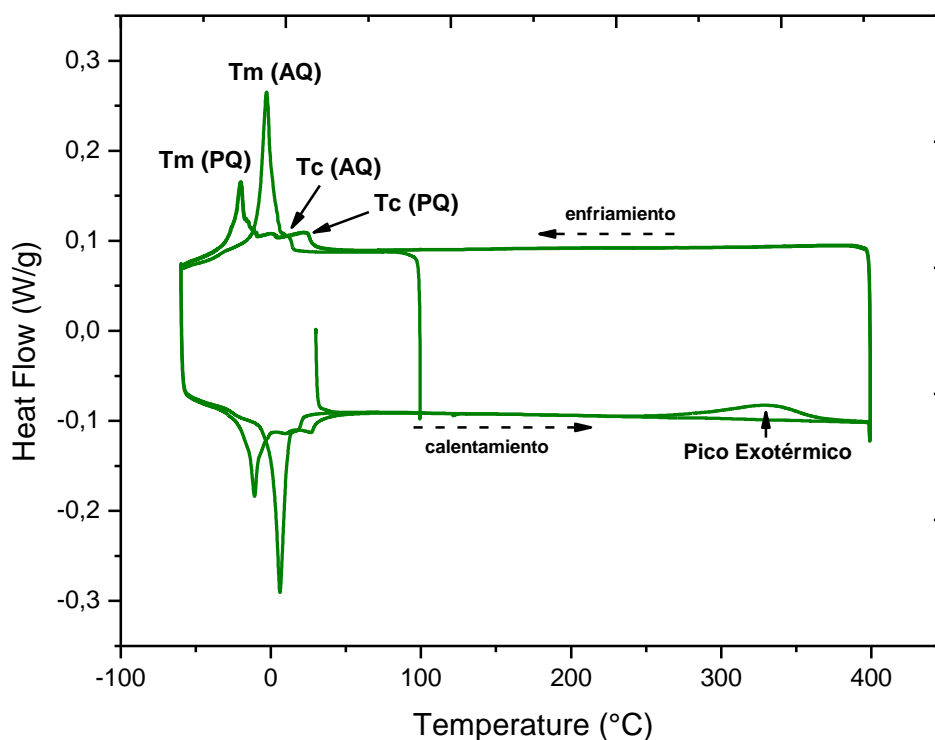


Figura IV.IV: Termograma de una muestra AQ600C en la que se realizan dos ciclos entre las temperatura de -50°C y 400°C .

Se han diferenciado en la figura, las temperaturas de la muestra recién templada (AQ) y las temperaturas correspondientes al efecto de ordenamiento (PQ) que se produce al alcanzar la temperatura del pico exotérmico. Es decir, tanto la disminución de la temperatura de transformación como el aumento de la temperatura de Curie con respecto a la muestra AQ, se relacionan con el ordenamiento generado superar la temperatura del pico exotérmico. Este ordenamiento se puede conseguir también mediante el recocido, explicado en el apartado 1.5.3.

A continuación se va a mostrar en la tabla IV.II, las temperaturas y las entalpias AQ y PQ, tanto para AQ600C como para AQ700C, AQ500C y AQ800C. Para poder comparar mejor los resultados.

	Tipico	Tm(AQ)	Tm(PQ)	Tc(AQ)	Tc (PQ)	$\Delta H(\text{AQ})$	$\Delta H(\text{PQ})$
		°C				J/g	
AQ800C	294,1	-9,5	-17,9	11,6	24	9,2	5,8
AQ700C	306,2	-4,6	-14,9	10,3	25,5	-	-
AQ600C	330,4	-2,7	-20,5	10	25	10,2	5,6
AQ500C	331,7	-6,5	-16,5	15	25,3	7,2	5,3

Tabla IV.II: Tabla comparativa de las temperaturas características en la muestra AQ y PQ, en función de la temperatura de templado.

Si representamos en la figura IV. V, la variación de la T_m (PQ) y de la T_c (PQ) en función de las diferentes temperaturas de templado, a partir de los resultados de la tabla IV.II. Analizando la figura, se observa como prácticamente no hay evolución, es aproximadamente una recta horizontal, es decir, la temperatura de templado no afecta a las temperaturas de transformación y Curie una vez ordenada (durante el segundo ciclo, una vez superada la temperatura del pico exotérmico). Lo mismo ocurre con la variación de entalpia.

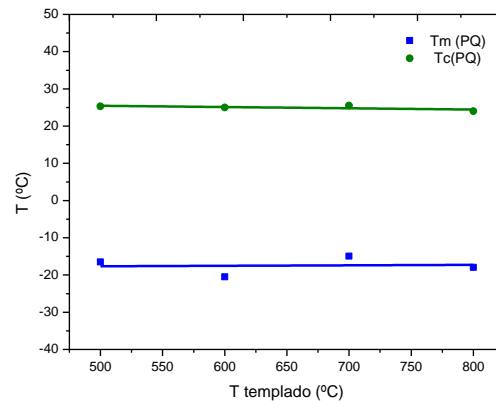


Figura IV.V: Evolución de la T_m y T_c en función de la temperatura de templado (PQ)

En la Figura IV.VI, se puede visualizar la evolución de la transformación martensítica y de la temperatura de Curie en función de las distintas temperaturas de templado. Notificando que siguen la misma evolución, es decir, la temperatura de transformación desciende y los picos son más pequeños y “achataados” y la temperatura de Curie aumenta, al producirse el ordenamiento (pasando de las temperaturas AQ a las PQ).

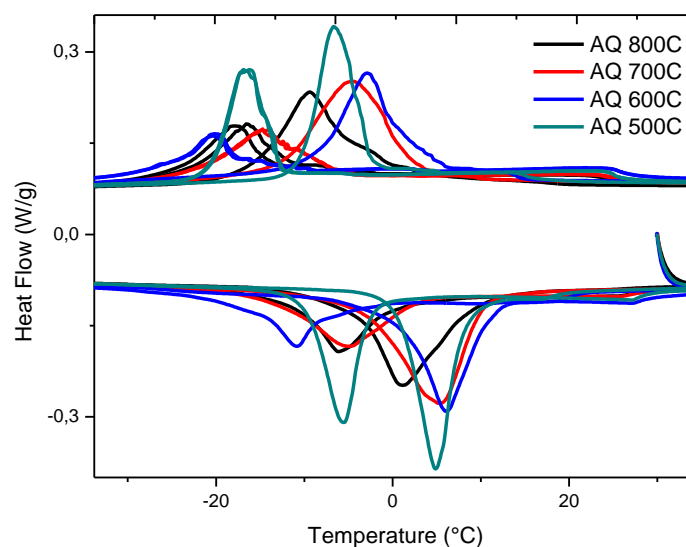


Figura IV.VI: Detalle del efecto de ordenamiento para cada AQ, de la región comprendida entre -40°C y 40°C .

De la misma forma, se plasma en la figura IV.VII la dependencia de la temperatura del pico exotérmico en función de la temperatura de templado.

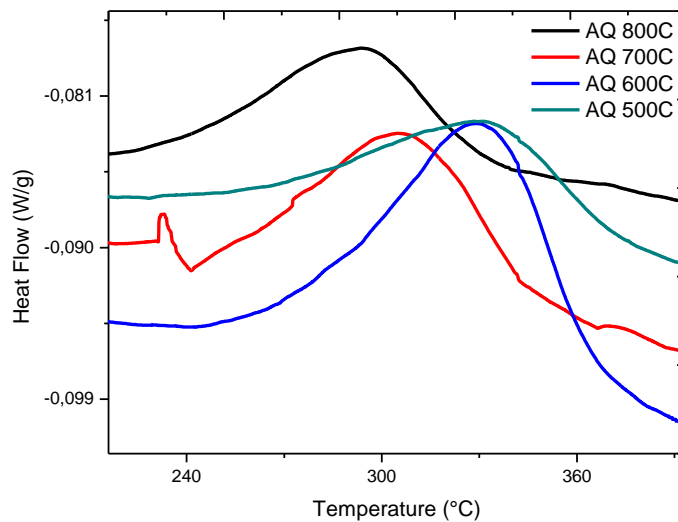


Figura IV.VII: Detalle de la dependencia de la temperatura del pico exotérmico en función de la temperatura de templado, región comprendida entre 210°C y 390°C.

A partir de los datos de la tabla IV.I o de la tabla IV.II, se va a representar en la figura IV.VIII el comportamiento de la temperatura del pico exotérmico en función de la temperatura de templado. Observando la gráfica, se puede comentar que el comportamiento es lineal y decreciente para temperaturas de templado altas.

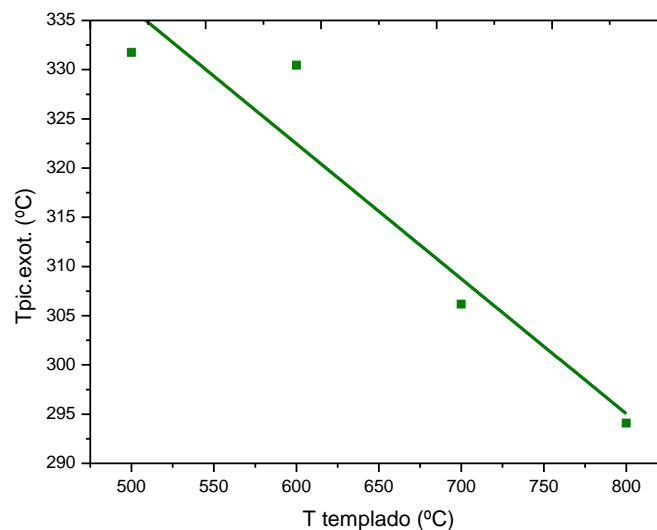


Figura IV.VIII: Evolución de la temperatura del picos exotérmicos en función de la temperatura de templado.

4.2.1. Evolución temporal

Tras la comparativa realizada de los puntos más característicos a diferentes temperaturas de templado y su evolución debido al efecto de ordenamiento, se continúa ahora estudiando cada temple individualmente en función del tiempo de envejecimiento al que se va a someter cada AQ. Con esto conseguiremos estudiar el proceso que sigue la aleación desde el desorden recién templada (AQ), hasta el orden (PQ) mediante tratamientos isotérmicos realizados en el Horno de Sales.

Para ello se parte de tres muestras de la aleación NiMnIn que serán templadas en el Horno Vertical para obtener una muestra para cada temperatura de templado AQ800, AQ600 y AQ500. Posteriormente utilizando ya el Horno de Sales se realizan los tratamientos isotérmicos variando el tiempo de envejecimiento, a cuatro temperaturas distintas (próximas al pico exotérmico) para cada temperatura de temple. En resumen, se han efectuado cuatro isoterms para cada temperatura de templado como se esquematiza en la figura IV.IX.

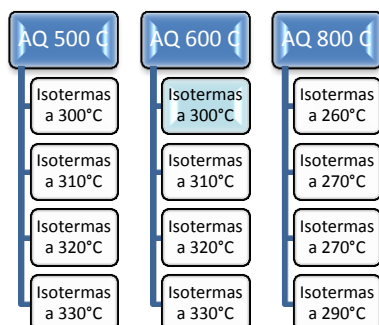


Figura IV.IX: Esquema de proceso de las temperaturas isoterms elegidas para cada temperatura de temple.

