



## PROYECTO FIN DE CARRERA

# “INFLUENCIA DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS EN LAS PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES DE LA ALEACIÓN METAMAGNÉTICA CON MEMORIA DE FORMA $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ ”

## Departamento de Física

Escuela Técnica Superior de Ingenieros  
Industriales y de Telecomunicación

Alumno: Iñigo Lucia Maldonado

Tutor: Vicente Sánchez-Alarcos Gómez

*Pamplona, 23 de Abril de 2012*

# Índice

<b>1. Introducción.....</b>	<b>4</b>
<b>1.1. Historia de las aleaciones con memoria de forma _____</b>	<b>4</b>
<b>1.2. Introducción a las aleaciones con memoria de forma _____</b>	<b>5</b>
1.2.1. Aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas	
<b>1.3. La transformación martensítica _____</b>	<b>7</b>
1.3.1. Enfoque microscópico	
1.3.2. Enfoque macroscópico	
<b>1.4. Propiedades de las aleaciones con memoria de forma _____</b>	<b>13</b>
1.4.1. Efecto memoria de forma	
1.4.2. Superelasticidad	
1.4.3. Deformación inducida por campo magnético (MFIS)	
<b>1.5. Aleaciones Ni<sub>50</sub> Mn<sub>50-x</sub> Sn<sub>x</sub> _____</b>	<b>19</b>
1.5.1. Descripción general	
1.5.2. Aleaciones metamagnéticas	
1.5.3. Fases de alta temperatura	
1.5.4. Influencia de la composición	
<b>1.6. Objetivos _____</b>	<b>22</b>
<b>2. Técnicas experimentales.....</b>	<b>24</b>
<b>2.1. Dispositivo de elaboración: Horno de arco _____</b>	<b>24</b>
<b>2.2. Tratamientos térmicos _____</b>	<b>25</b>
2.2.1. Horno vertical	
<b>2.3. Preparación de muestras .Metalurgia _____</b>	<b>27</b>
2.3.1. Encapsulado para microanálisis y estudio de la microdureza	
2.3.2. Microlijado para el estudio óptico	
<b>2.4. Sistemas y equipos de análisis y caracterización _____</b>	<b>30</b>
2.4.1. Microscopio electrónico de barrido JSM-5610LV	
2.4.2. Microscopio óptico Olympus BX51M y dispositivos CI94 y LNP	

- 2.4.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)
  - 2.4.3.1. Con sistema de refrigeración RCS
  - 2.4.3.2. Con sistema de refrigeración FACS
- 2.4.4. Análisis térmico diferencial (DTA)
- 2.4.5. Magnetómetro SQUID
- 2.4.6. Microdurómetro Mitutoyo

<b>3. Elaboración y Optimización de la microestructura.....</b>	<b>40</b>
3.1. Elaboración _____	40
3.2. Optimización de la microestructura _____	42
3.3. Análisis óptico de la transformación martensítica _____	60
<b>4. Resultados experimentales de la aleación .....</b>	<b>62</b>
4.1. Introducción _____	62
4.2. Estudio calorimétrico _____	62
4.3. Estudio magnético _____	78
4.4. Comparativa con los sistemas Ni-Mn-Ga y Ni-Mn-In _____	85
4.5. Estudio mecánico _____	86
4.6. Conclusiones _____	88
<b>5. Bibliografía .....</b>	<b>89</b>

# 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 necesario una introducción a este contexto para facilitar una buena comprensión del estudio.

## 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.

Los primeros pasos del descubrimiento del efecto memoria de forma se dan en torno a la década entre los años 1930 y 1940 según Miyazaki y Otsuka [1], cuando A.Ölander descubrió en una aleación compuesta por oro y cadmio el efecto superelástico en el año 1932 [2], y unos años más tarde Greninger y Mooradian se dieron cuenta de la aparición y desaparición de la fase martensita en función de si ascendía o descendía la temperatura en una aleación compuesta por cobre y zinc [3]. Ya en la década siguiente, tanto a comienzos de esta como a finales de la misma, los fundamentos del efecto memoria de forma en función del comportamiento termoelástico de la martensita fueron explicados muy extensamente tanto por Chang y Read [4], como por Kurdjumov y Khandros [5].

A pesar de estos descubrimientos comentados anteriormente, el de más importancia se realizó poco después (en torno al año 1962), cuando Buehler y sus colaboradores desarrollaron en el Naval Ordnance Laboratory (conocido ahora como Naval Surface Warfare Center) una aleación compuesta de Níquel y Titanio (Ni-Ti) que poseía un efecto memoria de forma de una mayor magnitud que el descubierto en la aleación de oro y cadmio [7]. A este nuevo material le llamaron Nitinol, que son las siglas de Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory.

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 tanto en el descubrimiento de nuevas aleaciones metálicas con efecto memoria de forma como en el estudio de sus propiedades, pero aun así el Nitinol sigue siendo la aleación más extendida y comercial a causa de su capacidad de recuperar grandes deformaciones, su resistencia a la corrosión y otras propiedades más complejas.



*Figura 1.1: Buehler haciendo una demostración con el Nitinol en el Naval Ordnance Laboratory.*

## **1.2. Introducción a las aleaciones con memoria de forma**

Una vez conocido el origen, se debe definir y explicar el concepto de aleaciones con memoria de forma, también llamadas “aleaciones inteligentes”. Este concepto se enmarca dentro de los denominados “materiales inteligentes”, término usado para aquellos materiales que son capaces de responder a cambios externos mediante variaciones reversibles y controladas de alguna de sus propiedades físicas. Este grupo abarca muchos tipos de materiales como pueden ser los materiales magnetostrictivos, los materiales piezoeléctricos, los fluidos reológicos, los polímeros con memoria de forma, las cerámicas con memoria de forma, o como se cita al principio y los más importantes en este caso, las aleaciones con memoria de forma.

Este tipo de materiales se ha utilizado ya en numerosas aplicaciones de diversos campos como la medicina o la ingeniería, debido a que se ha desarrollado su uso como sensores, actuadores o controladores, ya que responden con gran sensibilidad ante variaciones externas, ya sean de tensiones mecánicas, de variaciones de temperatura, de campos eléctricos o de campos magnéticos. Algunos de estos “materiales inteligentes” tienen la capacidad de responder de una forma muy sensible a más de un tipo de variación del entorno, por lo que esto los convierte en materiales muy atractivos de cara a desarrollar materiales multifuncionales que sean capaces de sustituir a estructuras industriales y tecnológicas mucho más complejas.

Un tipo de estos materiales inteligentes capaz de responder a diversos estímulos externos son los que se van a desarrollar más adelante. Como se ha dicho al comienzo de este apartado, se trata de las aleaciones con memoria de forma o SMA (Shape Memory Alloys), que poseen la cualidad de variar de forma reversible y controlada su forma macroscópica al realizar variaciones de temperatura, aplicándole tensión mecánica, y en el caso de algunas aleaciones bajo campos magnéticos también.

El proceso en el que reside el origen del cambio de forma en las aleaciones con memoria de forma es la transformación martensítica termo-elástica. Esta es un tipo de transformación reversible que se produce entre dos fases sólidas y mediante la cual se dan origen a diversas propiedades. Estas propiedades no son propiedades mejoradas respecto a los materiales convencionales, sino que son nuevas propiedades que hacen que el proceso de diseño con materiales haya de ser modificado. La comprensión de estas nuevas propiedades y la estandarización de todos los parámetros que las caracterizan hará que estos materiales adquieran una importancia industrial que aun no tienen. Estas propiedades son tales como la pseudoelasticidad, la superelasticidad o la propia memoria de forma, todas ellas fundamentadas en el movimiento de los dominios cristalinos o variantes formados en la transformación martensítica [4-6], y que más adelante se explicaran con mayor extensión.

### **1.1.1. Aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas**

El descubrimiento de las aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas tienen su origen a finales del siglo pasado, concretamente en el año 1996, cuando Ullakko et.al. demostró las nuevas particularidades que este tipo de aleaciones presentaban mediante un monocristal compuesto de Níquel Manganeso y Galio [8].

Anteriormente se ha comentado que las aleaciones con memoria de forma son capaces de responder simultáneamente ante diversos estímulos, como una variación de temperatura o la aplicación de una tensión mecánica. Desde 1996 se ha descubierto que también es posible llegar a una gran deformación macroscópica cuando la martensita es ferromagnética, es decir, cuando posee un momento magnético propio y al aplicarle un campo magnético externo es capaz de magnetizarse fuertemente. Esto es debido a que, en el caso en el que la martensita sea ferromagnética, la aplicación de un campo magnético sobre ella puede inducir una redistribución de dominios cristalinos (efecto magnetostrictivo), dando lugar al fenómeno conocido como “deformación inducida por campo magnético (MFIS)”.

Es relevante mencionar que este tipo de aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas (Ferromagnetic Shape Memory Alloys -FSMA-) brinda la oportunidad de realizar controladores o actuadores magnéticos con la capacidad de trabajar a altas frecuencias y sin que exista variación de temperatura del contorno. Además presenta aspectos muy positivos ya que una de las ventajas de la transformación martensítica inducida mediante campo magnético es su rapidez respecto a otras formas como la producida por variación de temperatura.

Otro punto interesante de las FSMA es que las fases de alta y baja temperatura presentan características magnéticas diferentes, por lo que, si la transición magnética coincide con la transformación martensítica en el mismo rango de temperaturas, se obtendría a esta temperatura un gran variación de entropía magnética. Esto conllevaría la posible aparición de un efecto magnetocalórico, es decir, la variación de temperatura al aplicar un campo magnético, por lo que también existiría la posibilidad de buscar aplicaciones como componentes de sistemas refrigeradores para este tipo de aleaciones.

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. Recientemente se han visto nuevas aleaciones que parecían presentar comportamientos similares, pero que todavía no han sido objeto de estudio, por lo que este es uno de los factores que se pretende estudiar en este proyecto en el caso de una nueva aleación ternaria basada en Ni-Mn-Sn.

En las FSMA más estudiadas hasta el momento se han conseguido grandes deformaciones inducidas por campo (de un orden del 10%), pero su gran fragilidad y sus bajas temperaturas de transformación martensítica y de Curie hacen que sea necesario optimizar mucho más sus propiedades o desarrollar nuevas FSMA con mejores propiedades para que sus aplicaciones prácticas sean viables en un futuro.

Hoy en día ya se han descubierto un gran número de aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas por la motivación de la búsqueda de nuevas FSMA y de los numerosos

estudios sobre este tema. Los principales grupos de aleaciones que presentan MFIS son las basadas en el hierro (Fe-Pt, Fe-Pd) [12-13] y las aleaciones tipo Heusler (Ni-Mn-Ga, Co-Ni-Ga, Co-Ni-Al, Ni-Fe-Ga...) [8-11].

También se ha demostrado recientemente que para estos sistemas, la adición de otro elemento para formar una aleación cuaternaria puede optimizar las propiedades mecánicas del material, y puede aumentar la temperatura de Curie [14-19].

Tras ver toda la evolución y conociendo esta información sobre las ya existentes FSMA, se pretende realizar en este proyecto la elaboración y el estudio de factores como el grado y el tipo de orden atómico que afectan a la transformación martensítica en la aleación ternaria Ni-Mn-Sn, que presenta el efecto MFIS, para contribuir al desarrollo de este tipo de aleaciones.

### **1.3. La transformación martensítica**

#### **1.3.1 Enfoque microscópico**

Como se ha comentado anteriormente, la transformación martensítica es una transformación que se produce entre dos fases sólidas. Las transformaciones de estado de los sólidos pueden ser de dos tipos: de difusión y displacivas [20].

Las transformaciones por difusión son aquellas en las que sólo se puede formar una nueva fase sólida moviendo átomos aleatoriamente a distancias relativamente grandes. Se necesita una gran difusión debido a que la nueva fase es de diferente composición química que la primera, y dado que los átomos se desplazan, la evolución de este tipo de transformación depende del tiempo y de la temperatura.

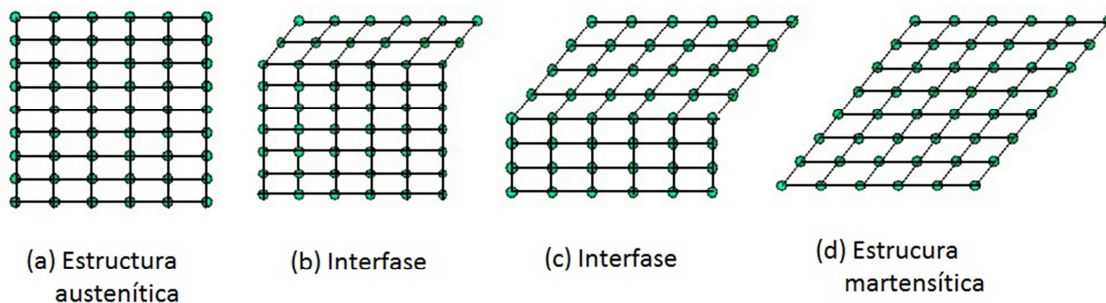
En el otro caso, las transformaciones displacivas (sin difusión) no necesitan grandes movimientos y los átomos se reordenan para formar una nueva estructura más estable pero sin cambiar la naturaleza química de la primera fase. Como no es necesario el desplazamiento de átomos, las transformaciones displacivas generalmente son independientes del tiempo y el cambio de fase es muy rápido, limitado solamente por la velocidad del sonido en el material. Otra característica de estas transformaciones es que dan la posibilidad de que ocurra a muy bajas temperaturas, donde es imposible cualquier proceso de difusión [21]. Además, estas transformaciones se suelen llamar transformaciones atómicas, dado que la cantidad de nueva fase creada usualmente depende sólo de la temperatura [4] y no de la cantidad de tiempo a esa temperatura.