A modo de ejemplo, nos centraremos en el caso de la muestra templada desde 600°C (AQ600C) para la temperatura de envejecimiento de 300°C (isoterma a 300°C). Representando en la figura IV.X los termogramas obtenidos para dicha muestra en función del tiempo de envejecimiento.

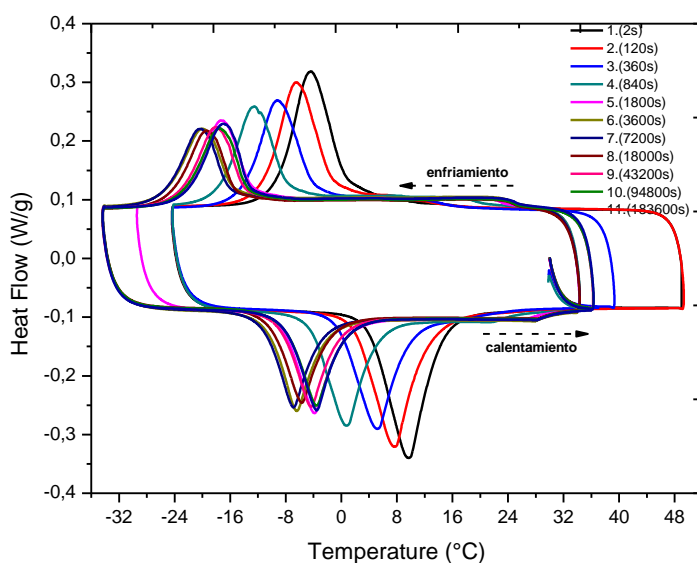


Figura IV.X: Termogramas a 300°C para la muestra AQ600C.

En el rango de tiempo analizado, se observa tanto en la figura IV.X como en la figura IV.XI que la temperatura de la transformación martensítica disminuye con el aumento del tiempo de envejecimiento hasta $t = 7200s$ y luego aumenta hasta $t = 183600s$, que se corresponde con el tiempo de envejecimiento máximo que se ha realizado. Y donde la transformación martensítica parece retenerse a consecuencia del efecto del ordenamiento atómico. Por el contrario, la temperatura de Curie únicamente aumenta de forma monótona al aumentar el tiempo, al igual que la entalpia.

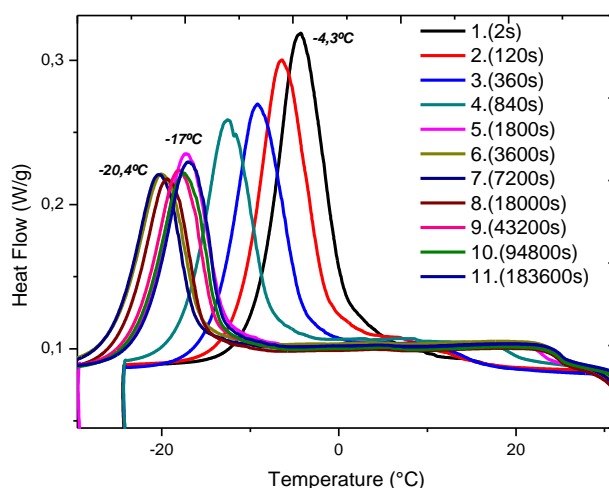


Figura IV.XI: Detalle de las curvas de enfriamiento, donde se puede apreciar la transformación martensítica directa.

Para tener una percepción real de cómo han progresado los distintos parámetros, la tabla IV.III muestra los datos obtenidos.

Tiempo	Ms	Mf	As	Af	TMd	TMi	Tc	ΔH_d	ΔH_i
seg.	°C							J/g	
2	1,3	-10,2	3,5	15,5	-4,3	9,7	10,2	10,2	10,4
120	-1,3	-12,0	1,6	13,4	-6,4	7,6	12,8	8,5	10
360	-4	-14,5	-1	10,6	-9,2	5,1	14,6	7,2	7,8
840	-7,8	-17,8	-4,3	5,7	-12,5	0,7	19,1	6,3	7
1800	-13,1	-22,5	-8,5	0,9	-17,4	-3,8	23	5,4	6,1
3600	-16,1	-25,4	-11,2	-1,7	-20,1	-6,4	24,6	5,1	5,8
7200	-16,5	-25,5	-11,7	-2,1	-20,4	-6,9	24,9	5	5,6
18000	-15,4	-24,7	-10,5	-0,7	-19,4	-5,7	25	5	5,6
43200	-13,8	-23,5	-9,4	0,6	-18,1	-4,4	25,1	5,1	5,7
94800	-13,7	-23,2	-8,5	1,3	-17,4	-3,6	25	5,1	5,7
183600	-13,3	-22,2	-8,5	1,2	-17	-3,5	25,1	5,1	5,7

Tabla IV.III: Tabla que muestra distintos parámetros en función del tiempo de envejecimiento a 300°C para la muestra AQ600C.

Es importante comentar los parámetros que se han incluido en la tabla, comenzando por las temperaturas de Inicio y fin de la transformación martensítica (M_s y M_f), la temperatura de transformación martensítica directa (T_{Md}) y la variación de la entalpia directa (ΔH_d) localizadas en la transformación directa (enfriamiento). Y por otro lado, las temperaturas de inicio y fin de la austenita (A_s y A_f), la temperatura de la transformación martensítica inversa (T_{Mi}) y la variación de entalpia inversa (ΔH_i) que se localizan en la transformación inversa (calentamiento). Sin olvidar, la temperatura de Curie (T_c) que se puede observar tanto en la transformación directa como en la inversa, a la misma temperatura ya que no tiene histéresis.

A partir de la tabla IV.III podemos analizar la evolución de los distintos parámetros. Por eso en la figura IV.XII se ha representado la temperatura de transformación (directa e inversa) en función del tiempo de envejecimiento a 300°C para la muestra AQ600C. Claramente se puede observar que ambas temperaturas decrecen progresivamente al aumentar el tiempo de envejecimiento hasta $t = 7200\text{s}$ y luego crecen. Se ha marcado, mediante una línea a trazos vertical, el tiempo $t = 7200\text{s}$ para el que la T_m es mínima.

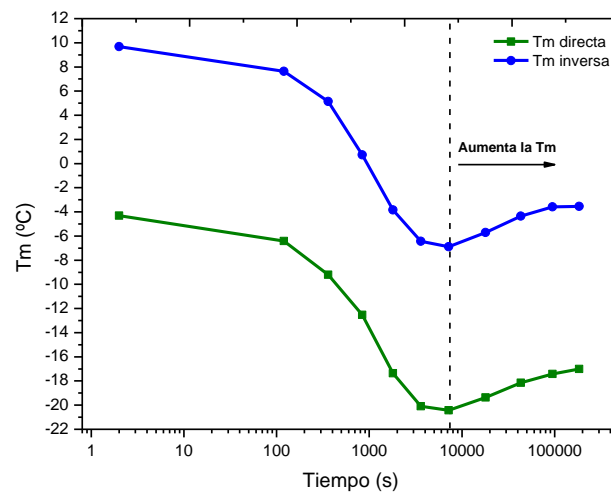


Figura IV.XII: Temperatura de transformación (directa e inversa) en función del tiempo de envejecimiento a 300°C para la muestra AQ600C.

La evolución temporal de la temperatura de Curie (T_c) se muestra en la figura IV.XIII donde se puede observar que, contrariamente a lo que ocurre en T_m , la temperatura de Curie aumenta considerablemente hasta $t = 7200\text{s}$, a partir del cual T_c permanece casi constante. Consecuencia ya demostrada en trabajos precios donde se relaciona el aumento del orden atómico con el aumento de la T_c . Se ha marcado, mediante una línea a trazos vertical, el tiempo $t = 7200\text{s}$ para el que la T_c parece constante.

Comparando la evolución de T_m con la de T_c en función del tiempo, se observa que la distancia entre las dos temperaturas aumenta con el aumento del tiempo de envejecimiento. Efecto estudiado y relacionado con el aumento del grado de orden [36-38]. Por tanto, el aumento de la T_m observado en la figura IV.XIII a partir de $t=7200\text{s}$ no podría considerarse como un proceso de orden, debido a la ausencia de este proceso en la evolución de la T_c , donde también habríamos tenido que observar para la T_c una subida y una bajada de temperaturas.

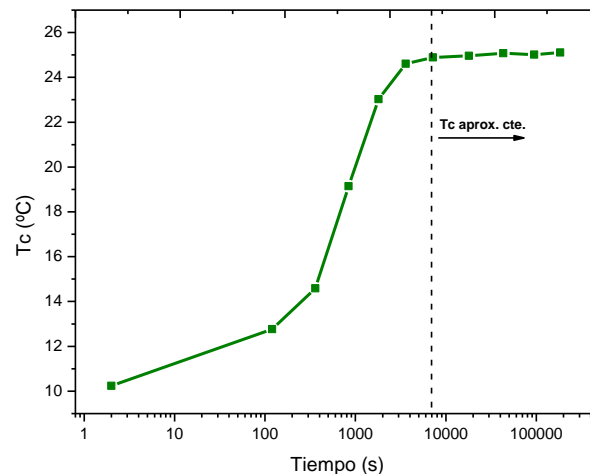


Figura IV. XIII: Temperatura de Curie en función del tiempo de envejecimiento a 300°C para la muestra AQ600C.

Naturalmente, la evolución temporal de las temperaturas de inicio y fin de la transformación martensítica que se muestra en la Figura IV.XIV, seguirá la misma evolución que la seguida por la temperatura de transformación martensítica antes comentada. Primero, las temperaturas descenderán con el tiempo hasta $t=7200s$, tiempo marcado mediante una línea a trazos vertical, a partir del cual la temperaturas aumentarán.

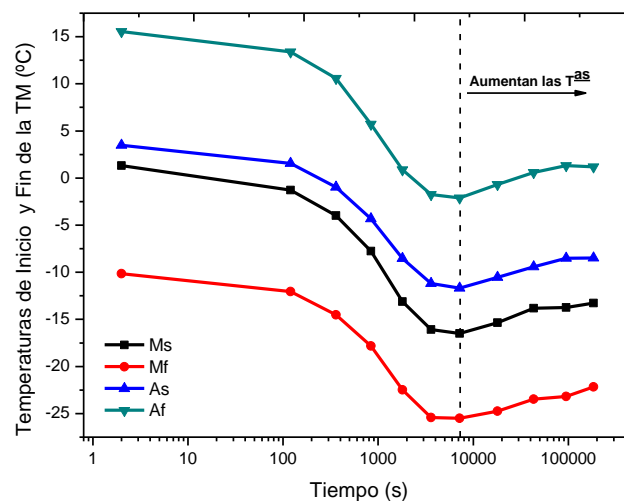


Figura IV.XIV: Temperaturas de inicio y fin de la TM en función del tiempo de envejecimiento a 300°C para la muestra AQ600C.

Por último, vamos a ver la evolución de la variación de entalpia (directa e inversa) en función del tiempo de envejecimiento gracias a la figura IV.XV. En la cual, se puede apreciar la disminución de la variación de entalpia con el tiempo hasta $t = 7200s$, tiempo marcado mediante una línea a trazos vertical, a partir del cual la variación de entalpia parece constante.