La transformación martensítica es de este segundo tipo, displaciva, sin difusión atómica, independiente del tiempo y que mantiene una relación de orientación cristalográfica entre las dos fases. Dicha transformación está acompañada por una deformación de red controlada por un mecanismo de cizalla de planos atómicos entre las dos fases, que poseen una estructura cristalográfica diferente [20-28]. Como la transformación tiene carácter displacivo, los desplazamientos atómicos son coordinados y son muy pequeños, menores que las distancias interatómicas [23], lo que significa que, como se ha dicho, la posición relativa de los átomos se

mantiene igual tras la transformación y ambas fases mantendrán la misma composición y el mismo orden atómico.

Además cabe decir que las transformaciones martensíticas son de primer orden, ya que se absorbe o se libera calor en su proceso a causa de un cambio de entalpía, existe una histéresis asociada a esta transformación y hay un rango de temperatura en el que coexisten las dos fases [25]. Esta transformación, como se ha comentado, se produce entre dos fases sólidas, una fase de alta temperatura denominada austenita y otra fase de baja temperatura denominada martensita. Estos términos de martensita y austenita originalmente se referían sólo a fases de aceros, pero hoy en día se han extendido los términos refiriéndose no sólo al material sino al tipo de transformación. En este cambio de fase, como los desplazamientos atómicos son menores que la distancia interatómica, las interfases entre austenita y martensita son coherentes y están compuestas por los denominados “planos invariantes” o “planos de hábito”, que son planos que permanecen siempre fijos [28].

La transformación de fase austenítica a fase martensítica, desde la perspectiva cristalográfica, puede explicarse como la unión de la deformación de la red cristalina y de la cizalladura invariante de la red. La deformación de la red cristalina también se produce mediante un proceso de cizalladura de determinados planos, pero en el caso de la cizalladura invariante de la red esta no produce deformación alguna como su propio nombre lo indica. Aunque desde un enfoque cristalográfico sea muy complejo, se puede aproximar una explicación en dos dimensiones:



**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 (b) y (c).

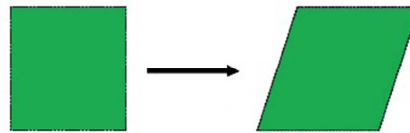
La deformación de la red cristalina, consiste en todos los movimientos atómicos necesarios para producir la nueva estructura a partir de la antigua [29]. En la anterior imagen se esquematiza el paso de una estructura totalmente austenítica (a), a una estructura totalmente martensítica (d), siendo la secuencia intermedia de pequeños movimientos coordinados de cada capa de átomos representada en (b) y (c). Cabe comentar que, como consecuencia de estas deformaciones, pueden aparecer energías elásticas y superficiales que afecten a la transformación martensítica. Es necesario decir a su vez, que a medida que la interfase



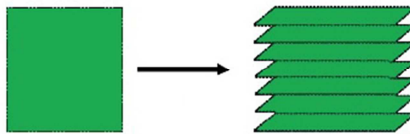
avanza, cada capa de átomos es desplazada tan solo una pequeña distancia, pero el resultado final de esos pequeños movimientos coordinados es la nueva estructura martensítica.

El segundo proceso de la transformación martensítica nombrado anteriormente, la cizalladura invariante de la red, es un paso de acomodación: la estructura martensítica producida por el paso anterior es de diferente forma, y frecuentemente volumen, que la austenita, por lo que es necesario realizar esta acomodación o alteración de la nueva estructura y de paso reducir las energías elásticas y superficiales que se producen por las deformaciones.

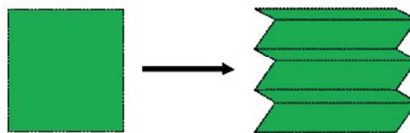
Este proceso de acomodación puede realizarse de formas diferentes. Básicamente, los dos mecanismos generales por los cuales esto puede suceder son por deslizamiento o por maclado [30-31]. En la siguiente imagen puede observarse una representación gráfica del cambio de forma debido a la transformación martensítica, seguido de ambos procesos de acomodación.



(a) Cambio de forma debido a la transformación martensítica



(b) Acomodación de la deformación por deslizamiento

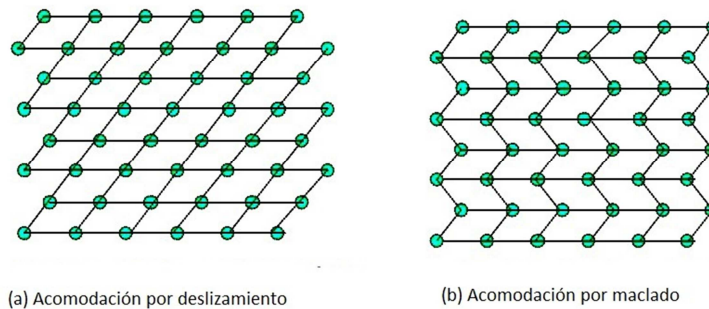


(c) Acomodación de la deformación por maclado

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

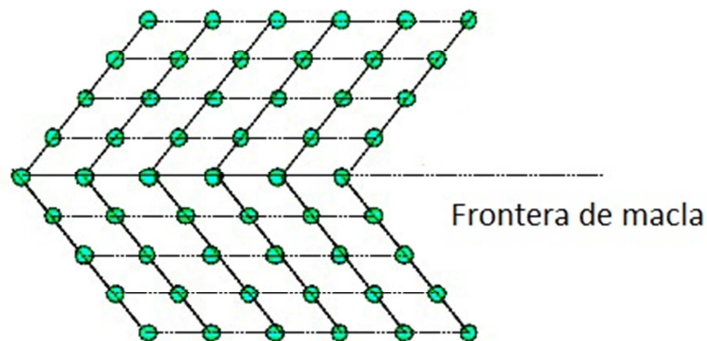
En ambos casos, cada celda individual, o paralelogramo, tiene la nueva estructura martensítica pero la forma en conjunto es la de la austenita original. Por un lado, el deslizamiento es un proceso permanente. El maclado es incapaz de acomodar cambios de volumen, pero puede acomodar cambios de formas en un modo reversible.

Para que la memoria de forma ocurra de un modo significativo, es bastante importante que la acomodación sea completamente reversible, en otras palabras, el maclado debe ser el proceso de acomodación predominante.



**Figura I.IV:** Los dos mecanismos de acomodación. En el de deslizamiento (izquierda), la microestructura es dañada irreversiblemente. En el caso del maclado (derecha) la acomodación es reversible, pero no se pueden alcanzar cambios de volumen sustanciales.

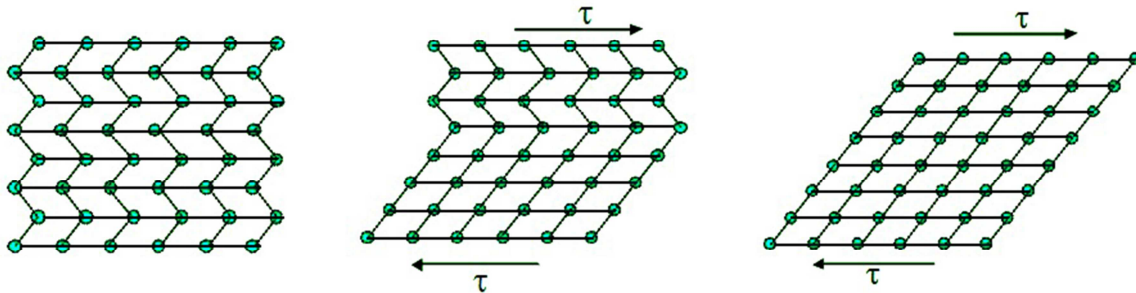
El proceso de maclado para la acomodación juega un importante papel en el efecto memoria de forma [31-32]. Como puede verse en la figura I.IV, la frontera del maclado es un plano especular: cuando nos situamos en la frontera, la visión en una dirección es especular con respecto a la otra. Los átomos 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, por ello, la relativa estabilidad de la fase martensítica no se ve fuertemente afectada por el número o la localización de esas fronteras.



**Figura I.V:** Vista esquemática de una frontera de maclado. Un átomo situado en la frontera es especular a derecha e izquierda. Los átomos de la frontera están enlazados muy similarmente a aquellos que no lo están, teniendo el mismo número de átomos vecinos. Esto hace que las fronteras de maclado tengan una energía de interfase muy baja y sean muy móviles.

Volviendo a la figura I.III y comparando las esquinas de las estructuras de la figura (a) y (b), puede verse que la acomodación por deslizamiento requiere que los enlaces atómicos se rompan, mientras que en la de maclado permanecen intactos. Si se aplica un esfuerzo externo a la estructura (b) 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. En la figura 1.5 se muestra un ejemplo. El resultado de mover una frontera de maclado,

es convertir una orientación o variante en otra. Esta variante será elegida como la más favorablemente orientada a la tensión aplicada, y en el caso ideal se obtendrá una única variante si el esfuerzo externo aplicado es suficientemente grande.



**Figura I.VI:** 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.

El origen de la estructura cristalográfica conseguida en la transformación martensítica de las SMA ha sido muy estudiada desde la perspectiva del comportamiento dinámico de la red cristalina [33]. Si la variación entre las redes cristalinas de las fases austenítica y martensítica son mínimas y la acomodación de la nueva fase no produce deformaciones irreversibles, se puede considerar la transformación martensítica como totalmente reversible. Como se ha comentado en la anterior página, la acomodación por maclado es la idónea para que el proceso sea reversible, y esta puede facilitar la acomodación de las deformaciones propias de la transformación martensítica si los módulos elásticos de las fases son pequeños y su límite elástico es elevado.

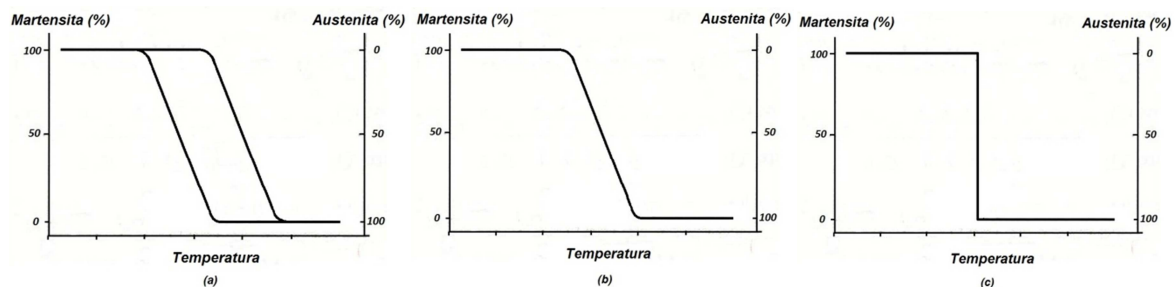
Por tanto, si tenemos estas condiciones, la estructura de la fase austenítica puede ser recuperada tras pasar a la fase martensítica mediante la transformación inversa. A esta forma de transformación se le denomina transformación martensítica termoelástica, y es la que se da en las SMA [22]. El significado del término termoelástico es que existe un equilibrio para cualquier esfuerzo aplicado en el rango de temperaturas en las que se da la transformación, y este equilibrio termoelástico viene dado por un balance local de las fuerzas que actúan sobre las interfases que separan las fases de alta temperatura y baja temperatura.

En la transformación martensítica directa, es decir, en el paso de la fase austenítica a la fase martensítica, este equilibrio se produce entre la diferencia 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, 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.

Si dicha transformación se produjera en condiciones de equilibrio termoelástico total, la transformación martensítica sería ideal, y por tanto, la histéresis tendería a cero. No obstante, 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.

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. A continuación se muestra la figura I.VII, donde se representa la transformación martensítica con el porcentaje de fase transformada en función de la temperatura;



**Figura I.VII:** Transformación martensítica en tres supuestos: con términos elástico y disipativo (a), con energía elástica pero sin término disipativo (b), y sin términos elástico ni disipativo (c).

### **1.3.2 Enfoque macroscópico**

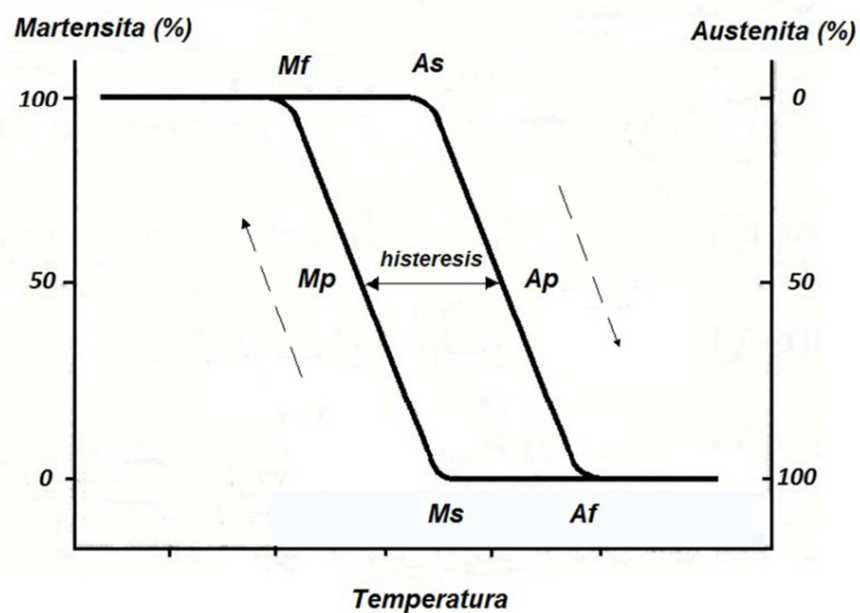
Si se fija el estudio de la transformación martensítica desde una perspectiva macroscópica se llega a que prácticamente todas las propiedades físicas de la austenita y martensita son diferentes, y por ello a medida que atravesamos el punto de transformación mediante una variación de las temperaturas, aparecen una gran variedad de cambios en las propiedades significativas.

Para empezar es necesario definir una serie de puntos importantes en la transformación martensítica. Para obtener una idea más nítida de la situación de estos puntos, se representarán en la figura VIII. La transformación directa, es decir, el paso de la fase austenítica a la fase martensítica, es producido al disminuir la temperatura. Este proceso de transformación comienza a la temperatura  $M_s$  (Martensite start), y sigue hasta que toda la fase austenítica se ha transformado a fase martensítica, proceso que finaliza a la temperatura  $M_f$  (Martensite finish). En el sentido contrario, aumentando la temperatura, se produce la transformación inversa. Esta comienza en la temperatura  $A_s$  (Austenite start), y continua hasta que toda la fase martensítica se ha transformado a fase austenítica, finalizando a la temperatura  $A_f$  (Austenite finish).

No existe, pues, una determinada temperatura, sino un rango de temperaturas en el que se produce la transformación, denominadas Temperaturas características o Temperaturas de Transformación, fundamentales en la caracterización de estas aleaciones [7]. Para simplificar estos datos, se suele tomar la denominada temperatura del pico de transformación. Se define

pico de austenita ( $A_p$ ) y de martensita ( $M_p$ ) como aquella temperatura donde el 50% del material ya ha transformado.

De la figura I.VIII, también se hace evidente que los procesos de transformación de austenita a martensita y viceversa, siguen diferentes caminos como consecuencia de la histéresis de la transformación, que se suele caracterizar por el ancho de histéresis o diferencia entre el pico de martensita y el pico de austenita. Debido a este motivo se cumplirá que  $A_s > M_f$  y que  $A_f > M_s$ . La magnitud de la histéresis depende de la aleación, pero normalmente son típicos los rangos de valores entre 20-40°C para materiales con memoria de forma.



**Figura I.VIII;** Representación de los puntos fundamentales en la transformación martensítica con la fracción de fase transformada en función de la temperatura en un proceso de transformación martensítica real.

#### **1.4. Propiedades de las aleaciones con memoria de forma**

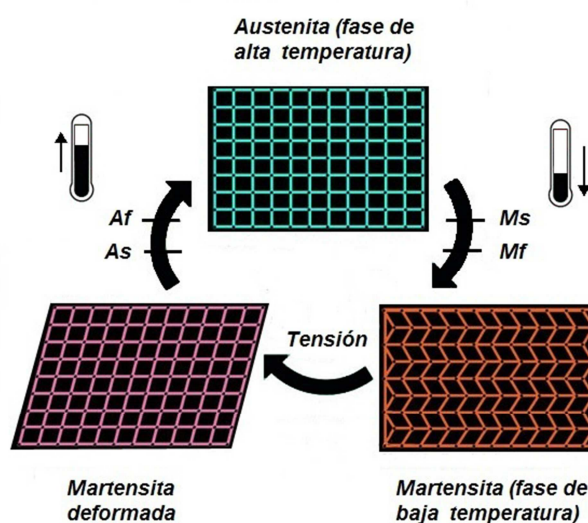
Las SMA poseen propiedades que los diferencian del resto de materiales. Estas propiedades no son propiedades mejoradas respecto a los materiales convencionales, sino que son nuevas propiedades que hacen que todo el proceso de diseño con materiales haya de ser modificado.

En esta introducción del proyecto se comentarán brevemente las principales propiedades que presenta este nuevo grupo de materiales gracias a las singulares características de la transformación martensítica termoelástica anteriormente citadas. Estas propiedades de las SMA objeto de estudio se denominan termo-magneto-calóricas, y son numerosas. Entre las más importantes se pueden encontrar propiedades como el efecto memoria de forma, la superelasticidad o la deformación inducida por campo magnético (MFIS).

### 1.4.1. Efecto memoria de forma

En el estudio de las propiedades de las SMA se va a estudiar en primer lugar el efecto memoria de forma simple (SME). Cuando se le aplica una tensión a una aleación con memoria de forma que se encuentre en la fase de baja temperatura se produce una deformación de la estructura, ya sea por el crecimiento de variantes orientadas favorablemente respecto a esta tensión, debido a procesos de maclado, etc. Una vez producida esta deformación de la estructura atómica del material, si se le somete a este a un calentamiento que supere la temperatura  $A_f$ , se producirá la transformación martensítica inversa por lo que la estructura atómica recobrará la orientación de la fase austenítica con su correspondiente forma. Una vez que la forma se ha recuperado en  $A_f$ , no hay más cambios en la forma cuando el elemento es enfriado por debajo de  $M_f$  y la memoria de forma puede sólo ser reactivada deformando la martensita otra vez. Este fenómeno de recuperación de la forma estructural de un material deformado mediante el aumento de temperatura se denomina Efecto memoria de forma simple [25].

La dinámica de este proceso viene descrita de forma gráfica en la figura I.IX, donde se representa las consecuencias de la transformación martensítica directa a causa del descenso de la temperatura por debajo de  $M_f$ , en la cual no existe variación de forma, ya que se produce mediante un proceso de acomodación. Seguidamente se representa la deformación de la estructura atómica del material debido a una tensión externa (conocido también como efecto goma), que produce tanto deformación elástica de la martensita como una reorientación favorable de las variantes en el sentido del esfuerzo externo. Seguidamente se observa que cuando se deja de aplicar esta tensión existe una deformación residual que permanece constante en la estructura del material. Para cerrar el ciclo y completar así el efecto memoria de forma se representa el último paso, que corresponde a la transformación martensítica inversa debido al aumento de la temperatura por encima de  $A_f$ , con lo que desaparece la deformación del material y se recupera la estructura inicial. En este caso, el efecto memoria de forma ocurre sólo una vez, y por eso se suele llamar memoria de forma simple, en contraste con el doble efecto memoria de forma, que se describirá más tarde.



**Figura I. IX;** Representación gráfica del efecto memoria de forma mediante la variación de temperaturas y la aplicación de un esfuerzo externo.

Esta recuperación de la estructura atómica mediante el incremento de temperatura por encima de  $A_f$  también se da en algunas transformaciones martensíticas no termoelásticas, aunque en este caso el grado de recuperación de la forma es mucho menor, por lo que tiene menor relevancia desde un punto de vista práctico [25]. Sin embargo, en las SMA en las que tiene lugar el efecto memoria de forma con las transformaciones martensíticas termoelásticas, las deformaciones de recuperación son del orden del 7%, aunque algunas llegan al 10%.

Es necesario incluir en este apartado, pese a que no se estudia en el proyecto esta variante de la propiedad, que existe una forma más compleja del efecto memoria de forma. Esta se denomina efecto memoria de forma doble (TWSME) y se explica a continuación. Debido a que la formación de los núcleos de la fase de baja temperatura no es homogénea, la creación de sitios preferenciales de nucleación (variantes, dislocaciones, precipitados, etc) puede influir en la secuencia de aparición de la martensita. Estos pueden crearse mediante los denominados ciclos de educación o entrenamiento, que pueden ser realizados de varias maneras;

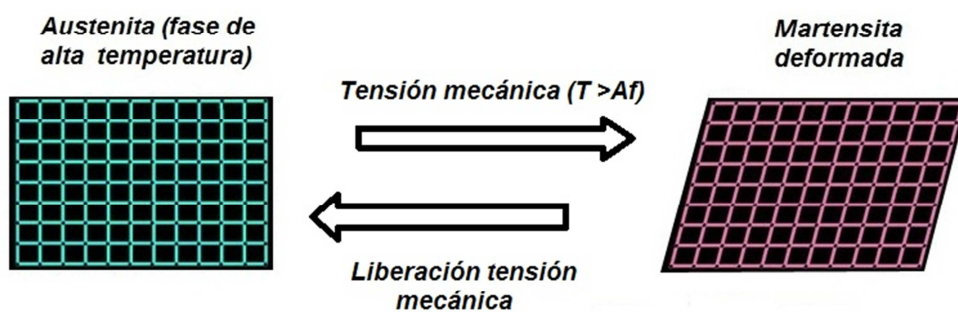
- Deformando por encima de los límites de deformación reversible en cualquiera de las dos fases.
- Realizando múltiples ciclos de enfriamiento, deformación y calentamiento como el que se ha explicado en la figura I.IX.
- Sometiendo al material a numerosas repeticiones de ciclos de carga en la fase austenita, enfriando hasta la fase martensita y volviendo a subir a fase de alta temperatura (esta vez sin carga)
- Creando precipitados en la muestra mediante la realización de tratamientos térmicos.

Por tanto, si se crean y anclan centros de nucleación es posible llegar a controlar el proceso de la transformación martensítica mediante variaciones cíclicas de temperatura y por tanto tener el control del camino de la transformación martensítica tanto en el aumento como en la disminución de temperatura.

#### **1.4.2. Superelasticidad**

Otra de las propiedades típicas de las aleaciones con memoria de forma es la superelasticidad, asociada a la inducción de la transformación martensítica en la fase de alta temperatura mediante la aplicación de un esfuerzo externo [34].

Que la transformación martensítica se pueda llevar a cabo fuera de su rango de temperaturas habitual es posible debido a que la fuerza externa contribuye a la fuerza responsable de la transformación. El aumento de la temperatura de transformación viene determinado por las tensiones inferiores al límite elástico, en las cuales es posible una transformación termoelástica reversible a temperaturas mayores que  $M_s$ . Por tanto, se puede afirmar que una aleación con memoria de forma exhibe superelasticidad cuando esta es deformada en un rango de temperaturas superior a  $A_f$ , y en el cual se forma martensita termoelástica bajo la aplicación de una determinada tensión mecánica. Cuando la tensión deja de aplicarse, la deformación desaparece espontáneamente y la aleación revierte a la fase original. En la figura I.X. se puede observar la representación gráfica de este fenómeno descrito anteriormente.

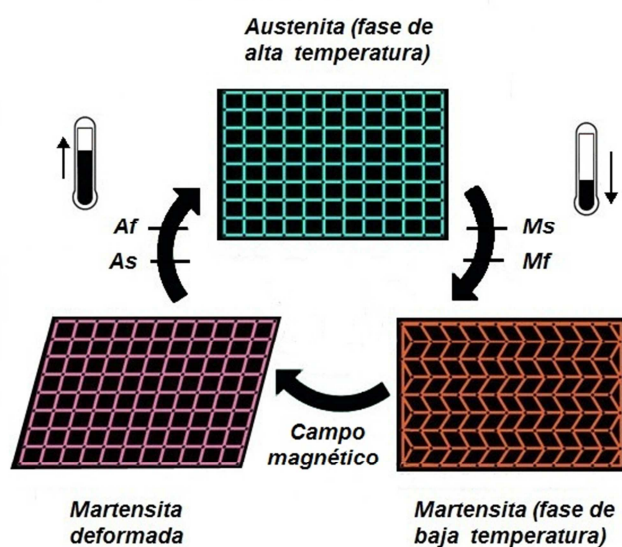


**Figura I.X.;** Representación gráfica de la propiedad superelástica de una SMA mediante la aplicación de una tensión mecánica en la fase de alta temperatura.

De esta manera la deformación producida es completamente recuperable, y además las deformaciones obtenidas y recuperables son mucho mayores que para los materiales convencionales. De hecho, pueden llegarse a obtener deformaciones recuperables de hasta 10% frente a valores cercanos al 1 % para aceros convencionales.

### 1.4.3. Deformación inducida por campo magnético (MFIS)

Además de las propiedades anteriormente nombradas, se va a prestar especial atención a la capacidad de deformación de la estructura atómica inducida por campo magnético, propiedad conocida como MFIS (Magnetic Field Induced Strain). Esta característica no se presenta en la totalidad de las aleaciones con memoria de forma, sino que solo es una propiedad de las SMA que son además ferromagnéticas (FSMA).



**Figura I.XI.;** Representación gráfica de la deformación estructural de la martensita a causa de la aplicación de un campo magnético (efecto MFIS) y englobado en el ciclo que representa a su vez el efecto memoria de forma.



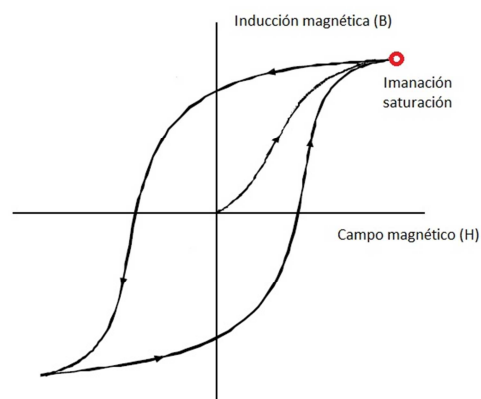
La existencia de esta propiedad en las FSMA está relacionada con el hecho de que la transformación martensítica hace que aparezca una estructura de dominios magnéticos ligada a la estructura de variantes. La aplicación de un campo magnético en la fase de baja temperatura puede provocar la redistribución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

Para conocer mejor este fenómeno, se debe conocer que parámetros tienen importancia sobre él. Para el caso de los materiales con memoria de forma ferromagnéticos que presentan MFIS, existen parámetros críticos como la tensión de demaclado o la anisotropía magnetocristalina muy importantes, pero en este proyecto se va a dar una especial importancia a la imanación de saturación.