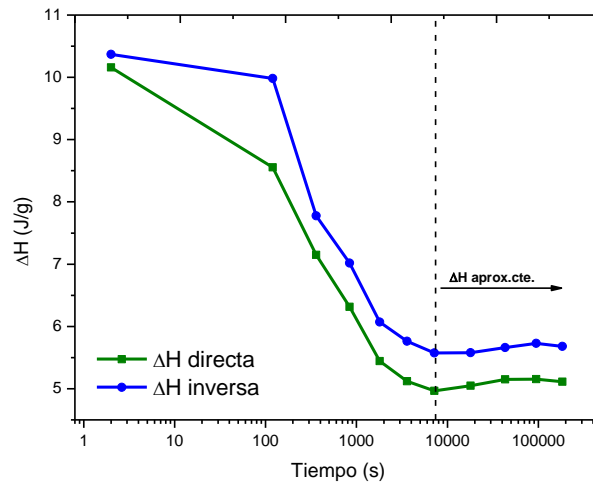


Figura IV.XV: Variación de entalpía (directa e inversa) en función del tiempo de envejecimiento a 300°C para la muestra AQ600C.

Para explicar este comportamiento se define la variación de entropía como $\Delta S = \Delta H / T$. Gracias a esta proporción, podemos afirmar que ambas variaciones seguirán una evolución semejante.

De esta forma, las diferencias entre la variación de la entalpía en función del tiempo de envejecimiento se puede explicar mediante la ΔS . Considerando que la entropía de la transformación martensítica, tiene principalmente 2 contribuciones, por un lado una contribución vibracional de signo negativo ($\Delta S_{\text{vib}} < 0$) debido al exceso de la entropía vibracional de la austenita con respecto al de la martensita y por otro lado la contribución magnética de signo positivo ($\Delta S_{\text{mag}} > 0$) como resultado de la transformación martensítica desde una fase magnéticamente ordenada a otra desordenada [38] [54-55].

$$\Delta S_{\text{TM}} \approx \Delta S_{\text{vib}} + \Delta S_{\text{mag}} \approx |\Delta S_{\text{vib}}| - |\Delta S_{\text{mag}}| < 0$$

La contribución vibracional ΔS_{vib} se considera normalmente constante, con lo cual la contribución magnética ΔS_{mag} tendrá un papel fundamental en el cálculo de la entropía de la transformación en MSMAs.

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

En resumen, el aumento del magnetismo promovido por el aumento del grado de orden, aumenta la diferencia de entropía entre las dos fases y por consiguiente, disminuye la entropía total o disminuyendo la entalpía.

4.2.1.1. Modelos cinéticos de análisis isotérmicos

Después de estos estudios en los que se ha caracterizado los parámetros fundamentales en función del tiempo de envejecimiento, vamos a realizar ajustes mediante distintos métodos para hallar las cinéticas del proceso de ordenamiento (k) a través de las temperaturas de transformación y por último, estudiar las energías de activación. Las cuales se relacionan con la barrera de energía que deben superar los átomos para que se produzca el proceso de ordenamiento.

Se obtendrán las cinéticas del proceso de ordenamiento a través de la transformación martensítica directa (T_m) y la temperatura de Curie (T_c) mediante dos métodos: el método gráfico y el método de Avrami. Para concluir comparando los resultados obtenidos con cada método, esperando a priori semejanza entre ellos. Para explicar los pasos seguidos en cada método se ha tomado como ejemplo de ejecución la muestra AQ600C. Por lo tanto, para las muestras AQ500C y AQ800C se ha procedido de la misma manera, pero solo aportaremos sus resultados finales.

4.2.1.1.1. Método Gráfico

El método gráfico se basa en la ecuación de Arrhenius [47] que establece una relación matemática entre la constante específica de velocidad y la temperatura. Dicha ecuación escrita en forma exponencial es de la forma:

$$t = C \exp(E_a/K_b T) \quad (1)$$

Donde:

- ✓ t , tiempo de envejecimiento (s)
- ✓ T , temperatura de envejecimiento isoterma (K)
- ✓ K_b , constante de Boltzmann, cuyo valor es $\approx 8,314$ J/mol K, igual que la constante R.
- ✓ E_a , energía de activación expresada en J/mol.
- ✓ C , factor preexponencial.

Aplicando logaritmos neperianos a ambos lados de la igualdad, se obtiene:

$$\ln(t) = E_a/K_b T + \ln(C) \quad (2)$$

Representando “ $\ln(t)$ ” frente a “ $1/T$ ” podremos extraer la pendiente de la recta cuyo valor será “ E_a/K_b ”. Esto permite, conociendo los datos de temperaturas y tiempos de envejecimiento, ajustar a una recta a partir de la pendiente y con ello estimar la energía de activación (E_a), que está relacionada con la barrera de energía que la muestra tiene que superar para estabilizarse.

Como ya se ha comentado, a modo de ejemplo, se utilizan los datos obtenidos en el AQ600C para las cuatro isotermas, de manera que nos quede una tabla para cada isoterma, con las variables necesarias para el ajuste.

tiempo	Tm	ΔTm	Tc	ΔTc
seg	°C			
Isoterma a 300°C				
2	-4,3	0	10,2	0
120	-6,4	-0,1	12,8	0,2
360	-9,2	-0,3	14,6	0,3
840	-12,5	-0,5	19,1	0,6
1800	-17,4	-0,8	23	0,9
3600	-20,1	-1	24,6	1
7200	-20,4	-1	24,9	1
18000	-19,4	-0,9	25	1
43200	-18,1	-0,9	25,1	1
94800	-17,4	-0,8	25	1
183600	-17	-0,8	25,1	1

tiempo	Tm	ΔTm	Tc	ΔTc
seg	°C			
Isoterma a 310°C				
2	-5,2	0	9,6	0
30	-5,7	0	11,7	0,1
120	-7	-0,1	13,1	0,2
360	-10,6	-0,4	17,3	0,5
840	-15,3	-0,7	21,5	0,8
1800	-18,3	-0,9	24,3	1
3600	-19,5	-1	24,8	1
7200	-19,1	-1	25	1
14400	-17,6	-0,9	25	1
28800	-17,1	-0,8	25	1
64800	-17,14	-0,8	25	1
147600	-16,6	-0,8	25,1	1

Tabla IV.IV: Parámetros para la muestra AQ600C a 300°C (izqda.) y a 310°C (dcha.)

tiempo	Tm	ΔTm	Tc	ΔTc
seg	°C			
Isoterma a 320°C				
2	-4	0	11,5	0
60	-6,3	-0,2	14	0,2
180	-9,2	-0,4	14,8	0,2
420	-12,5	-0,6	19,9	0,6
900	-16,2	-0,8	23,4	0,9
1800	-18,6	-1	24,5	1
3600	-18,9	-1	24,6	1
9000	-17,5	-1	24,8	1
23400	-16,5	-0,8	24,9	1
59400	-16,1	-0,8	24,8	1
149400	-16,6	-0,8	24,6	1

tiempo	Tm	ΔTm	Tc	ΔTc
seg	°C			
Isoterma a 330°C				
2	-5,2	0	9,1	0
60	-7,4	-0,2	13,6	0,3
180	-10,6	-0,4	17,2	0,5
420	-14,9	-0,7	21,6	0,8
900	-18,6	-1	23,4	0,9
1860	-18,7	-1	24,2	1
3660	-18,3	-1	24,2	1
10860	-17,7	-1	24,1	1
28860	-15,9	-0,8	24,7	1
64860	-15,7	-0,8	24,7	1
151260	-16	-0,8	24,6	1

Tabla IV.V: Parámetros para la muestra AQ600C a 320°C (izqda.) y a 330°C (dcha.)

Tanto en la tabla IV.IV como en la tabla IV.V, se pueden observar los parámetros necesarios para realizar el ajuste. El tiempo de envejecimiento y las correspondientes temperaturas (Tm y Tc) asociadas a cada tiempo son los datos de partida. Sin embargo, vamos a representar las temperaturas normalizadas (ΔTm y ΔTc) que se calculan de la siguiente manera:

$$\frac{T(t) - T(t_0)}{T(t_{\max})} = \Delta T(t)$$



A través de la Tm

A partir de los datos de las tablas IV.IV y IV.V se representa ΔT_m en función del tiempo de envejecimiento de las cuatro isoterms en la figura IV.XVI.

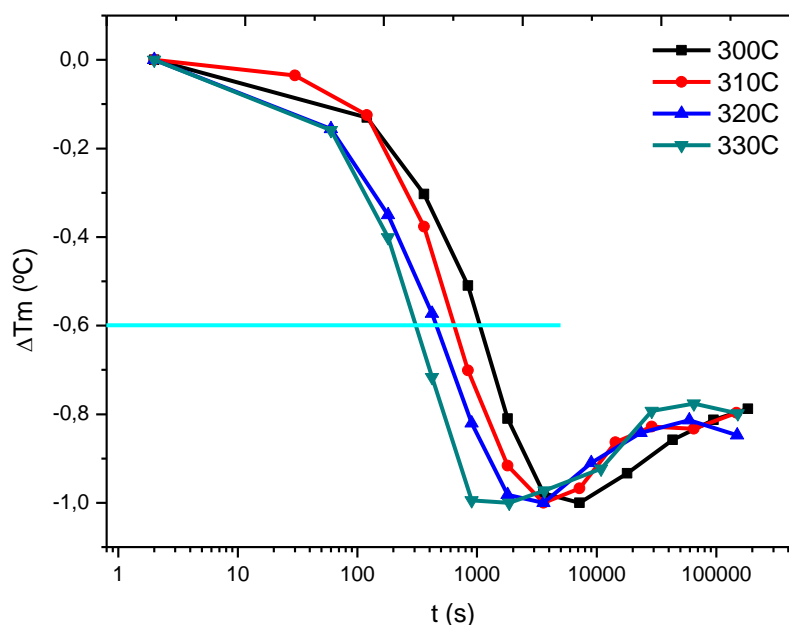


Figura IV.XVI: ΔT_m en función del tiempo de envejecimiento para las diferentes isoterms y línea recta horizontal en color azul que corta las curvas a la misma temperatura.

Tomando $\Delta T_m = \text{cte.}$, mediante una línea recta horizontal azul, en la Figura IV.XVI, se obtiene el tiempo de envejecimiento a dicha temperatura para cada isoterma, en el punto de intersección. Con los tiempos obtenidos y las temperaturas de envejecimiento isoterma se construya la tabla IV.VI.

		ΔT_m		
T		1/T	t	Ln (t)
°C	K	1/K	seg.	seg.
300	573,15	0,00174	1053,84	6,960
310	583,15	0,00171	644,34	6,468
320	593,15	0,00169	454,811	6,12
330	603,15	0,00166	307,528	5,729

Tabla IV.VI: Valores necesarios para hallar la pendiente de la recta.

Tal y como se ha explicado, se necesita “1/T” y “ln(t)” para obtener el valor de la pendiente mediante una recta de regresión lineal. Por tanto, con los datos calculados de la tabla IV.VI se realizará el ajuste lineal representado en la figura IV.XVII. Se puede observar que ajusta perfectamente a todos los puntos.