Como se sabe, 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 porqué ser la misma, como se puede ver en la siguiente imagen. El aumento del momento magnético de una muestra ferromagnética bajo la acción de un campo magnético es debido a dos procesos diferentes;

- En campos externos débiles el volumen de los dominios orientados favorablemente con respecto a la inducción magnética externa crece a costa de los orientados desfavorablemente, primero de forma reversible y al continuar aumentando el campo de forma irreversible
- En campos externos intensos la imanación gira en la dirección de la inducción magnética externa.

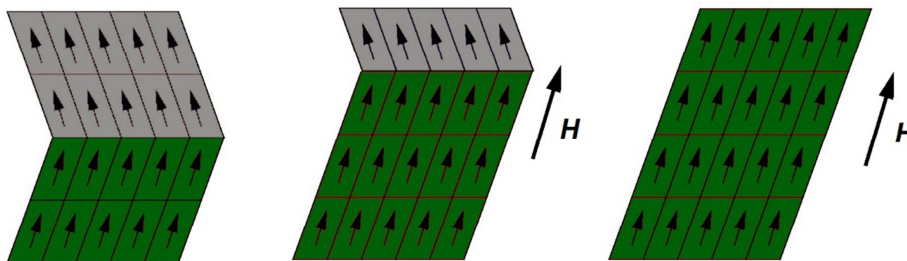
Dentro del ciclo de histéresis magnético, reproducido en el siguiente diagrama, se puede ver el punto de imanación de saturación marcado con un punto rojo, que es el punto en el que la aleación tiene un único dominio con su imanación apuntando en la dirección del campo aplicado como en la imagen de la derecha en la figura I.XIII.



**Figura I.XII.;** Diagrama de inducción magnética ( $B$ ) generada frente a campo magnético aplicado ( $H$ ), en donde se puede distinguir el punto donde la imanación está saturada, es decir, donde el material tiene un único dominio magnético con la misma dirección que  $H$ .

Como se ha dicho, 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. El parámetro de la imanación de saturación es muy importante en este aspecto ya que si aumenta su valor, también aumentara la tendencia de cambio anteriormente expuesta.

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 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. Si esto ocurre, el resultado puede verse representado en la figura I.XII, 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.



**Figura I.XIII.;** Representación de una reorientación de variantes de martensita termoelástica a causa de la aplicación de un campo magnético ( $H$ ), en el mismo sentido de este.

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. Además cabe diferenciar el efecto MFIS de la magnetostricción clásica, fenómeno en el que los dominios magnéticos giran en la dirección del campo magnético externo pero esto no conlleva que los dominios cristalinos cambien su orientación.

La deformación inducida por campo magnético (MFIS) obtenida en las FSMA ha sido muy estudiada en estos últimos años. En un principio se desconocía el nivel de deformación que se podía obtener mediante este efecto. Mediante la aplicación de campo magnético, se esperaba llegar a un nivel de deformación en martensitas ferromagnéticas similar al de las deformaciones asociadas al efecto memoria de forma [35], lo cual se pudo conseguir de forma experimental en el año 1996 [8]. Una vez se consiguió este resultado comenzó un gran trabajo de caracterización y optimización del efecto MFIS hasta este momento, ya que las altas magnitudes de deformación combinadas con la rápida respuesta al campo magnético en comparación con la respuesta térmica lo hacen muy interesante de cara a su aplicación práctica. Las máximas deformaciones obtenidas mediante este fenómeno han sido obtenidas experimentalmente en el sistema Ni-Mn-Ga, siendo mucho mayores que las conseguidas por magnetostricción.

## **1.5. Aleaciones $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$**

Todas estas propiedades se han estudiado para diversos sistemas como los formados por Ni-Mn-Ga o Ni-Mn-In, pero existen más aleaciones ternarias en las cuales se ha observado un comportamiento bastante similar, pero que aún no han sido estudiadas. En este proyecto se va a estudiar una aleación basada en el sistema Ni-Mn-Sn, por lo que a continuación se expone información sobre el contexto de esta aleación que puede ser relevante para el estudio.

### **1.5.1. Descripción general**

Dentro de las transformaciones de fase, en el mundo de la física del estado sólido, la transición martensítica es una de las más conocidas, y ha sido un tema objeto de estudio durante muchos años. Dentro del grupo de estos materiales, denominados comúnmente “inteligentes” debido a las propiedades que experimentan, se encuentran las aleaciones Heusler.

Las aleaciones Heusler llevan siendo estudiadas desde hace 40 años aproximadamente, con el comienzo de la caracterización de aleaciones como [36-39]. Este tipo de aleaciones son compuestos intermetálicos ternarios con la fórmula general  $AB_2C$ , aunque también se estudian las aleaciones derivadas de ellas con diferentes composiciones.

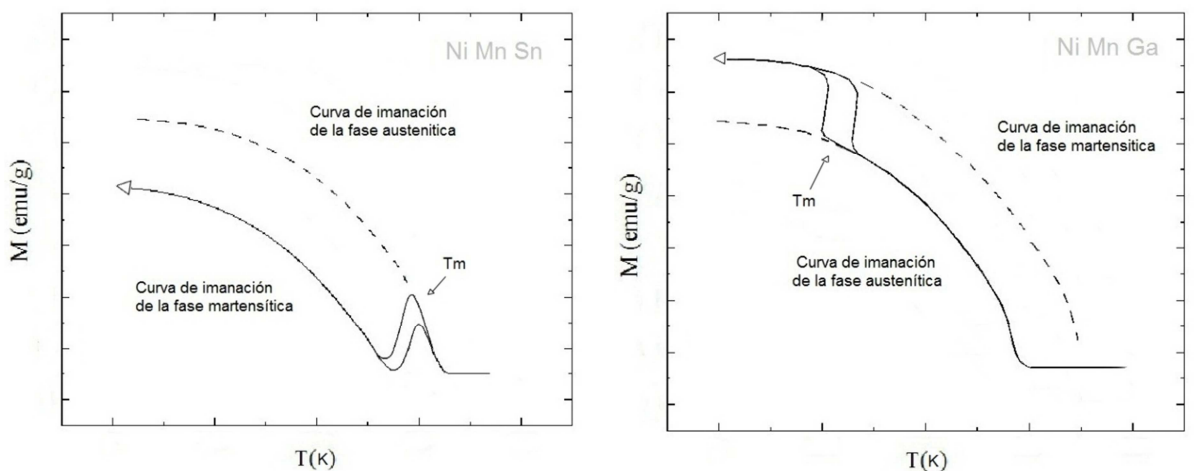
Recientemente ha nacido un gran interés en los materiales que exhiben ferromagnetismo dentro de los que sufren la transformación martensítica. La principal razón es que estos materiales que exhiben el efecto memoria de forma pueden ser controlados mediante la aplicación de campos magnéticos externos. Algunas aleaciones Heusler tienen la peculiaridad de que pueden presentar carácter ferromagnético a pesar de que ninguno de los elementos que están presentes en su composición sea ferromagnético por sí solo, como es el caso de aleaciones como Cu-Mn, Cu-Mn-Sn, etc. [36], lo que las convierte en materiales muy interesantes para su estudio.

### **1.5.2. Aleaciones metamagnéticas**

Entre las aleaciones ferromagnéticas, una familia interesante es la de las aleaciones Ni-Mn. En estos materiales, se sabe que el momento magnético se atribuye principalmente a los átomos de Mn. La familia de las aleaciones Heusler ternarias Ni-Mn-X muestra diferentes propiedades dependiendo del elemento X. Como se ha dicho antes, uno de los sistemas más estudiados de este tipo es el Ni-Mn-Ga, pero existen otras posibilidades como reemplazar el elemento X con In [40] o Sn [41].

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.XIV. 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.

Sin embargo, la aleación que se va a estudiar pertenece al sistema Ni-Mn-Sn, una aleación metamagnética. Estudios de las propiedades magnéticas y estructurales de los sistemas han sido interpretadas por algunos grupos de investigación [40-42]. Se ha demostrado que, en estos sistemas de aleaciones, los momentos magnéticos en la fase martensítica son menores que los momentos en la fase austenítica [40]. 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 parte izquierda de la figura I.XIV. Como consecuencia, se produce el efecto contrario al explicado en el párrafo anterior, y al someter a la aleación a un campo magnético externo puede disminuir la temperatura de la transformación martensítica.



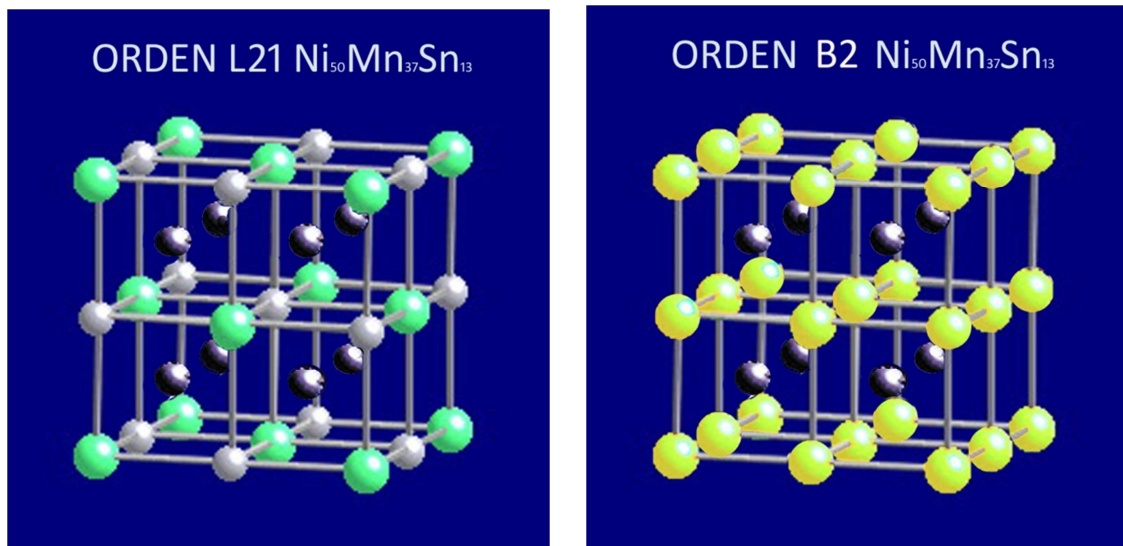
**Figura I.XIV.;** Representación de la transformación martensítica entre las curvas de imanación austenítica y martensítica en un sistema Ni-Mn-Sn (austenita ferromagnética-martensita paramagnética) y en un sistema Ni-Mn-Ga (austenita ferromagnética-martensita ferromagnética)

### 1.5.3. Fases de alta temperatura

En una región considerable alrededor de la composición estequiométrica Heusler, la estructura de  $Ni_2MnSn$  de la fase de alta temperatura posee una estructura cúbica  $L2_1$ , mientras que la fase de baja temperatura tiene una estructura ortorrómbica [43-46]. Además, en este tipo de aleaciones se ha establecido que solidifican en una fase intermedia ordenada B2.

Por tanto se sabe que cuando la aleación se encuentra a una temperatura relativamente baja, la estructura de la fase austenítica posee una forma de tipo  $L2_1$ , denominada de orden a segundos vecinos. En la imagen I.XV. se puede observar esta estructura, en la que los átomos de Manganeso están representados de color blanco y los átomos de Níquel de color negro. En esta imagen no se puede diferenciar, pero al haber un mayor porcentaje de Manganeso que de Estaño, en los correspondientes átomos representados de color verde, existiría una parte de Manganeso junto al resto de Estaño, ya que el estaño no podría estar separado a menos que la composición fuera

Sin embargo, cuando la aleación se encuentra a mayor temperatura y se temple congelando este tipo de estructura, esta posee una forma del tipo B2, denominada de orden a primeros vecinos. Al igual que en el anterior caso puede verse su representación en la imagen I.XV, con los átomos de Níquel representados de color negro en el centro de las celdas, y una mezcla aleatoria de los átomos de Manganeso y Estaño representados de color amarillo. Es entre estas dos estructuras donde se produce la variación de orden en alta temperatura.



*Figura I.XV; Representación de las estructuras L21 y B2 de la estructura austenítica (alta temperatura) en los sistemas*

#### **1.5.4. Influencia de la composición**

El sistema Ni-Mn-Sn no ha sido muy estudiado todavía en comparación con otros sistemas ternarios como el Ni-Mn-Ga o el Ni-Mn-In, pero se han hecho estudios mediante microscopía óptica y rayos X en los que se comprueba que la temperatura de la transformación martensítica depende fuertemente de la composición de Sn [41]. Además también se ha estudiado que la temperatura de la transformación martensítica, así como otras variables relacionadas con ella varían con la adición de un cuarto elemento como puede ser el Cobalto o el Hierro [47].