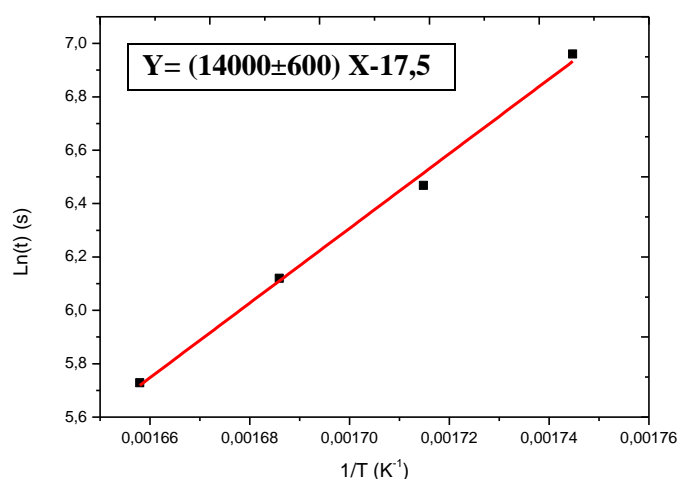


Figura IV.XVII: Ajuste lineal de Arrhenius, representa el $\text{Ln}(t)$ frente a $1/T$.

El valor de la pendiente (E_a/K_b) calculado a través de la T_m es: **14000±600K**



A través de la T_c

A partir de los datos de las tablas IV.IV y IV.V se representa ΔT_c en función del tiempo de envejecimiento de las cuatro isotermas en la figura IV.XVIII.

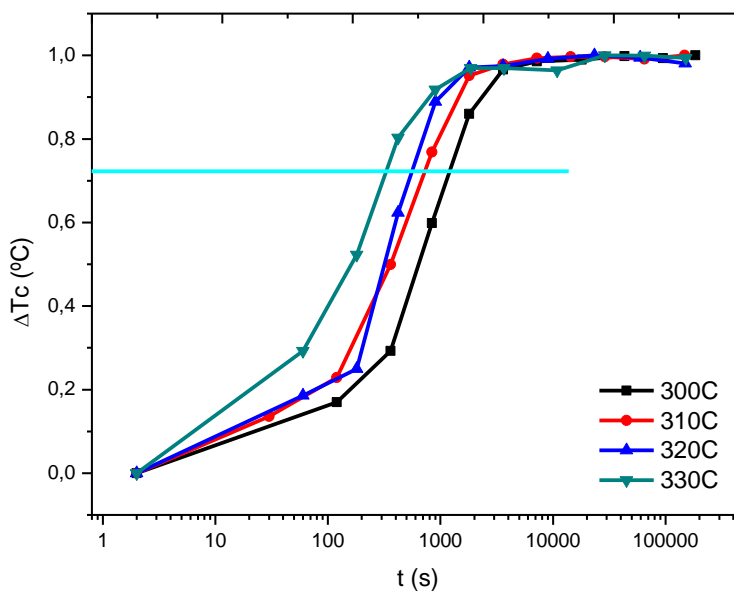


Figura IV.XVIII: ΔT_c en función del tiempo de envejecimiento para las diferentes isotermas y línea recta horizontal en color azul que corta las curvas a la misma temperatura.

Tomando $\Delta T_m = cte.$, mediante una línea recta horizontal azul, en la Figura IV.XVIII, se obtiene el tiempo de envejecimiento a dicha temperatura para cada isoterma, en el punto de intersección. Con los tiempos obtenidos y las temperaturas de envejecimiento isoterma se construya la tabla IV.VII.

ΔT_c				
T		1/T	t	Ln(t)
°C	K	1/K	seg.	seg.
300	573,15	0,00174	1207,47	7,096
310	583,15	0,00171	728,32	6,591
320	593,15	0,00169	557,08	6,323
330	603,15	0,00166	329,62	5,798

Tabla IV.VII: Valores necesarios para hallar la pendiente de la recta.

Al igual que antes, se necesita “1/T” y “ln(t)” para obtener el valor de la pendiente mediante una recta de regresión lineal. Por tanto, con los datos calculados de la tabla IV.VII se realizará el ajuste lineal representado en la figura IV.XIX. La ecuación de la recta se observa en la figura.

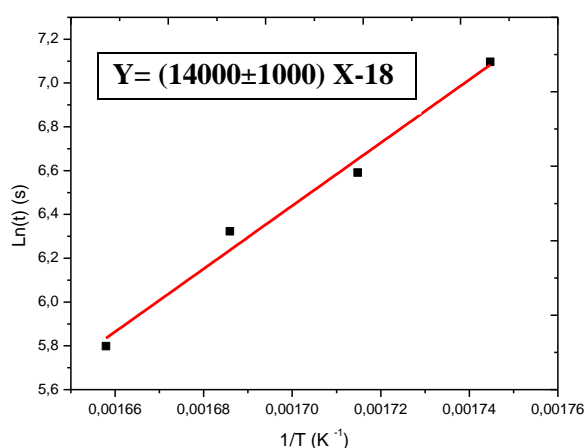


Figura IV.XIX: Ajuste lineal de Arrhenius, representa el Ln(t) frente a 1/T.

El valor de la pendiente (E_a/K_b) calculado a través de la T_c es: **14000 ± 1000 K**

Una vez obtenido el valor de la pendiente para AQ600C se procede de la misma manera para AQ500C y AQ800C. Los resultados se representan en la tabla IV.VIII, que nos servirá de comparativa.

AQ	GRAFICO (ARRHENIUS)	
	Kelvin	
	E_a/K_b TM	E_a/K_b (Tc)
500C	18000 ± 4000	22000 ± 3000
600C	14000 ± 600	14000 ± 1000
800C	15000 ± 2000	11000 ± 6000

Tabla IV.VIII: Valor de las pendientes para las 3 temperaturas de templado.

4.2.1.1.2. Método Avrami

Este método alternativo se basa en la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami [43-46] por la que los datos de las cinéticas bajo condiciones isotérmicas se pueden establecer con la siguiente ecuación:

$$x(t) = A * (1 - \exp[-(kt)^n]) \quad (1)$$

Se ha hallado también que la dependencia de la constante K con la temperatura se puede modelar utilizando la teoría de Arrhenius, anteriormente expuesta:

$$k(T) = k_0 \exp(-E_a/RT) \longrightarrow \ln k = \ln k_0 - E_a/RT \quad (3)$$

De la ecuación (1) realizando dos veces logaritmos a cada miembro de la ecuación se obtiene:

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln k + n \ln t \quad (2)$$

Donde:

- ✓ x, temperatura normalizada a partir de la Tm o Tc. (°C)
- ✓ t, tiempo de envejecimiento. (s)
- ✓ n, define la forma de la evolución, tabulada para distintos procesos, sobre todo para n=1 que se relaciona con procesos de ordenamiento [48-49].
- ✓ k, indicador de la velocidad del proceso. (s⁻¹)
- ✓ T, temperatura envejecimiento isoterma. (K)
- ✓ R, constante de valor 8,314 J/mol K.
- ✓ Ea, energía de activación (J/mol).

Representando “Ln (-Ln (1-x))” en función del “Ln (t)” se podrá extraer de la ecuación (2) la pendiente de la recta cuyo valor es “n” y además la ordenada en el origen de valor “nLn (k)” realizando el ajuste lineal. A modo de ejemplo, de nuevo, usaremos la isoterma a 300°C de una muestra AQ600C para explicar los pasos que se van a seguir para realizar este método. Y posteriormente se compararán con los resultados para AQ500C y AQ800C.

➡ A través de la Tm

Partimos de los datos de tiempo de envejecimiento (t) y las Tm asociadas a esos tiempos. Para el ejemplo solo precisaremos del primer proceso, puesto que ambos se realizan de forma similar.

Tiempo	Ln(tiempo)	Tm	Abs [Tm]	ΔTm	x	Ln(-ln(1-x))
seg.		°C				
2	0,69	-4,3	4,3	0	0	--
120	4,79	-6,4	6,4	2,1	0,133	-1,946
360	5,89	-9,2	9,2	4,9	0,309	-0,994
840	6,73	-12,5	12,5	8,2	0,521	-0,308
1800	7,5	-17,4	17,4	13	0,828	0,564
3600	8,2	-20,1	20,1	15,8	1	--

Tabla IV.IX: Valores necesarios para realizar el primer ajuste.

El valor “x” de la tabla IV.IX es el valor de la temperatura Tm normalizada que se calcula igual que en el apartado 4.2.1.1.1, teniendo en cuenta que hay que hallar previamente el valor absoluto de Tm (Abs [Tm]). Representando en la figura IV.XX, “Ln (-Ln (1-x))” en función del

“Ln (t)” con los datos de la tabla IV.IX, se halla la pendiente de la recta “n” y la ordenada en el origen “nLn (k)”. La ecuación de la recta ajustada se plasma en la figura.

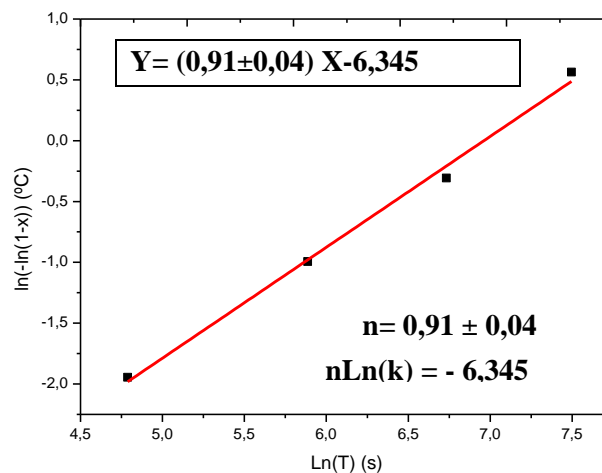


Figura IV.XX: Gráfica con el primer ajuste lineal, representa $\ln(-\ln(1-x))$ frente a $\ln(T)$.

Una vez obtenida la pendiente “n” y la ordenada en el origen “nLn (k)” para cada proceso. Se hace lo mismo con las otras 3 isotermas del AQ600C para formar la tabla IV.X.

A partir de los datos, resulta sencillo sacar “Ln (k)” de la siguiente manera:

$$\ln(k) = n\ln(k) / n = \text{ordenada en el origen} / \text{pendiente}$$

T		1/T	k	Ln(k)	nLn(k)	n
°C	K	1/K	s ⁻¹			
300	573,15	0,00174	0,00098	-6,96	-6,345	0,91±0,04
310	583,15	0,00171	0,00158	-6,45	-7,016	1,09±0,04
320	593,15	0,00169	0,00214	-6,146	-5,289	0,86±0,02
330	603,15	0,00166	0,00298	-5,82	-5,948	1,02±0,02

Tabla IV. X: Datos necesarios para el segundo ajuste, Arrhenius.

Es necesario para el segundo ajuste lineal aplicado ahora mediante la fórmula de Arrhenius (3) representar “Ln (k)” frente a “1/T” mediante los cálculos de la tabla IV.X a través de la figura IV.XXI. En la misma figura se añade la ecuación de la recta ajustada con el valor de la pendiente buscada y el valor de la ordenada en el origen que no es relevante.

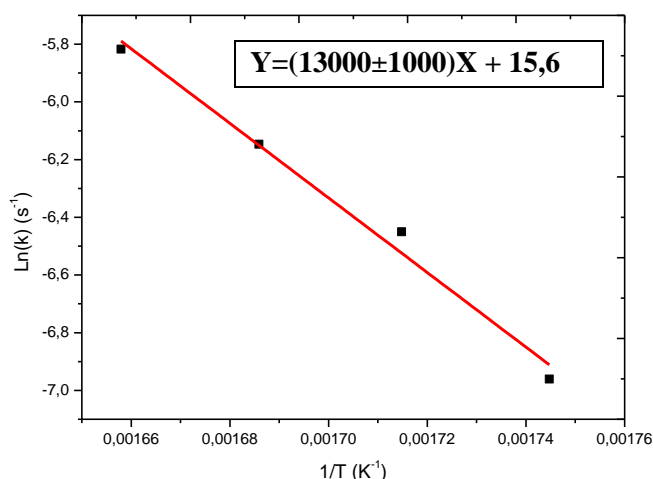


Figura IV. XXI: Ajuste lineal de Arrhenius, representa el Ln (k) frente a 1/T.

El valor de la pendiente (Ea/Kb) calculado a través de la Tm es: **13000±1000K**

➡ A través de Tc

Al igual que con Tm, se comienza a partir de los datos de tiempo de envejecimiento (t) y las Tc asociadas a esos tiempos y se realiza la tabla IV.XI, en la que se calcula el valor de “x” que corresponde con la temperatura de Curie normaliza.

Tiempo	Ln(tiempo)	Tc directa	ΔTc	x	Ln(-ln(1-x))
s	s	°C	°C	°C	°C
2	0,69	10,2	0	0	--
120	4,79	12,8	2,5	0,1701	-1,6793
360	5,89	14,6	4,3	0,2925	-1,0611
840	6,73	19,1	8,9	0,5985	-0,0915
1800	7,5	23	12,8	0,8601	0,6765
3600	8,19	24,6	14,4	0,9664	1,2216
7200	8,88	24,9	14,6	0,9852	1,4383
18000	9,8	25	14,7	0,9899	1,5253
43200	10,67	25,1	14,8	0,998	1,8255
94800	11,46	25	14,8	0,9933	1,6098
183600	12,12	25,1	14,9	1	--

Tabla IV. XI: Valores necesarios para realizar el primer ajuste.

Representando en la figura IV.XXII, “Ln (-Ln (1-x))” en función del “Ln (t)” con los datos de la tabla IV.XI, se halla la pendiente de la recta “n” y la ordenada en el origen “nLn (k)”. En la misma figura se añade la ecuación de la recta ajustada con el valor de la pendiente buscada y el valor de la ordenada en el origen que no es relevante.

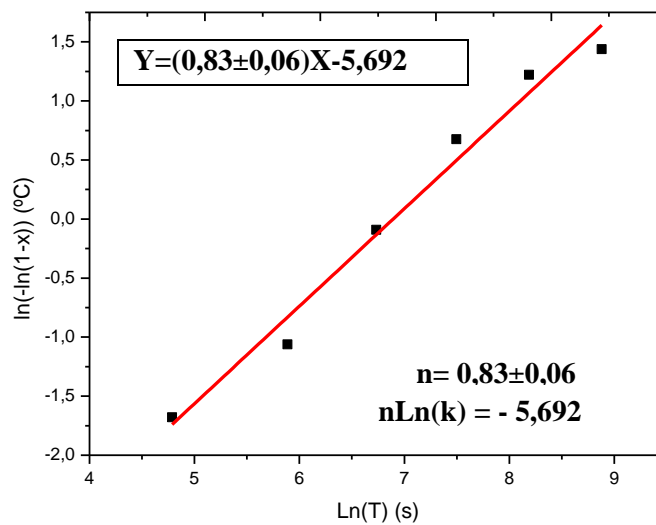


Figura IV.XXII: Gráfica con el primer ajuste lineal, representa $\ln(-\ln(1-x))$ frente a $\ln(T)$.

Una vez obtenida la pendiente “n” y la ordenada en el origen “nLn(k)” para cada proceso. Se hace lo mismo con las otras 3 isoterms del AQ600C para formar la tabla IV.XIII.

A partir de los datos resulta sencillo sacar “Ln(k)” de la siguiente manera:

$$\ln(k) = n\ln(k) / n = \text{ordenada en el origen} / \text{pendiente}$$

Isoterms		1/T	k	Ln(k)	nLn(k)	n
°C	K	1/K	s ⁻¹			
300	573,15	0,00174	0,00101	-6,894	-5,692	0,83±0,06
310	583,15	0,00171	0,00149	-6,51	-3,38	0,52±0,06
320	593,15	0,00169	0,00213	-6,153	-5,133	0,83±0,1
330	603,15	0,00166	0,00383	-5,564	-2,61	0,47±0,09

Tabla IV. XII: Datos necesarios para el segundo ajuste, Arrhenius.

Es necesario para el segundo ajuste lineal aplicado ahora con la fórmula de Arrhenius (3) representar “Ln(k)” frente a “1/T”, a través de la figura IV.XXIII para hallar la energía de activación. En la misma figura se añade la ecuación de la recta ajustada con el valor de la pendiente buscada y el valor de la ordenada en el origen que no es relevante.

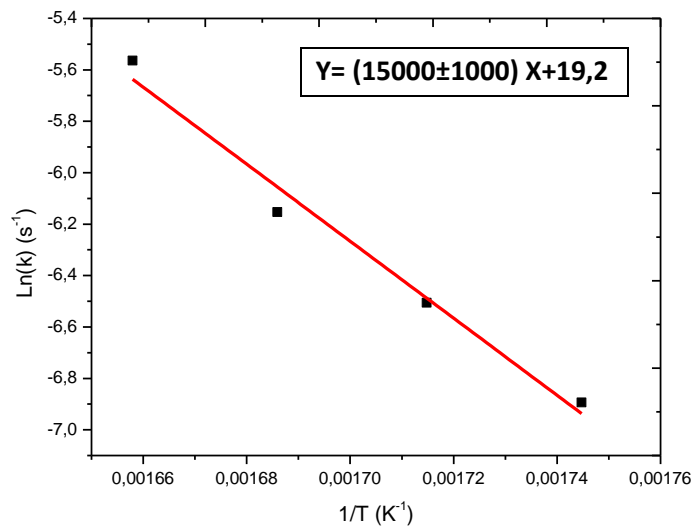


Figura IV. XXIII: Ajuste lineal de Arrhenius, representa el $\ln(k)$ frente a $1/T$.

El valor de la pendiente (E_a/K_b) calculado a través de la T_c es: **15000±1000K**

Para poder comparar los resultados, se plasma en la tabla IV.XII las distintas pendientes (E_a/R) para las tres temperaturas de templado.

AQ	LINEAL (AVRAMI)		
	Kelvin		
	Ea/R (Tm)		Ea/R (Tc)
	p1	p2	
500C	15000 ± 4000	15000 ± 6000	22000 ± 3000
600C	13000 ± 1000	20300 ± 100	15000 ± 1000
800C	16000 ± 5000	14000 ± 8000	17000 ± 5000

Tabla IV.XII: Valor de las pendientes para las 3 temperaturas de templado.

En esta tabla, podemos observar como varían las energías de activación en función de la temperatura de templado mediante el método lineal.

4.2.1.1.2.1 Método exponencial

A partir de los valores obtenidos de los ajustes lineales, y más concretamente de los valores de “n” hallados, se va a proceder a la obtención de la energía de activación mediante el ajuste exponencial. Este método no es más que la simplificación de la ecuación de Avrami fijando la $n \approx 1$. Esta aproximación se tiene en cuenta, ya que en el método lineal el promedio de la “n” se acerca a $n \approx 1$. Además, tal y como se ha puntualizado en el apartado 4.2.1.1.2, “n” es la que define la evolución del proceso, es decir, esta tabulado que, por ejemplo, para $n=1$ se relaciona con procesos de ordenamiento[48-49].

➡ A través de la T_m

De esta manera, vamos a realizar a partir de la ecuación de Avrami un ajuste exponencial, con la fórmula modificada fijando $n=1$ y añadiendo un parámetro t_0 , quedando:

$$X(t) = A * (1 - \exp[-k(t+t_0)])$$

Donde:

- ✓ A, amplitud de la temperatura (desde la máxima temperatura hasta la mínima). (°C)
- ✓ k, indicador de la velocidad del proceso. (s^{-1})
- ✓ t_0 , tiempo relacionado la situación inicial de desorden total. (s)
- ✓ t, tiempo de envejecimiento. (s)

Para comenzar se representa la T_m frente al tiempo de envejecimiento del primer proceso que sabemos con seguridad que corresponde a un proceso de orden. Y se realiza el ajuste exponencial, observándose en la figura IV.XXIII que ajusta mejor incluso que en el ajuste lineal.

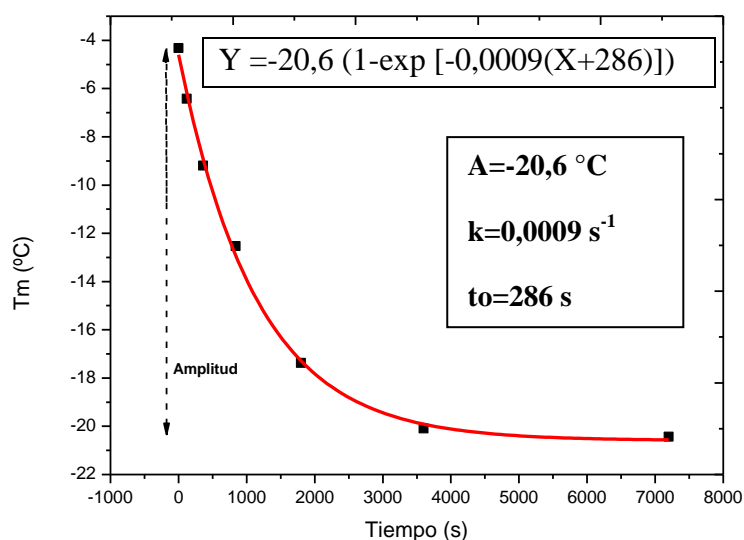


Figura IV.XXIII: Representación de la T_m frente al tiempo para el primer proceso.

Con el ajuste exponencial de cada isoterma, se consigue obtener los parámetros “A”, “k” y “to” mediante los cuales se realizará el ajuste exponencial de la curva completa, es decir, del primer y segundo proceso. Ahora con la fórmula de la exponencial que mejor encaje con la suma de ambos procesos, ya que primero la temperatura disminuye y luego aumenta. Por lo tanto se utiliza la siguiente ecuación que permitirá hacer el ajuste completo de la evolución de la Tm frente al tiempo:

$$X(t) = A*[1-\exp(-k*(t + t_0))] + D*[1-\exp(-(k_2*t)^n)]$$

Donde:

- ✓ A, amplitud de la temperatura (desde la máxima temperatura hasta la mínima). (°C)
- ✓ k, indicador de la velocidad del primer proceso. (s⁻¹)
- ✓ to, tiempo relacionado la situación inicial de desorden total. (s)
- ✓ D, amplitud del segundo proceso. (°C)
- ✓ k₂, indicador de velocidad del segundo proceso.(s⁻¹)
- ✓ n, evolución del proceso.
- ✓ t, tiempo de envejecimiento. (s)

Fijando los valores obtenidos para el primer proceso, calculamos el resto de incógnitas que quedan en la ecuación mediante el ajuste exponencial de toda la evolución de la Tm frente al tiempo que se plasma en la figura IV.XXIV.