En estos estudios se puede observar como el incremento de un mayor porcentaje atómico de estaño en las aleaciones  $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$  disminuye la temperatura de transformación mientras que el incremento de un mayor porcentaje atómico de manganeso en lugar del estaño incrementa la temperatura de la transformación martensítica. Este efecto ocurre tanto para la temperatura de transformación martensítica como para otras variables como la temperatura de la transición magnética (en menor grado) o la imanación de saturación del material.

Estas han sido estudiadas sistemáticamente en función del número medio de electrones de valencia por átomo, mediante una fórmula que incluye el número de electrones de valencia de cada elemento y el porcentaje de cada uno de ellos en la aleación. A continuación se expone dicha fórmula para el sistema Ni-Mn-Sn, junto con la tabla I.I, en la cual se ven los valores calculados para distintos porcentajes de la composición de la aleación.

$$e/a = \frac{\dots}{\dots}$$

$x$	Ni	Mn	Sn	$e/a$
0.25	49.6	24.9	25.5	7.723
0.20	50.5	29.2	20.3	7.906
0.18	49.5	32.3	18.2	7.939
0.15	50.1	34.5	15.4	8.041
0.13	49.9	37.1	13.0	8.107
0.10	49.5	40.4	10.1	8.182
0.05	49.8	45.1	5.1	8.341

**Tabla I.I;** Tabla de datos del sistema  $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$  estudiado en 2005, en el que se establece la relación entre la variación de la composición y los electrones/átomo.

Es interesante la apreciación de que el ferromagnetismo en el estado martensítico es necesario para que se produzca un efecto de memoria de forma magnética, y este es encontrado en las aleaciones de este tipo con  $x=13$  y  $x=15$  [41]. Es por ello que en este estudio se va a trabajar con una aleación de composición  $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ , es decir, con  $x=13$ , la cual tiene un número de electrones de valencia por átomo próximo a 8.107 como se puede observar en la tabla I.I.

## **1.6. Objetivos**

### **1.6.1. Influencia del orden atómico**

El ordenamiento atómico perfecto tipo  $L2_1$ , se da únicamente en la composición estequiométrica de las aleaciones Heusler ya estudiadas. Al alejarse de la composición estequiométrica, el orden químico de estas aleaciones disminuye y puede dar lugar a cierto desorden atómico que puede alterar notablemente las propiedades estructurales y magnéticas de las aleaciones, y por tanto, la temperatura de la transformación martensítica.

Hasta ahora, en los sistemas  $Ni_2Mn-X$  con  $X=Ga, In$ , etc, que son los más estudiados de esta familia de aleaciones, se ha demostrado que la temperatura de la transformación martensítica y otros parámetros como la temperatura de Curie dependen fuertemente del orden atómico

[48,55]. El resultado de estos estudios se ha determinado mediante la realización de sucesivos tratamientos térmicos de templado desde distintas temperaturas, ya que se comprobó que el grado de orden atómico a segundos vecinos disminuye al aumentar la temperatura de templado. Por otro lado se determinó que dichos tratamientos de templado también pueden influir en la anchura de la región de transformación [56] pero que mantienen invariante la estructura martensítica [57].

El futuro de las FSMA se debe dirigir siempre hacia la aplicación práctica, y se deben realizar estudios de cada una con el objetivo de caracterizar la aleación, mejorar sus propiedades, y como objetivo último, llegar a poder realizar aleaciones comerciales con ellas. Para poder alcanzar este objetivo, el resultado óptimo es una aleación que, además de poseer las propiedades anteriormente explicadas de las FSMA, sea muy estable para evitar diferencias de comportamiento de unos casos a otros. Por tanto se pretende conseguir una aleación que se sepa de antemano como va a reaccionar independientemente de las condiciones externas, y así poderla convertir en comercial.

En este tipo de aleaciones Ni-Mn-X, así como en todas las SMA, el factor clave es la temperatura de la transformación martensítica, que define el efecto memoria de forma. Como se ha dicho, este factor en las aleaciones estudiadas hasta ahora depende fuertemente del grado de orden atómico del material, que cambia según sea la temperatura de templado que se le aplique. Uno de los objetivos de este proyecto es analizar la estabilidad de una aleación Ni-Mn-Sn frente a estos tratamientos térmicos para que se pueda definir la temperatura de la transformación martensítica independientemente de las variaciones de orden atómico provocadas por factores externos.

Por tanto, se va a llevar a cabo una caracterización de la transformación martensítica en función de diferentes temperaturas de tratamientos térmicos de templado, así como una caracterización estructural y magnética para definir parámetros influyentes como la imanación de saturación o la transición magnética entre los estados ferromagnético y paramagnético. Además se va a realizar un estudio de la influencia de los tratamientos térmicos de templado en la microdureza del material.

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

- Elaborar una muestra  $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ .
- Realizar la optimización estructural de la aleación en el caso en el que sea necesario.
- Determinar las propiedades de la transformación martensítica.
- Determinar la influencia de los tratamientos térmicos a alta temperatura (recocido y templado) en la transformación martensítica.
- Analizar las propiedades magnéticas y su evolución frente a los tratamientos térmicos de templado.
- Analizar la microdureza del material y su evolución frente a los tratamientos térmicos de templado.
- Determinar la estabilidad térmica de la aleación estudiada.

## **2. Técnicas experimentales**

La primera de las técnicas experimentales que se va a realizar es la formación de la aleación ternaria a partir de elementos puros. Una vez preparados y cortados en sus justas proporciones para la obtención de la composición porcentual buscada, se puede comenzar la realización de la muestra.

### **2.1.1. Dispositivo utilizado para la elaboración: Horno de arco Edmund Bühler MAM-1**

Para la formación de la aleación se ha utilizado el horno de arco del laboratorio tipo Edmund Bühler MAM-1, que 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 unos 3000K) y una gran precisión para trabajar.

Para obtener un buen resultado en este proceso se debe colocar en primer lugar el manganeso en la pletina para que quede debajo de los otros metales. Esto es debido a que su fusión es más lenta y más dificultosa, por lo que al fundirse los elementos que estén sobre el Manganeso, se quedarán “unidos” formando un solo bloque, facilitando así la formación de la muestra. El proceso a seguir para la utilización del horno de arco consta de varios pasos; Como se ha dicho al comienzo se introducen los metales en la pletina donde más tarde se realizará la fusión, y se cierra herméticamente dicha zona con una campana de cristal que nos permite seguir viendo el interior. A continuación 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 atmosfera 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 atmosfera 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. Una vez abierta se retiran los trozos de metales que han 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 quitar impurezas y así 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. Tratamientos térmicos**

En prácticamente la totalidad de los casos es necesario realizar tratamientos térmicos a las aleaciones formadas. En este caso también serán necesarios debido a que el proceso de enfriamiento de la pastilla en el horno de arco es direccional y no homogéneo. Conocida la importancia de tener una composición homogénea, y para evitar las variaciones de composición que producen una gran influencia en las propiedades y por tanto en el resultado de los análisis de las aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas, se realizan tratamientos térmicos de alta temperatura que consigan dicho objetivo.

Además, el objetivo primero de este proyecto, como el propio título lo indica, es el estudio de la influencia de los tratamientos térmicos en las propiedades microestructurales de la transformación martensítica en la aleación , por lo que los tratamientos térmicos a alta temperatura es una de las partes fundamentales del estudio que se va a llevar a cabo. Los tratamientos térmicos realizados son dos, el homogeneizado y el templado.

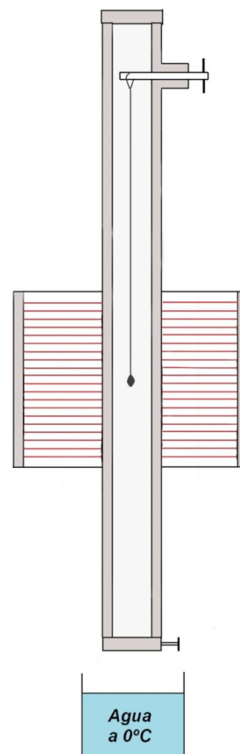
- **Homogeneizado:** El proceso de homogeneización se ha producido en la totalidad de las veces en el horno vertical de temple en atmosfera controlada existente en el laboratorio del departamento de física de la UPNA. Como este tratamiento térmico se ha usado únicamente para intentar darle homogeneidad a la pieza solo se ha empleado al comienzo. Este tratamiento se ha producido siempre en una temperatura de 1073K, siempre finalizado con un enfriamiento lento y progresivo hasta temperatura ambiente.
- **Templado:** Al igual que en el anterior caso, todos los tratamientos térmicos de templado se han llevado a cabo en el horno vertical de temple en atmosfera controlada. Este tratamiento también denominado “As Quenched” (AQ) ha sido el más importante: mediante él se han obtenido los fragmentos con tratamiento de templado desde la temperatura de 1073K hasta 573K (en intervalos de 100K) durante 0,5 horas, necesarios para analizar la progresión más tarde mediante las técnicas de caracterización. La diferencia principal con el homogeneizado reside en que en este caso la muestra es enfriada inmediatamente en agua líquida a 273,15K, conservando así a temperatura ambiente la estructura que poseía a la temperatura de templado.

### **2.2.1. Dispositivo utilizado para realizar los tratamientos térmicos: El horno vertical.**

Con el fin de realizar los tratamientos térmicos explicados anteriormente se dispone de un horno vertical de temple en atmosfera controlada construido artesanalmente por profesores del Departamento de Física. El horno vertical se usa tanto para homogeneizado como para templado.

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. El horno lo calentará un arrollado que mediante el paso de corriente eléctrica se calentará y proporcionará calor a la pieza, ya que estará pendida del hilo Kanthal justo en el centro del arrollado.



**Figura II.1:** Representación del interior del horno vertical de atmósfera controlada mediante un corte frontal para una mejor comprensión del funcionamiento del dispositivo.

El modo en que funciona esta máquina es muy simple. Se introduce la pastilla enrollada al hilo kanthal en el tubo de cuarzo y se sujeta dicho hilo con el pasador de la parte superior, quedando la pastilla a la altura del arrollado que calentará el horno. A continuación se tapa el tubo de cuarzo herméticamente con presillas tanto por arriba como por abajo y se hace un proceso de preparación para purgar la atmósfera interior y asegurarnos una buena zona de trabajo. Se hace el vacío en el interior del horno mediante una bomba, considerando un buen valor una presión de  $3 \times 10^{-3}$  mbar en presión absoluta, quitando así el aire y evitando la oxidación de la pastilla con el oxígeno a alta temperatura. Acto seguido se apaga la bomba de vacío y con una llave intermedia se introduce Argón a 1bar al horno para trabajar en una atmósfera inerte. Una vez preparadas las condiciones de trabajo se comienza con los tratamientos térmicos.

El dispositivo cuenta con 2 termopares para controlar la temperatura, que dan la medida por pantalla, y una tercera medida por pantalla, regulable manualmente para que se ordene la temperatura deseada. Estos termopares están integrados con el objetivo de hacer más seguro el dispositivo y que no existan problemas con la temperatura; el primer termopar se coloca a la par que la pastilla para conocer la temperatura real a la que está expuesta y el segundo esta de

forma fija en el arrollado para controlar que la inercia térmica no lo lleve muy por encima de la temperatura deseada si se produce un salto térmico muy grande ya que se podría estropear el horno en temperaturas muy elevadas. Por esto se debe calentar el horno primero hasta una temperatura inferior a la deseada y cuando se detenga la inercia térmica, se va regulándola progresivamente desde los mandos.

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 273,15k 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. 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, la preparación de muestras se ha limitado al corte de la pastilla metálica en discos mediante una sierra “Buehler isomet low speed saw” refrigerada con agua y con un filo de diamante de 1 mm de espesor, 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 los dispositivos de caracterización utilizados como el DSC o DTA.



**Figura II.II:** Imagen de la sierra “Buehler isomet low speed saw” refrigerada por agua utilizada en la preparación de las muestras.

### **2.3.1. Encapsulado para microanálisis y estudio de la microdureza del material**

Tanto para realizar un microanálisis con el microscopio electrónico de barrido en el servicio de apoyo a la investigación (S.A.I.), como para realizar los ensayos de microdureza, 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 necesitan dos productos; por una parte resina y por otra parte un endurecedor. En este caso los dos productos de los que se dispone son de la marca “Buehler epoxicure resin” y se tienen que combinar entre ellos para obtener el resultado esperado. Lo que se pretende obtener es una especie de cilindro de material duro y translucido que contenga en su interior las muestras de la aleación que vamos a llevar a analizar. Para que esto sea posible necesitaremos también 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 ambos 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 en absoluto reposo. Cuando se compruebe que la mezcla está completamente solidificada, se saca el cilindro translucido del recipiente ya preparado para su correspondiente proceso de análisis.