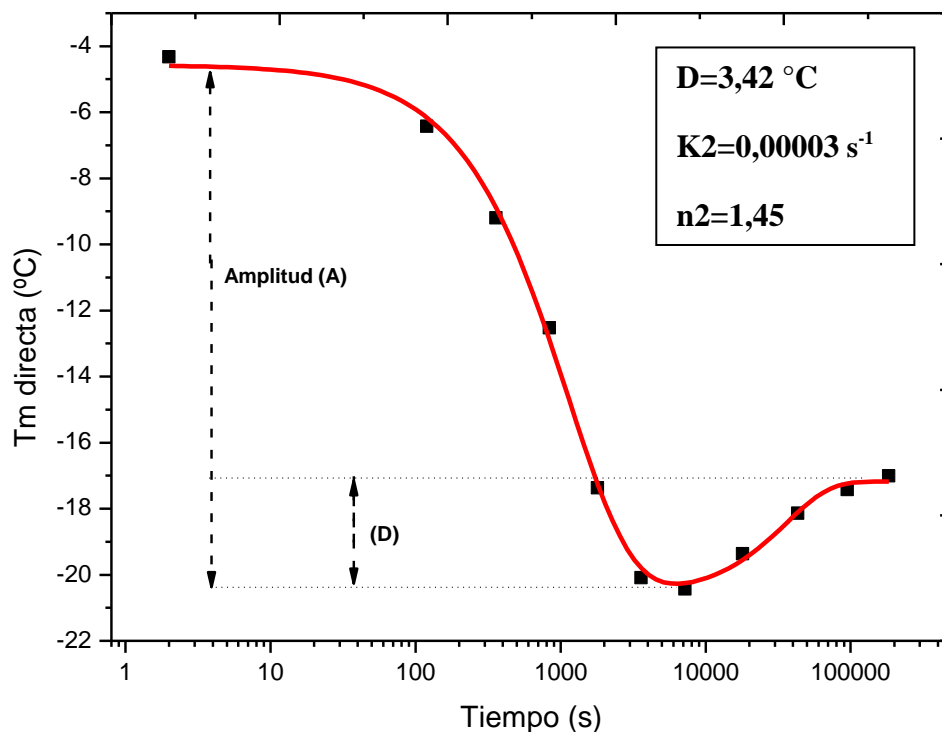


Figura IV.XXIV: Representación de la Tm frente al tiempo.

Una vez halladas tanto las “k” referentes al primer proceso como las “k2” asociadas al segundo proceso se realiza la tabla IV.XII.

Tm				
Isotermas		1/Isoterma	k	Ln (k)
°C	K	1/K	s ⁻¹	
PROCESO 1				
300	573,15	0,00174	0,0009	-7,038
310	583,15	0,00171	0,00137	-6,593
320	593,15	0,00169	0,00204	-6,197
330	603,15	0,00166	0,00248	-6,001
PROCESO 2				
300	573,15	0,00174	0,000028	-10,492
310	583,15	0,00171	0,00008	-9,434
320	593,15	0,00169	0,00011	-9,123
330	603,15	0,00166	0,000067	-9,601

Tabla IV.XII: Datos necesarios para el segundo ajuste, Arrhenius.

Es necesario para el segundo ajuste de Arrhenius representar “Ln (k)” frente a “1/T”, a través de la figura IV.XXV para hallar las energías de activación. En la misma figura se añade la ecuación de la recta ajustada con el valor de la pendiente buscada y el valor de la ordenada en el origen que no es relevante.

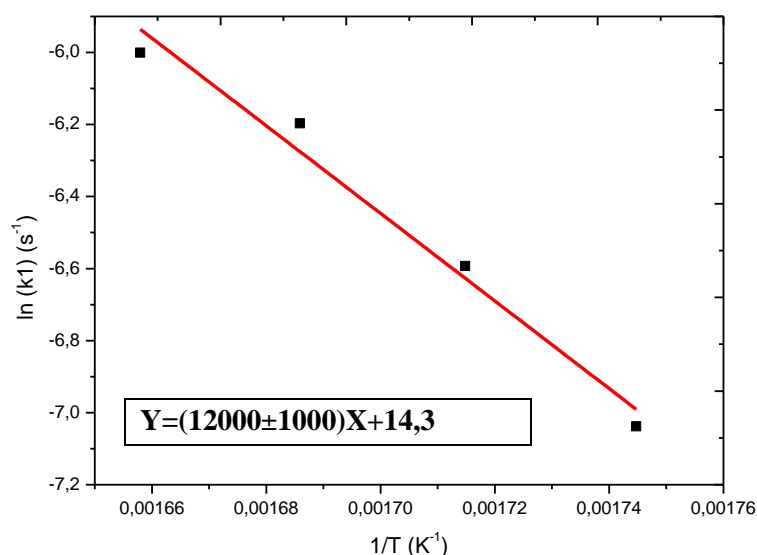


Figura IV.XXV: Ajuste lineal de Arrhenius, representa el Ln (k1) frente a 1/T para el primer proceso.

El valor de la pendiente (Ea/Kb) calculado a través de la Tm es: **12000±1000K**

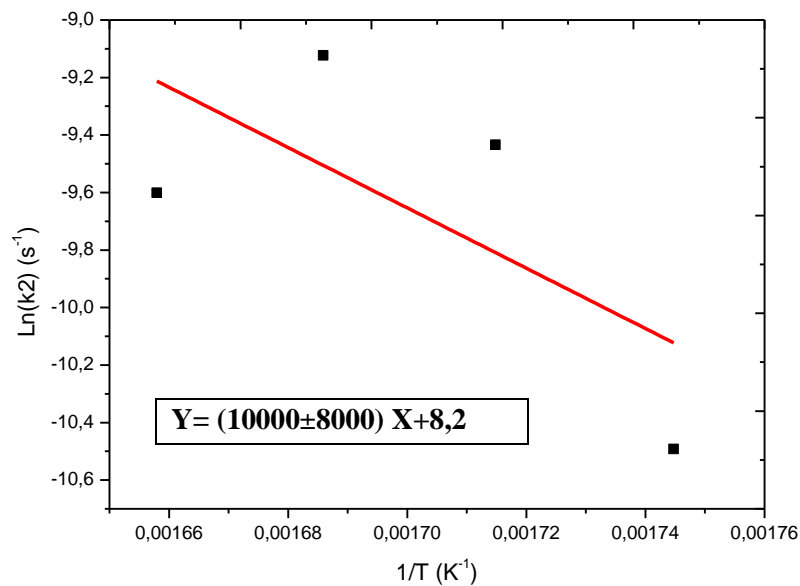


Figura IV.XXV: Ajuste lineal de Arrhenius, representa el Ln (k₂) frente a 1/T para el segundo proceso

El valor de la pendiente (Ea/Kb) calculado a través de la Tm es: **10000±8000K**

➡ A través de la Tc

De esta manera, vamos a realizar a partir de la ecuación de Avrami un ajuste exponencial, con la fórmula modificada fijando n=1 y añadiendo un parámetro t₀, quedando:

$$X(t) = A * (1 - \exp[-k(t+t_0)])$$

Donde:

- ✓ A, amplitud de la temperatura (desde la máxima temperatura hasta la mínima).
- ✓ k, indicador de la velocidad del proceso. (s⁻¹)
- ✓ t₀, tiempo relacionado la situación inicial de desorden total.
- ✓ t, tiempo de envejecimiento. (s)

Para comenzar se representa la Tc frente al tiempo de envejecimiento, en este caso solo se visualiza un proceso con lo cual, se realiza el ajuste exponencial, observándose en la figura IV.XXIII que ajusta mejor incluso que en el ajuste lineal.

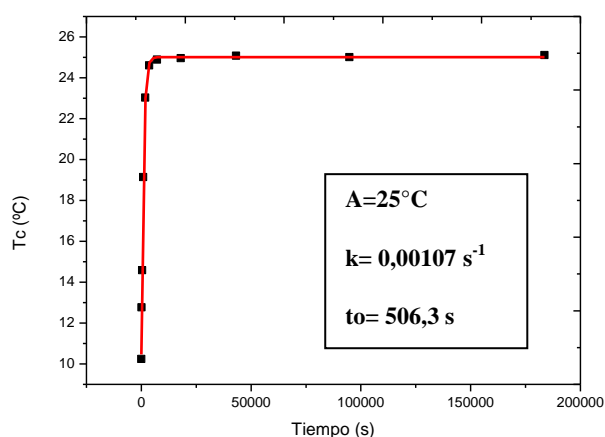


Figura IV.XXVI: Representación de la T_c frente al tiempo.

Una vez halladas tanto las “k” como las “k2” se realiza la tabla IV.XIII.

Tc				
Isotermas		1/Isoterma	k	Ln (k)
°C	K	1/K	s ⁻¹	
300	573,15	0,00174	0,00107	-6,84327
310	583,15	0,00171	0,00179	-6,32499
320	593,15	0,00169	0,00223	-6,10589
330	603,15	0,00166	0,00423	-5,4651

Tabla IV.XIII: Datos necesarios para el segundo ajuste, Arrhenius.

Es necesario para el segundo ajuste de Arrhenius representar “Ln (k)” frente a “1/T”, a través de la figura IV.XXVII para hallar las energías de activación. En la misma figura se añade la ecuación de la recta ajustada con el valor de la pendiente buscada y el valor de la ordenada en el origen que no es relevante.

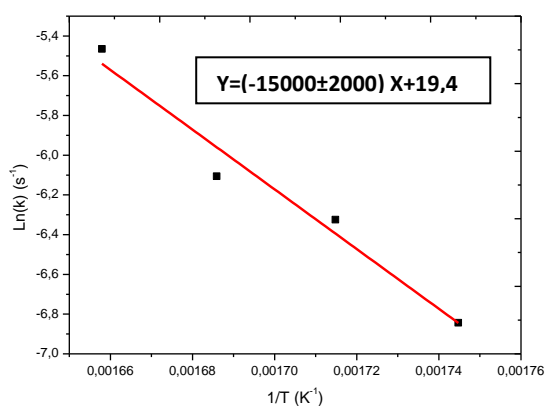


Figura IV.XXVII: Representación de $\ln(k)$ frente a $1/T$.

El valor de la pendiente (E_a/K_b) calculado a través de la T_c es: **-15000±2000K**

Una vez desarrollados los 2 métodos mediante el AQ600C para obtener la energía de activación, se muestra en la tabla IV.XIV, los resultados para cada temperatura de templado, según el método utilizado.

AQ	AVRAMI (LINEAL)			AVRAMI (EXPONENCIAL)		
	Kelvin					
	Ea/R(Tm)		Ea/R (Tc)	Ea/R(Tm)		Ea/R (Tc)
	p1	p2		p1	p2	
500	15000 ± 4000	15000 ± 6000	22000 ± 3000	20000 ± 5000	20000 ± 6000	20000 ± 3000
600	13000 ± 1000	20300 ± 100	15000 ± 1000	12000 ± 1000	10000 ± 8000	15000 ± 2000
800	16000 ± 5000	14000 ± 8000	17000 ± 5000	15000 ± 1000	14000 ± 9000	12000 ± 5000

AQ	GRAFICO	
	Kelvin	
	Ea/R(Tm)	Ea/R (Tc)
500	18000 ± 4000	22000 ± 3000
600	14000 ± 600	14000 ± 1000
800	15000 ± 2000	11000 ± 6000

Tabla IV.XIV: Valores de las pendientes y sus errores, obtenidas mediante distintos métodos para cada temperatura de templado.

Los resultados están dados en Kelvin, es decir, para hallar las energías de activación habría que multiplicar cada valor por la constante $R = 8,314\text{J/molK}$, obteniendo las energías de activación en J/mol . Pero para comparar la evolución de las energías de activación según la temperatura de templado nos sirven los valores en kelvin de las tablas ya que el resultado será proporcional.

Si analizamos los valores de la tabla, se puede afirmar que los errores obtenidos mediante el método gráfico son mayores que los obtenidos a través del método Avrami. Con lo cual, se podría decir que el método Avrami es más riguroso o preciso que el método gráfico.

Por otro lado, cabe comentar que observando exclusivamente las energías de activación obtenidas a partir de T_m del segundo proceso (p_2), mediante el método Avrami, se muestran unos errores muy altos que sumado a los valores elevados obtenidos del parámetro “ n ” ($n > 1$) nos hacen pensar que este proceso no está relacionado con el orden atómico.

A continuación se han realizado las curvas de evolución de la E_a en función de la temperatura de templado a través de T_m y T_c , calculando a priori el promedio de las E_a y sus errores obtenidos por los diferentes métodos representándose en la Figura IV.XXVIII.

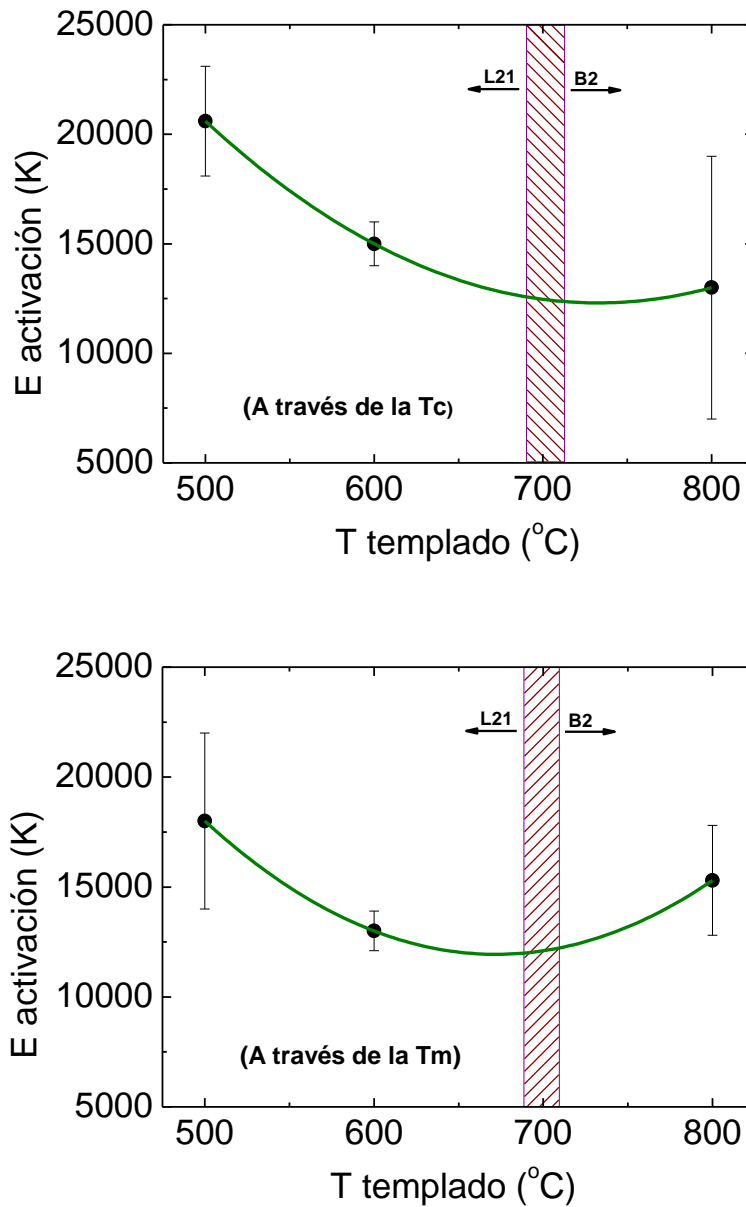


Figura IV.XXVIII: Curvas de evolución de las E_a a través de T_m (abajo) y T_c (arriba) frente a la temperatura del templado.

Claramente se observa como la energía de activación va disminuyendo conforme aumenta la temperatura de templado de AQ 500C a AQ 600C, hasta que llega un intervalo de temperaturas de templado, un mínimo, a partir del cual comienza a crecer, es el caso de la energía de activación en el AQ 800C.

En definitiva, al analizar la E_a a través de T_m y T_c , se ha observado que los resultados son similares si tenemos en cuenta los errores cometidos. Esto nos lleva a pensar que la influencia del proceso de orden es equivalente en ambos parámetros. Podría relacionarse con el cambio de orden de L_{21} a B2.

4.3. Estudio Magnético

En este apartado se van a exponer los resultados obtenidos en las medidas realizadas con el magnetómetro SQUID sobre la muestra templada AQ600C para la isoterma de 300°C.

Al igual que en el apartado de las medidas calorimétricas, vamos a estudiar como varia la imanación de saturación en función del tiempo de envejecimiento aplicando un campo magnético externo de 6 Teslas (campo intenso) para asegurar que todos los dominios magnéticos se orientan en la dirección ese campo.

Se presentan la evolución de la imanación con la temperatura obtenidos en la figura IV.XXIV (izqda.) entre -232°C y -263°C de la muestra AQ600C para una temperatura de envejecimiento de 300°C. Analizando el resultado, se podría decir que la imanación de saturación decrece, pero muy levemente, conforme aumenta la temperatura.

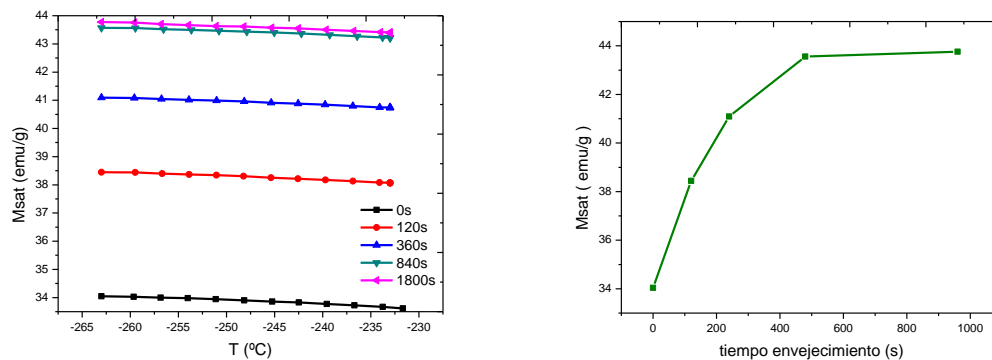


Figura IV.XXIV: Imanación de saturación en función de la temperatura, para cada tiempo de envejecimiento a 300°C para el AQ600C (izqda.) y la Imanación de saturación en función del tiempo de envejeciendo (dcha.)

Del mismo modo, se ha representado en la figura IV.XXIV (dcha.) la imanación de saturación en función del tiempo de envejecimiento. Se puede observar que la imanación de saturación aumenta con el aumento del tiempo de envejecimiento, tal y como ocurría con T_m y T_c .

Como ya hemos comentado en el apartado 1.5.3, el momento magnético se encuentra estrechamente relacionado con el orden atómico, y más concretamente con la posición de los Manganeseo. De forma que si los átomos de Mn se encuentran en su subred correspondiente, estos se acoplan ferromagnéticamente, aumentando la imanación y por tanto el momento magnético. En el caso contrario, cuando los átomos de Mn se encuentran en la subred del Indio, disminuye el orden atómico L_{21} , y los átomos de Mn se acoplan antiferromagnéticamente disminuyendo el momento magnético y por tanto disminuyendo también la temperatura de Curie.

4.4. Conclusiones

Una vez acabado el proyecto, se puede afirmar que los objetivos propuestos se han cumplido.

1. ELABORACIÓN DE LA MUESTRA

Para empezar se ha logrado la elaboración de una aleación $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$, elaborada a partir de elementos puros. Recordando que, al no ser una aleación comercial, hemos tardado en conseguir la aleación deseada. De hecho, hemos tenido que rectificar la composición en reiteradas ocasiones e incluso desechar una aleación, hasta que dimos con las cantidades oportunas.

2. ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL

Gracias al S.A.I. se han realizado análisis microestructurales para obtener la composición de la aleación, con la que guiarnos en los momentos en los que se ha necesitado rectificar la composición o para comprobar que la aleación no presentaba precipitados ni anomalías que pudiesen influir en su comportamiento.

Otro análisis microestructural, ha sido el realizado a través del microscopio óptico del laboratorio, con el fin de de visualizar la transformación martensítica entre las fases de austenita y martensita.

3. INFLUENCIA DEL TEMPLADO

A continuación se ha sometido la aleación a diferentes tratamientos de templado analizando cómo influyen en los parámetros de la transformación martensítica. En concreto, nos hemos interesado en la temperatura de transformación martensítica, T_m y en la temperatura de Curie. Se ha comprobado como a medida que la temperatura de templado aumenta, la T_m aumenta también mientras que la T_c disminuye hasta una temperatura en torno a los 700°C , donde la T_m comienza a disminuir al contrario que la T_c que comienza a aumentar. Esta temperatura esta tabulada para el NiMnIn en torno a los 700°C variando según la composición.

Aparte de esto, se ha comprobado la existencia de un pico exotérmico en las muestras sometidas a tratamientos de templados. Este pico exotérmico está relacionado con el grado de orden atómico de la aleación y aparece en un rango de temperaturas de entre 240°C y 330°C . Se produce a temperaturas más bajas cuanto mayor es la temperatura de templado, debido a que las altas temperaturas de templado implican mayores defectos y por tanto se producirá mayor difusión atómica.

Por todo esto, se comprobará que a mayores temperaturas de envejecimiento mayor será la velocidad de ordenamiento (menos tiempo tardará en ordenarse) y la energía de activación necesaria será menor.