***Figura II.III: Imagen del encapsulamiento para realizar los ensayos de microdureza (izda.) y del encapsulamiento ya metalizado para realizar los microanálisis en el SAI (dcha.).***

### **2.3.2. Microlijado para el estudio óptico**

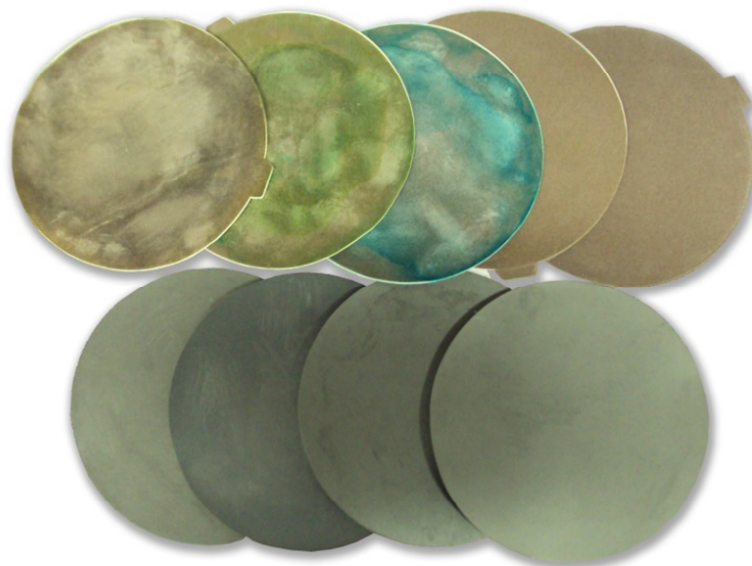
Para el seguimiento con el microscopio óptico se requerirá una preparación previa de las piezas que serán objeto de estudio. Estos preparativos consistirán en un estricto lijado para que la imagen que nos dé el microscopio sea lo más nítida posible dentro de una escala muy pequeña para ver con precisión las características estructurales y así realizar el estudio sobre la optimización de la estructura en este tipo de aleación. Así, tras cada 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.

Este 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; los diferentes granos se obtienen por cribado y el número de grano corresponde a la cantidad de cribas por unidad de superficie que se han realizado. Por ello, cuanto menor es el número de grano mayor será el número de lija.

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 último 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 spray 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  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$ , 0,25  $\mu\text{m}$  y 0,05  $\mu\text{m}$ . 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.IV:** Imagen de las diferentes 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 de investigación sobre la FSMA se han utilizado varias técnicas de análisis y dispositivos para poder caracterizar la aleación de forma microestructural, estructural, magnética y mecánica. 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. Se ha contado a su vez con el microdurómetro del laboratorio del Departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de Materiales para una mejor caracterización de la aleación ternaria.

### **2.4.1. Microscopio electrónico de barrido JSM-5610LV**

Este dispositivo, como su propio nombre lo indica, es un 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, esta 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, si se ataca con electrones se cargará negativamente. Para evitar este problema se realiza otro preparatorio antes de analizarlo (este ya realizado por los técnicos del SAI), que consiste en metalizar 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. Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra; puede haber por ejemplo, electrones rebotados elásticamente. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "Chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X.

El detector más habitual es el de electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido, aunque también existe otro tipo de imágenes denominadas “imágenes de retrodifundidos”. 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.



**Figura II.V:** Imagen del microscopio electrónico de barrido JSM-5610LV del Servicio de Apoyo a la Investigación utilizado para la caracterización microestructural de la aleación.

Este tipo de microscopio, supone una gran ventaja con respecto a los microscopios ópticos convencionales ya que tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También cabe mencionar que las imágenes que produce son de muy alta resolución, lo que significa que características espacialmente minúsculas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. Además de dichas imágenes, también es posible obtener un microanálisis porcentual de la composición de la aleación en diversas zonas de la pieza.

#### **2.4.2. Microscopio óptico Olympus BX51M y dispositivos CI94 y LNP**

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.

Este cuenta con un revolver que posee lentes de 50, 100, 200 y 500 aumentos y tiene varios mandos regulables para su utilización y para la manipulación de la muestra; uno regula en enfoque óptico del microscopio alejando o acercando las lentes a la muestra, subdividido en uno macrométrico que aproxima el enfoque y uno micrométrico que consigue el enfoque correcto. 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. Otro de los mandos maneja el diafragma, que regula la intensidad de luz con la que el microscopio ilumina la muestra, el cual es un factor que también influye mucho si se quiere obtener la mejor visión posible de la pieza. La última pareja de mandos es la que manipula 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:** Imagen del microscopio óptico, de la pletina Linkam THMS600 y los dispositivos CI94 y LNP utilizados para el estudio y la optimización de la microestructura del material.

El microscopio está conectado a un ordenador que hay a su lado por el cual se puede visualizar la misma imagen que la que se ve 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 el 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 activara el dispositivo CI94, que hace pasar una corriente por una resistencia y consigue calor mediante el efecto Joule, transmitiéndolo a la pletina. 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, consiguiendo así lo que se pretendía. 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)**

#### **2.4.3.1. Con sistema de refrigeración RCS (Refrigerated Cooling System)**

La principal herramienta utilizada en el análisis térmico de este proyecto de investigación es el calorímetro diferencial de barrido (DSC) modelo TAQ100, que está informatizado con el programa Q series y que 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, acompañado de una representación de la celda donde se realiza el análisis de las muestras.***

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. 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.

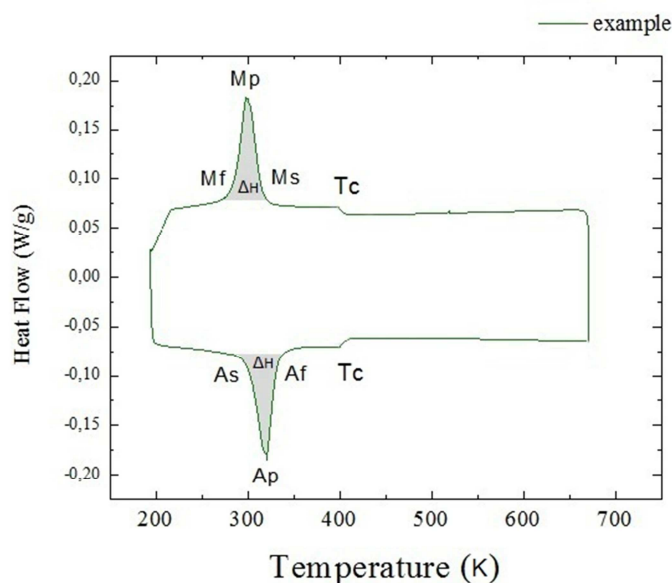
Por tanto, en ausencia de transformaciones la diferencia de potencia calorífica entre ambos será constante y aparecerá en la gráfica una línea recta, pero si la muestra experimenta una reacción química o una transformación, será necesario suministrar en el termopar de la

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 nueve factores como son, temperatura de austenita start ( ) y finish ( ), temperatura de martensita start ( ) y finish ( ), temperatura del pico de transformación martensítica en la rampa de calentamiento (Austenitic peak, ) y en la de enfriamiento (Martensitic peak, ), entalpías específicas de los picos de la transformación martensítica ( $\Delta H$ ), histéresis térmica entre estos picos ( ) y temperatura de la transición magnética o temperatura de Curie ( $T_c$ ).

En esta figura 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 reconocerlos sin problema, exceptuando la histéresis térmica, que es la diferencia de temperaturas entre y .

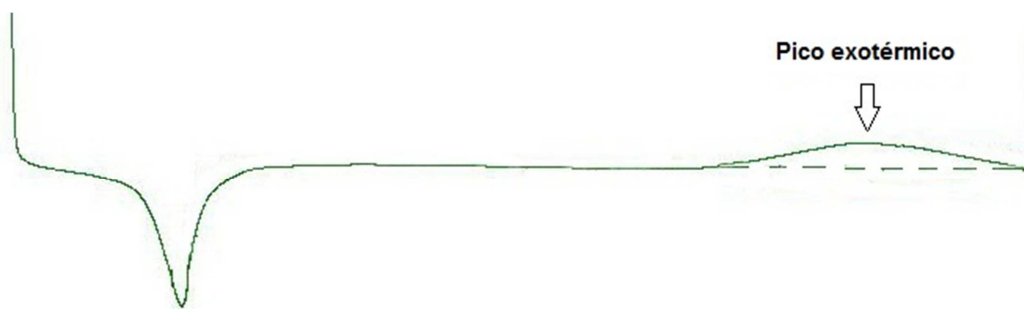


**Figura II.VIII:** Termograma representativo de una FSMA ciclada entre 193K y 673K en la que se puede observar la representación gráfica de los parámetros anteriormente nombrados.

### 2.4.3.2. Con sistema de refrigeración FACS (Finned Air Cooling System)

El fundamento teórico de medida sigue siendo el mismo pero posee diferencias debido a que el sistema de refrigeración es distinto. La parte física de ambos dispositivos es prácticamente la misma y solo se diferencian en el cabezal y el conducto de entrada de la máquina, los cuales hay que cambiar manualmente.

La principal ventaja reside en que mientras que en el sistema con refrigeración RCS alcanza como máximo 400°C, el sistema con refrigeración FACS tiene la capacidad de aumentar la temperatura de análisis hasta los 700°C. Este dispositivo se utiliza con el fin de detectar y analizar los procesos exotérmicos de precipitación, ordenamiento, etc que puedan tener lugar al aumentar la temperatura de las FSMA y que pueden afectar en gran medida a las propiedades de la transformación martensítica. Este dispositivo será de mucha utilidad para este fin cuando el pico exotérmico no aparezca antes de los 400°C y este se da a una temperatura mayor.



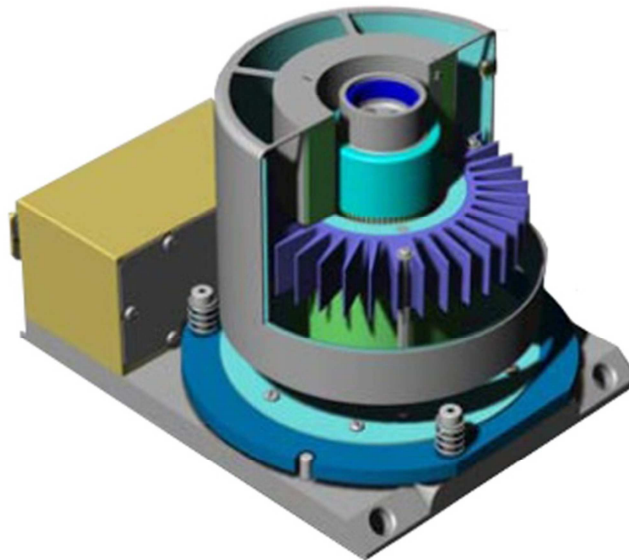
**Figura II.IX:** Representación de la apariencia típica de un termograma en el que se da un proceso exotérmico de precipitación o de ordenamiento a alta temperatura.

Cabe comentar además que los pans de aluminio se sustituyen por los de platino al utilizar el FACS, debido a que la temperatura de fusión del aluminio es menor de 700°C y al superar el análisis dicha temperatura en este nuevo dispositivo, no se puede trabajar con ellos. Para realizar correctamente el análisis del FACS se deberá proporcionar al equipo nitrógeno (a una presión de entre 0,8bar y 1bar aproximadamente) al igual que en el caso del RCS, y aire comprimido a una presión de 2 bar.

El aire comprimido es utilizado debido a que, al alcanzar la temperatura máxima de análisis, se deja de suministrar calor a la cámara del dispositivo y se refrigera mediante este. Al ser este el método, la fase de enfriamiento será descontrolada y se alcanzará la temperatura ambiente como máximo ya que esta será la temperatura del aire comprimido que esta refrigerando la maquina.

Anteriormente a realizar el análisis es imprescindible realizar la calibración del dispositivo. Una vez colocado el cabezal y el conducto de entrada a la maquina correctamente, se realiza

un análisis con los pans de platino vacíos con una rampa de subida de temperatura desde temperatura ambiente hasta 973K para poder así ajustar la línea base. Acto seguido se hace un descenso de temperatura hasta temperatura ambiente y ya se puede comenzar a utilizar el dispositivo para realizar análisis.



*Figura II.X: Representación interna del sistema FACS sobre la base de medida del dispositivo DSC, utilizado para ampliar el rango térmico de medida y mejorar su caracterización.*

#### **2.4.4. Análisis térmico diferencial (DTA)**

Para tener un mayor rango de temperaturas de análisis en el proceso de caracterización de la aleación ternaria se utiliza el análisis térmico diferencial (DTA). Para este estudio en particular, se utiliza un equipo DTA modelo TA1600 para verificar si se dan transiciones de orden a alta temperatura y así tener la posibilidad de estudiarlas. La principal ventaja que supone este dispositivo es que puede realizar análisis térmicos hasta una temperatura aproximada de 1500°C.

El análisis térmico diferencial (DTA) es una técnica de caracterización bastante parecida a la calorimetría diferencial de barrido, ya que las dos se basan en los mismos principios termodinámicos. La diferencia fundamental entre ellas es la forma de análisis.