4. INFLUENCIA DE LOS TRATAMIENTOS ISOTERMICOS

Una vez caracterizadas las muestras en función de la temperatura de templado, cada una de ellas ha sido sometida a un envejecimiento térmico mediante tratamientos isoterms. Las temperaturas a las que se han realizado estos tratamientos han sido las correspondientes al intervalo donde tiene lugar el pico exotérmico de cada tratamiento de templado, debido a que a esas temperaturas, en un tiempo corto de envejecimiento, el proceso de ordenamiento provocará

cambios en los parámetros característicos de la transformación martensítica. A partir de estos tratamientos, se ha caracterizado la evolución de los parámetros característicos de la transformación martensítica (T_m , T_c , M_s , M_f , A_s , A_f y ΔH) en función del tiempo de envejecimiento a una temperatura constante. Observándose, como la T_c aumenta conforme aumenta el tiempo de envejecimiento al contrario que la ΔH . Por otro lado, curiosamente se ha observado la aparición de un segundo proceso en la evolución de T_m frente al tiempo de envejecimiento, dicho de otra manera, la T_m decrecía al aumentar el tiempo de envejecimiento hasta que a un determinado tiempo, la T_m comenzaba a crecer.

Gracias a estos estudios se ha comprobado que una aleación templada desde alta temperatura, si se expone a temperaturas del rango de 240°C-330°C, en menos de 24 horas puede sufrir un cambio brusco en los parámetros de la transformación. Por tanto puede ser útil a la hora de poner estas aleaciones en práctica, para saber cómo van a reaccionar.

5. CINÉTICAS DE ORDENAMIENTOS ATÓMICO

Al saber que el proceso de orden influía en los parámetros termodinámicos, se han calculado las energías de activación (E_a) de los procesos de ordenamiento en función de la temperatura de templado. A la hora de determinar estas energías, se han llevado a cabo a través de la evolución tanto de T_m como de T_c , por métodos diferentes (Gráfico y Avrami) a partir de la variación de temperatura en función del tiempo de envejecimiento para distintos tratamientos térmicos isoterms.

- Método gráfico. Representando la temperatura normalizada frente al tiempo de envejecimiento y fijando una temperatura, se ha obtenido el valor de la E_a mediante un ajuste lineal de la ecuación de Arrhenius, con el tiempo de envejecimiento correspondiente a la temperatura fijada.
- Método Avrami. Obtención de las constantes cinéticas (k) del proceso de orden de cada tratamiento isotérmico mediante dos ajustes, uno lineal y otro exponencial, y con el valor de estas, estimar la E_a del proceso de ordenamiento correspondiente a cada temperatura de templado. Mediante el ajuste lineal obteníamos que el valor del parámetro “ n ”, relacionado con la evolución del proceso, se aproximaba a 1. Con este resultado, es decir, fijando ahora $n=1$ (tabulado es estudios previos como proceso de orden atómico) se realizaba el ajuste exponencial.

Una vez halladas las E_a correspondientes a cada temperatura de templado se ha podido comprobar que el método gráfico ha resultado ser menos exacto que el método de Avrami pues los errores obtenidos han sido mayores.

6. ANALISIS DE RESULTADOS

Observando las energías de activación calculadas, se han obtenido unos resultados que no se esperaban. Se ha visto, que la energía de activación del proceso de ordenamiento disminuye conforme se incrementa la temperatura del proceso de templado, pero solo sigue esta evolución hasta llegar a temperaturas de templado de en torno a 700°C donde de nuevo la energía vuelve a ser mayor.

Al analizar la E_a a través de T_m y T_c , se ha observado que los resultados son similares si tenemos en cuenta los errores cometidos. Esto nos lleva a pensar que la influencia del proceso de orden es equivalente en ambas variables termodinámicas.

Si se relacionan estos resultados con el hecho de que cuando se temple desde mayores temperaturas la concentración de vacantes es mayor, por tanto el proceso de orden más rápido y la energía de activación menor, se cumple para temperaturas de templado donde la fase $L2_1$ es estable. Pero en cambio a temperaturas donde ya la fase estable es B2, la tendencia de la energía de activación cambia totalmente sufriendo un incremento. Por tanto, puede que a la hora de realizar un estudio más profundo de la energía de activación del proceso de ordenamiento, se tenga que tener en cuenta el valor diferente de la energía de formación de vacantes dependiendo de la estructura ordenada.

Por último, la aparición de un segundo proceso, exclusivamente, en la evolución de la T_m con el tiempo de envejecimiento, nos ha llamado la atención y por ello hemos calculado por el método de Avrami como su influencia en la E_a . Los resultados nos han mostrado valores del parámetro “n” elevados, por lo que se cree que no está relacionado con el orden. De hecho, no aparecen en la evolución de T_c con el tiempo de envejecimiento, que como ya se ha explicado el carácter magnético de la aleación está estrechamente ligado al orden atómico debido a la colocación de los manganesos, lo que influye directamente en la temperatura de Curie. Por tanto la existencia de este segundo estadio puede ser objeto de estudio para próximas investigaciones.

5. Bibliografía

- [1] A. Olander, *Z. Kristall.* 83 (1932) 145.
- [2] Greninger, A.B., *Nature* 141 (1938), p. 38.
- [3] L. C. Chang, T.A. Read, *Trans. AIME* 191 (1951) 47.
- [4] G Kurdjumov, Khandros, *V. J. of Metal.* 449 (1959) 7.
- [5] W. J. Bhueler, F. E. Wang, *Ocean. Eng.* (1967) 105.
- [6] C. M. Wayman, *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, ed. T. W. Duering, K. N. Melton, D. Stöckel, C. M. Wayman, Butterwoth-Heinemann Ltd. (1990) .
- [7] Z. Nishiyama: *Martensitic Transformations*, Ed. M. Fine, M. Meshi y C. Wayman, Academic Press, 1978.
- [8] Callister W.D., *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Editorial Reverté, (1997)
- [9] Pons J., Jordan L., Morniroli J. P. and Portier R. *Journal de Physique IV-C2*, 293-298 (1995)
- [10] C.M. Wayman, *Physical Metallurgy*, Ed. R. W. Cahn, P. Haasen, Elsevier Science publisher BV 1983.
- [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] Wayman C.M., *Progress in Materials Science* 36, (1992) p. 203-224.
- [14] Ortin J. and Planes. *Actametallurgica* 36, 1873-1889 (1988)
- [15] Wollants P., Roos J. R. and Delaey L. *Progress in Materials Science* 37, 227-288 (1993)
- [16] Otsuka K. and Wayman C.M. Ed. Cambridge University Press, 27-48 (1998)
- [17] Cingoliani E., Ahlers M. and Sade M. *Acta Metallurgica et Materialia* 43, 2451-2461 (1995)
- [18] Perkins J. and Sponholz R.O. *Metallurgical Transactions* 15A, 313-321 (1984)
- [19] Ríos-Jara D. and Guénin G. *Acta Metallurgica* 35, 109-119 (1987)
- [20] Sade M. and Hornbogen E. *Zeitschrift fur Metallkunde* 79, 678-683 (1988)
- [21] K. Ullakko, J.H. Huang, C. Kantner, R.C. O'Handley, V.V. Kokorin, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996).

- [22] X. Jin, M. Marioni, D. Bono, S.M. Allen, R.C. O’Handley and T.Y. Hsu: *J. Appl. Phys.* Vol. 91 (2002), p. 8222.
- [23] V.A. Chernenko: *Scr. Mater.* Vol. 40 (1999), p. 523.
- [24] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verhandlungen der DeutschenPhysikalischenGesellschaft* 5 (1903) 220.
- [25] M. Elfazani, M. DeMarco, S. Jha, G.M. Julina, J.w. Blue, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 2043.
- [26] F. A. Hames, *J. Appl. Phys.* 31 (1960) 370S.
- [27] J. Soltys, *Acta Phys. Polonica A* 46 (1974) 383.
- [28] H. Hosoda, T. Sugimoto, K. Ohkubo, S. Miura, T. Mori, S. Miyazaki: *Int. J. Appl. Elect. Mech.* Vol. 12 (2000), p. 9.
- [29] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 174413.
- [30] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 14412.
- [31] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, *Mater Sci. Eng.* A438-440 (2006) 911.
- [32] A.N. Vasil’ev, A.D. Bozhko, V.V. Khovailo, I.E. Dikshtein, S.G. Shavrov, V.D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, J. Tani: *Phys. Rev. B* Vol.59 (1999), p. 1113.
- [33] 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.
- [34] A. Planes, Ll. Mañosa, M. Acet: *J. Phys. Condens. Matter.* Vol. 21 (2009), p. 233201.
- [35] Z.H. Liu, H. Liu, X.X. Zhang, X.K. Zhang, J.Q. Xiao, Z.Y. Zhu, X.F. Day, G.D. Liu, J.L. Chen, G.H. Gu: *Appl. Phys. Lett.* Vol. 86 (2005) ,p. 182507.
- [36] Sanchez-Alarcos V, Recarte V, Perez-Landazabal JI, Gomez-Polo C, Rodriguez-Velamazán JA. *Acta Mater* 2012; 60:459.
- [37] Ito W, Nagasako M, Umetsu RY, Kainuma R, Kanomata T, IshidaK. *ApplPhysLett* 2008; 93:323503.
- [38] Kustov S, Corró ML, Pons J, Cesari E. *ApplPhysLett* 2009; 94:191901.
- [39] J. Enkovaara, O. Heczko, A. Ayuela and R.M. Nieminen: *Phys. Rev. B* Vol.67 (2003), p. 212405.
- [40] K. Tsuchiya, D. Ohtoyo, M. Umemoto, H. Ohtsuka: *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* Vol. 25 (2000), p. 521.
- [41] M. Pasquale, C. Sasso, S. Besseghini, F. Passaretti, E. Villa, A. Sciacca: *Scripta Mater.* Vol. 44 (2001), p. 2681.

- [42] S. Besseghini, M. Pasquale, F. Passaretti, A. Sciacca, E. Villa: *Mater. Trans. JIM* Vol. 44 (2002), p. 856.
- [43] W.A. Johnson, R.F. Mehl, *Trans. Am. Inst. Min. Engrs.* 135 (1939) 416.
- [44] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 1103.
- [45] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 8 (1940) 212.
- [46] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 177.
- [47] C.Seguí, E.Cesari, J.Font, J.Muntasell, V.A.Chernenko. *ScriptaMaterialia* 53 (2005) 315-318.
- [48] C.E.Dahmani, M.C.Cadeville and, V.Pierron-Bohnes. *Acta Metall.*33 (1985) 369.
- [49] R.Kobazki and W.Pfeiler. *Acta Mater.*44 (1996) 1573.
- [50] V.Recarte, J.I.Perez-Landazabal, V.Sanchez-Alarcos, J.A.Rodriguez-Velamazán. *Acta Mater* (2012), doi:10.1016.
- [51] R.W.Overholser, M. Wuttig, D.A. Neumann. *Scripta Mater* 1999; 40:1095.
- [52] V.V. Khovailo, T.Takagi, A.N. Vasil`ev, H. Miki, M. Matsumoto, R.Kainuma. *Phys Stat Sol* 2001(a).183 R1.
- [53] O. Soderberg, M. Friman, A. Sozinov, N. Lanska, Y. Ge, M. Hamalainen et al.*ZMetallkd* 2004;95:724.
- [54] T.Roisnel, J.Rodriguez-Carvajal. *Mater SciForum* 2001;378:118
- [55] W.Ito, Y.Imano, R.Kainuma, Y. Sutou, K. Oikawa, K.Ishida.*Metall Mater Trans A* 2007;38A:759.