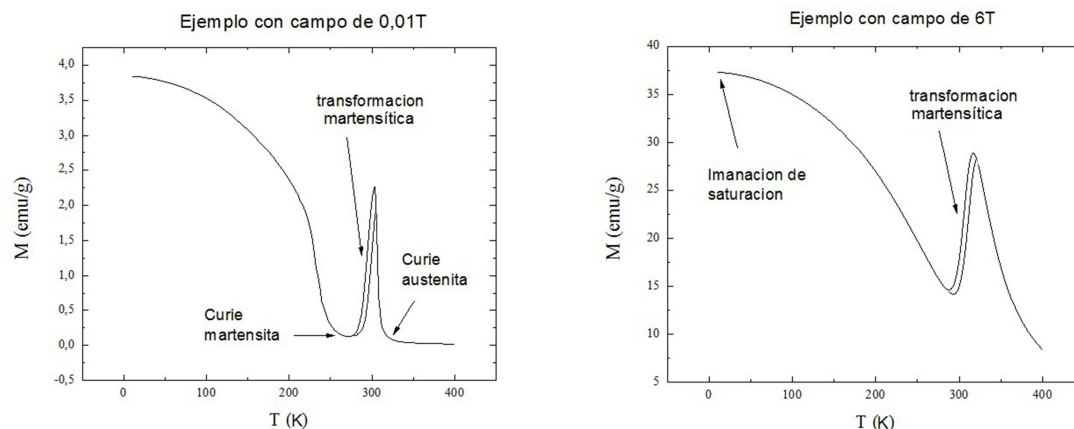
El análisis térmico diferencial basa su análisis en una comparativa, siendo esta la diferencia de temperatura entre dos muestras colocadas encima de termopares, una la que se pretende analizar y otra de referencia inerte como puede ser el vacío. Estas son sometidas a un mismo flujo calorífico y si la muestra que se pretende analizar sufre un proceso exotérmico o endotérmico, la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia varía, por lo que en el termograma se vería reflejado en forma de pico o cambios de pendiente de la línea base. Esta diferencia de temperaturas se suele representar generalmente en función del tiempo o de la temperatura.

### 2.4.5. 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") 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 y de la transición magnética de la aleación a bajo (0,01T) y alto (6T) campo magnético aplicado, entre 10K y 400K. 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.

Para entender e identificar mejor todo lo expuesto anteriormente se propone la figura II.XI, con dos gráficas de ejemplo (una de cada campo magnético aplicado) que se exponen a continuación:



**Figura II.XI:** Representación de dos gráficas correspondientes a análisis magnéticos del SQUID realizados con campos de 0,01T y 6T, donde se localizan los parámetros a estudiar.

En dicha figura se observa como la aleación pasa de tener un momento magnético nulo a un estado de imanación mas fuerte conforme desciende la temperatura, hasta que se produce la transformación martensítica (con histéresis al tratarse de una transformación de primer orden) y pasa a la fase martensita con un momento magnético nulo otra vez. Tras este punto, la muestra incrementa su momento magnético a medida que desciende la temperatura hasta alcanzar su valor máximo.

Sometiendo a la muestra a campos a partir de 1 T se conoce de forma práctica en las aleaciones Ni-Mn-Ga que ya alcanza la imanación de saturación. Por tanto, en el análisis en el que se somete la muestra a un campo magnético de 6 T se espera que el material vaya a llegar a la imanación de saturación, por lo que se obtendrá dicho valor en este tipo de gráficas. Como se sabe que la imanación aumenta al disminuir la temperatura, el máximo valor de imanación (imanación de saturación) estaría en 0K, pero al ser prácticamente imposible llegar al cero

absoluto, se toma el valor de imanación de la gráfica que tenga menor temperatura, en torno a 10K.

Para la obtención de los valores de la temperatura de Curie se utiliza la grafica de 0,01T, ya que con grandes campos magnéticos como el anterior de 6T se producen efectos que ensanchan la respuesta magnética, por lo que es mucho mejor medir los valores de la temperatura de Curie en campos con menor campo magnético como este, para obtener una temperatura más fiable.

A pesar de esto, se debe recurrir a una interpolación para aproximar mejor el dato obtenido al valor real. Esto consiste en la prolongación en la gráfica de dos líneas, por una parte de la línea que marca el aumento de imanación y por otra una línea en la que la imanación es nula, y que representa el inicio del paso de paramagnético a ferromagnético.

#### **2.4.6. Microdurómetro Mitutoyo**

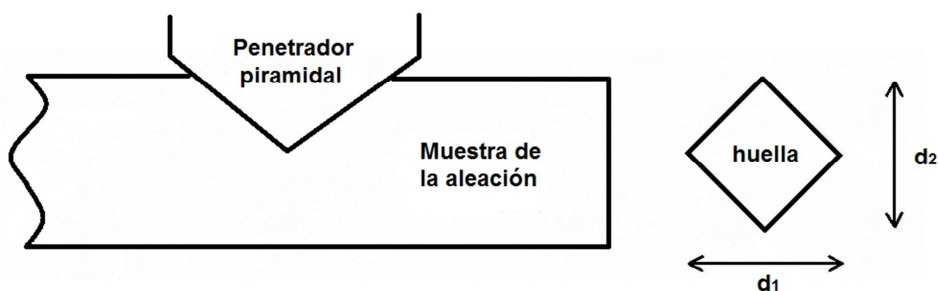
Con el fin de realizar la caracterización de las propiedades mecánicas del material se va a utilizar el dispositivo “Mitutoyo hardness testing microwizhard”, del que se puede disponer en el laboratorio del Departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de Materiales de la propia universidad. Para realizar los siguientes ensayos de microdureza se necesita realizar un proceso de encapsulado a los fragmentos a analizar, previamente descrito en el apartado de preparación de muestras, y así poder sujetarlos con la suficiente fuerza como para que el análisis arroje un resultado fiable.



**Figura II.XII:** Imagen del microdurómetro “Mitutoyo microwizhard” utilizado en el estudio de la caracterización de las propiedades mecánicas del material.

El análisis de microdureza es una prueba realizada por penetración, en la cual se utiliza una maquina calibrada como la descrita para aplicar una carga predeterminada compresiva sobre la superficie del material bajo la acción de un penetrador piramidal de diamante con base cuadrada y un ángulo de  $136^\circ$  entre las caras opuestas del diamante. La norma NMX-B118-1974-SCFI, que rige la determinación de la dureza vickers en materiales metálicos, indica que estas pruebas pueden efectuarse desde 1 gramo fuerza hasta 120 kg fuerza. En este estudio en particular se mantendrá una fuerza constante de 300 gramos fuerza en todos los ensayos.

Una vez realizada la penetración en la muestra, y una vez retirada la herramienta, se coloca una lente para observar la huella realizada. Para obtener el valor numérico de la microdureza se debe medir de forma manual la longitud de las diagonales de la huella resultante después de retirar la carga. El durómetro mitutoyo facilita mucho esta tarea ya que tiene su propio microscopio integrado, selector de tiempo, selector de carga y dependiendo de las dimensiones de las diagonales  $d_1$  y  $d_2$ , el dispositivo calcula automáticamente la microdureza del material en la zona analizada.



**Figura II.XIII:** Esquema desde una perspectiva frontal y superior de la incisión realizada por el penetrador piramidal en la pieza, además de las correspondientes diagonales en la huella.

### 3. Elaboración y optimización de la microestructura.

#### 3.1 Elaboración

En este proyecto, el primer objetivo a cumplir es la realización de la aleación con la que se va a trabajar y la cual se va a estudiar. Esta es, como se ha comentado antes, una aleación ternaria, es decir, que está compuesta por tres elementos. En este caso los elementos de la aleación son Níquel (Ni), Manganeso (Mn) y Estaño (Sn), así que es necesaria la obtención de estos tres materiales con la mayor pureza posible. Una vez conseguidos, lo primero que se va a hacer es cortar los metales ya que cada uno viene en formatos diferentes (el Níquel y el estaño vienen en forma de cilindros, el manganeso en forma de placas).

La muestra que se pretende conseguir tiene una composición de un 50% de Níquel, un 37% de Manganeso y un 13% de Estaño, por lo que es de suma importancia cortar la cantidad exacta de cada metal para que estos porcentajes varíen lo mínimo posible. Como se va a trabajar con pesos para realizar dicha tarea, la operación a realizar consiste en la multiplicación del porcentaje de cada elemento en la muestra por su correspondiente masa molecular (Ni: 58,71 g/mol ; Mn: 54,94 g/mol ; Sn: 118,71 g/mol ) y así obtener una relación entre pesos.

Para no hacer una muestra excesivamente grande se toma una muestra de Níquel entre 4 y 6 gramos aproximadamente. Este elemento es el más difícil de cortar (lo cortaremos con una sierra “Buehler isomet low speed saw” refrigerada con agua), por lo que se toma como referencia (en este caso tomamos 5,3055 g) poniendo después cantidades proporcionales de Manganeso y Estaño. Para obtener un mejor resultado, el Manganeso se lija y limpia con acetona previamente para evitar la oxidación que presenta en su superficie. Estos son los cálculos y los datos reales medidos de cada material:

Elemento	cálculo	Proporción	Medida
<b>Ni</b>	$0,50 \times 58,71 = 29,355 \text{ g}$	5,3055 g	5,3055 g
<b>Mn</b>	$0,37 \times 54,94 = 20,3273 \text{ g}$	3,6739 g	3,6779 g
<b>Sn</b>	$0,13 \times 118,71 = 15,432 \text{ g}$	2,7891 g	2,7886 g

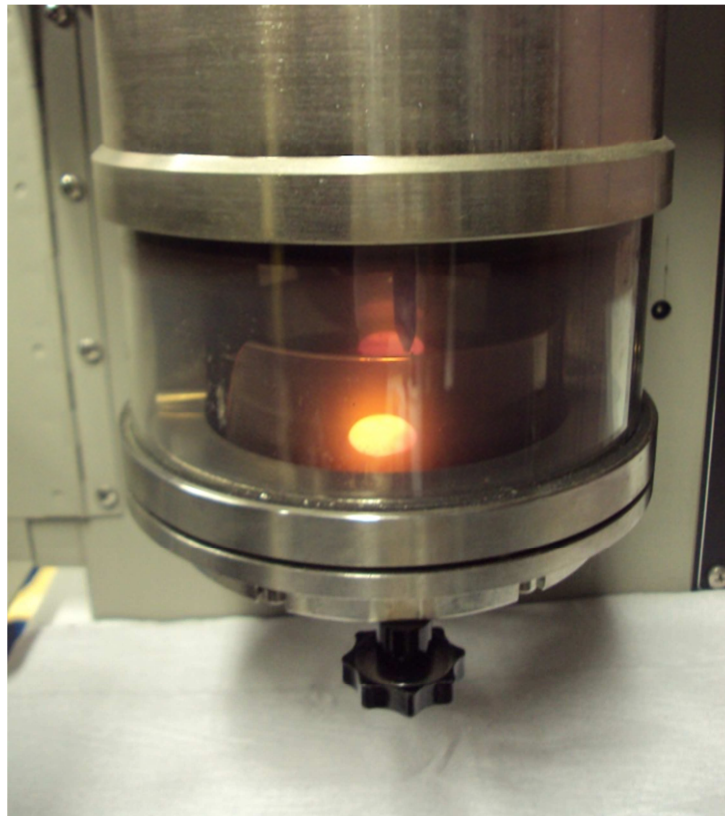
**Tabla III.I:** Cálculos de las masas de cada elemento para la elaboración de la aleación.

Una vez obtenidos los metales en sus justas proporciones se procede a su fundición para formar la aleación en forma de pastilla. Para esta tarea se utiliza el horno de arco “Edmund Bühler MAM-1”.

Como se comenta en el apartado explicativo 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 nueve veces consecutivas hasta que la muestra tenía un buen aspecto. A partir de la tercera o cuarta fusión la pastilla va tomando



forma y debido a la tensión superficial que existe en esta cuando está licuada, las impurezas y restos de óxidos quedan en la superficie, quedando así expuestos cuando se enfría la muestra. Por tanto, para obtener un mejor resultado, se lija ligeramente la muestra entre los sucesivos procesos de fusión para eliminar este inconveniente. También es fácilmente observable que a medida que se avanza con estos procesos de fusión la aleación es bastante más homogénea. Otra característica es que una vez que se tiene la pastilla formada, esta muestra propiedades magnéticas, ya que se siente atraída por un imán, lo que indica que es una aleación ferromagnética.



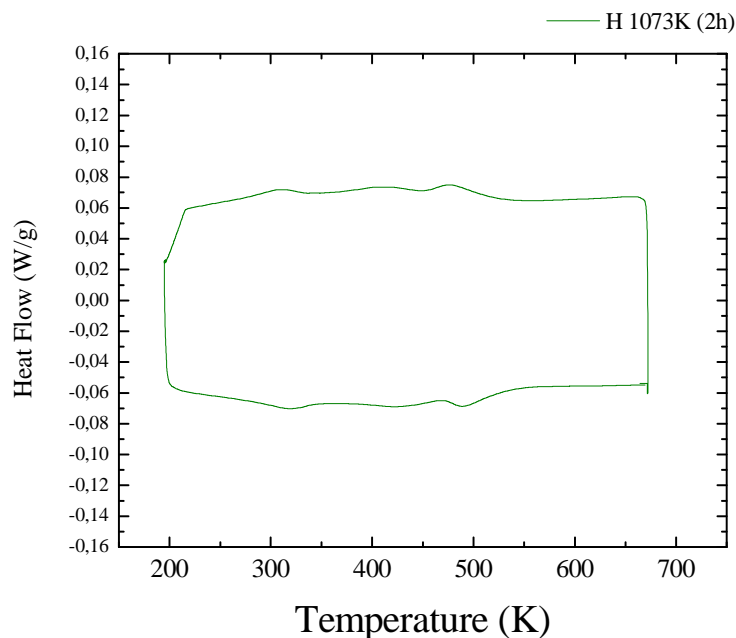
**Figura III.1:** Formación de la aleación ternaria en forma de pastilla durante el proceso de fusión en el horno de arco.

Al obtener la pastilla de la aleación ya formada y preparada tras los sucesivos procesos de fusión en el horno de arco, 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, ni si esta composición está presente de una forma homogénea por toda la pastilla.

Por ello, antes de realizar cualquier análisis de caracterización, se le realiza un envejecimiento a 1073K con su posterior enfriamiento lento, para evitar problemas de este tipo y obtener un mejor resultado en las pruebas que se van a realizar.

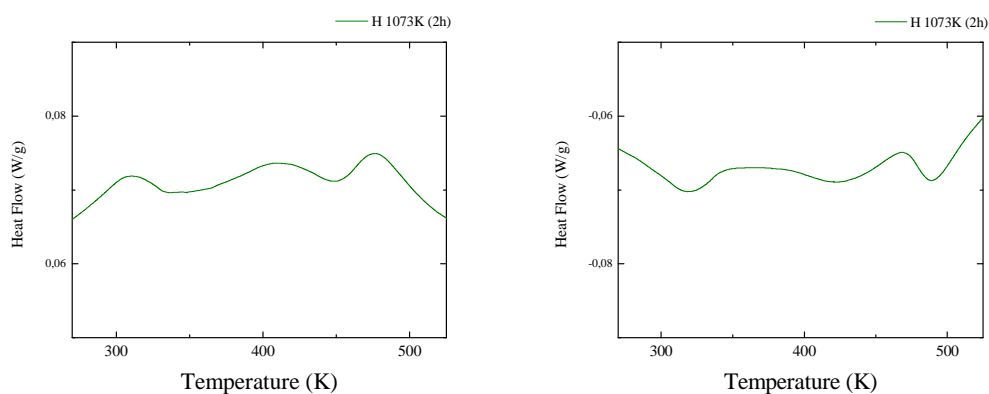
### 3.2. Optimización de la microestructura

Tras su formación en el horno de arco y un primer homogeneizado en el horno vertical a 1073K, se realiza un primer análisis DSC para comprobar de una forma rápida si la aleación presenta la transformación martensítica y por tanto no tiene problemas estructurales.



**Figura III.II:** Termograma DSC de una muestra homogeneizada durante 2 horas a 1073K.

Como se puede apreciar en la grafica III.II, no se observa ni el pico de la transformación martensítica de primer orden, ni la transición magnética, por lo que no es posible la obtención de las temperaturas de transformación martensítica y de Curie.

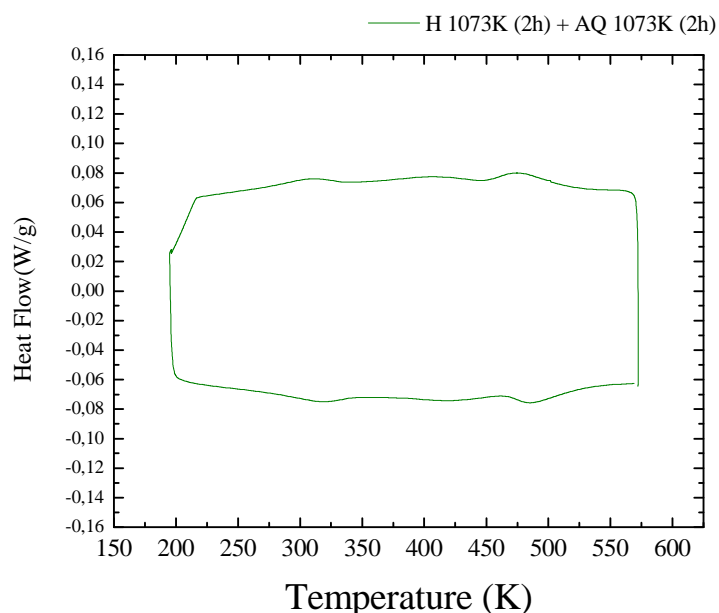


**Figura III.III:** Zoom de las rampas de enfriamiento y calentamiento del anterior termograma.

Se pueden apreciar sin embargo dos zonas de la gráfica, donde parece que existen ciertas anomalías, porque hay una pequeña variación de pendiente en la “recta”. Aunque en termograma completo no se aprecia con claridad, en las imágenes con escala más reducida,

donde se centra en la línea superior e inferior de la gráfica entre las temperaturas señaladas, se aprecia claramente lo expuesto anteriormente. Si no ocurriera nada el resultado tendría que ser 2 líneas horizontales, y aunque la gráfica se aproxima a esto, en torno a 315K se ve un pequeño pico y en torno a 489K otro algo mayor, pero sin llegar a formar un pico de transformación bien definido, además de estar ambos picos unidos por algo que parece una recta pero tiene alguna pequeña variación a su vez, por lo que no se sabe cuál puede ser la naturaleza de este resultado, incluso de si puede ser un fallo de calibración del DSC.

Como no se ha obtenido el resultado esperado se realiza otro tratamiento térmico con el objetivo de obtener una gráfica con resultados visibles. En este caso el tratamiento será de templado desde una temperatura de 1073K tras permanecer dos horas a dicha temperatura. 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 37,195 mg), obteniendo el resultado visible en la figura III.IV:



**Figura III.IV:** Termograma DSC de una muestra templada desde 1073K en el horno vertical.

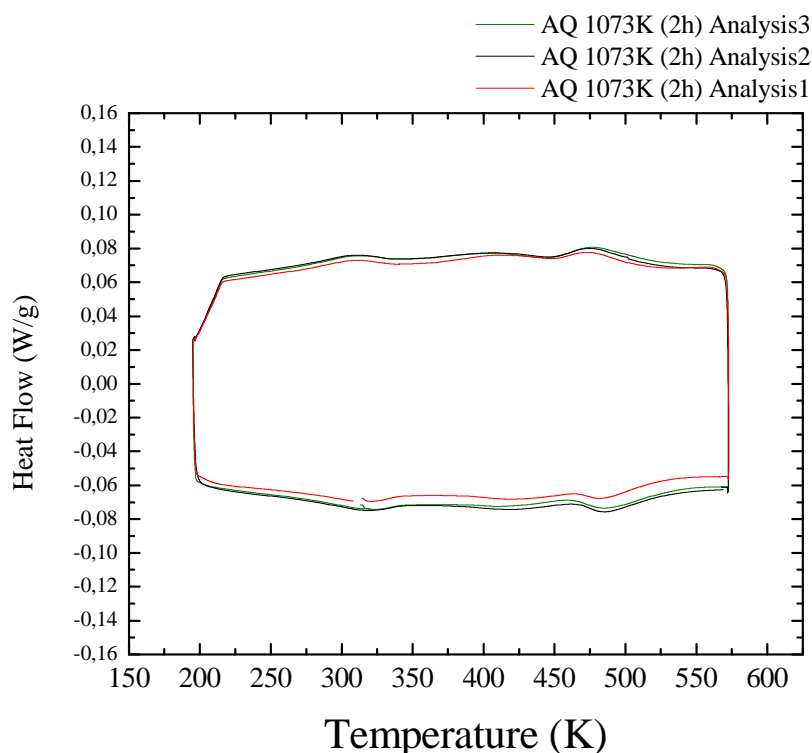
Como se puede observar en la imagen el resultado sigue sin ser el esperado ya que no se visualiza ningún pico de transformación. Además no se observa tampoco la transición magnética.

Cabe comentar que dicha transición magnética es una transformación de segundo orden que no tiene histéresis térmica, pero sin embargo en la gráfica parece haber una pequeña histéresis de aproximadamente 10K entre los dos pequeños picos de alta temperatura en la curva de calentamiento y la curva de enfriamiento. Además se ve también un pequeño pico casi inapreciable en torno a 315K que también presenta histéresis entre las curvas de enfriamiento y calentamiento, lo que puede indicar una relación con la transformación martensítica.

Aunque no se observe transformación martensítica en estas dos primeras gráficas, se pueden ver diferencias entre ellas. A simple vista parece que son similares pero el tratamiento de templado ha influido mínimamente en la segunda, ya que, en referencia a los dos pequeños picos que se veían en la gráfica a diferentes temperaturas, el correspondiente a una temperatura menor se ha mantenido con 319K en la rampa de subida y 309K en la de bajada, mientras que el de mayor temperatura a disminuido en unos 7K pero con una histéresis similar. En las próximas gráficas se tiene como objetivo visualizar cambios notables y tratar de identificar el problema por el cual la aleación no consigue realizar la transformación martensítica.

Con la intención de ver si el problema es de una zona en concreto de la pastilla, se realiza otra medida a otros fragmentos de la pastilla de diferentes zonas para que sean analizados de la misma forma que la anterior. Con esto se pretende comprobar si la ausencia de transformación es debido a que la pastilla no se ha homogeneizado bien y tiene diferentes composiciones dependiendo de la zona de la pastilla.

Si el resultado obtenido en estos análisis fuera bueno o simplemente diferente del obtenido hasta ahora querría decir que el causante del problema es la “no homogeneidad” composicional de la pastilla. Ya que se ha realizado el análisis de un disco cortado a la pastilla, se coge otro fragmento del mismo disco pero del extremo opuesto, y otro fragmento del resto de la pastilla que tenemos sin cortar, para alejarnos lo más posible de la primera zona y comprobar así si la composición es diferente. Tras realizar los correspondientes análisis DSC a cada uno de los tres fragmentos, se obtienen los siguientes termogramas, representados conjuntamente para poder realizar una mejor comparativa entre ellos.



**Figura III.V:** Comparativa de 3 termogramas DSC realizados a 3 fragmentos de diferentes zonas de la pastilla (con un templado desde 1073K) para comprobar su homogeneidad.

Cada uno de los tres análisis obtienen como resultado unas gráficas prácticamente similares, lo cual quiere decir que la pastilla es homogénea en composición puesto que diferentes fragmentos de zonas distintas han tenido el mismo comportamiento en el análisis. Contrastando los datos en el Universal Analysis se observa que en los tres casos aparecen los dos pequeños picos de los que se ha hablado anteriormente, y en los tres casos coinciden en temperaturas de 319K en la rampa de subida y 309K en la de bajada en el caso del pico de menor temperatura y de 484K en la rampa de subida de temperatura y 476K en la de bajada en el caso del pico de alta temperatura.

Como parte positiva se observa que al haberse obtenido varias gráficas de un mismo tratamiento en partes diferentes de la pastilla, y todas con un resultado tan similar, se puede inferir que la muestra es muy homogénea y la composición será prácticamente la misma por toda la pastilla. La parte negativa obviamente es que la muestra sigue sin darnos el resultado esperado ya que en ningún caso ha aparecido la transformación martensítica ni la transición magnética.

Al no haberse conseguido el objetivo es obvio que existe algún tipo de problema con la aleación. Suponiendo que la composición porcentual de la aleación este mal conseguida o que haya surgido algún otro tipo de problema se decide realizar una segunda pastilla de igual composición para ver si este comportamiento es puntual o tiene su explicación.

Tras la elaboración de esta segunda pastilla se realizan los mismos tratamientos térmicos que en el primer caso con sus correspondientes análisis del calorímetro diferencial de barrido. Una vez obtenidos los termogramas se afirma que ambos intentos de formar la pastilla no solo han dado un mal resultado, sino que en ambos se han obtenido idénticas gráficas, por lo que este comportamiento debe tener una explicación teórica.

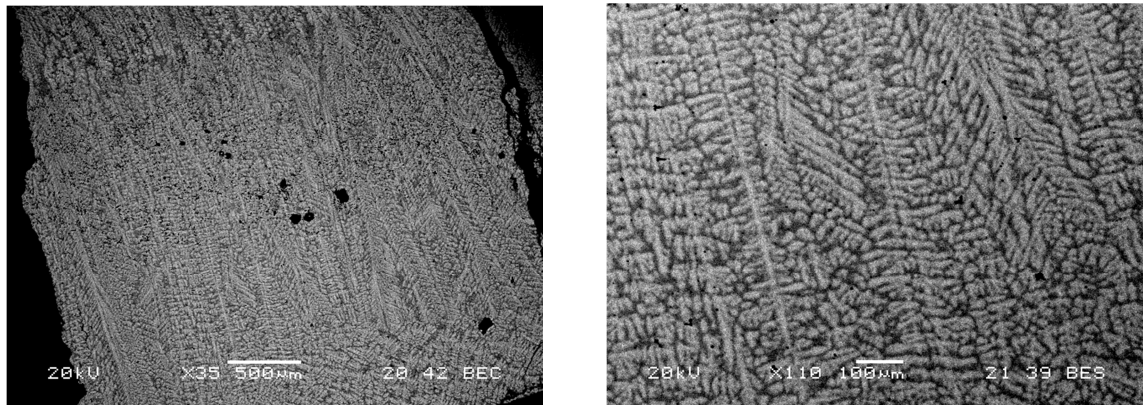
Se encapsula una muestra de aleación para realizar un microanálisis con el microscopio electrónico de barrido. Al obtener los resultados, se adjuntan varias tablas con la composición atómica y en peso de los elementos, en cinco zonas que han sido examinadas por separado, y que nos dan a conocer si el porcentaje atómico real se ha desviado del pretendido y si la muestra es homogénea o los porcentajes son diferentes en cada zona.

Porcentaje atómico	Ni (%)	Mn (%)	Sn (%)
Zona 1	49,40	37,05	13,51
Zona 2	49,22	36,97	13,81
Zona 3	49,95	36,29	13,76
Zona 4	49,16	36,99	13,85
Zona 5	49,14	37,11	13,75
<b>Promedio ± Error</b>	<b>49,4 ± 0,3</b>	<b>36,9 ± 0,3</b>	<b>13,7 ± 0,1</b>

**Tabla III.II:** Tabla de datos con los porcentajes atómicos y másicos de cada elemento en cinco zonas de un fragmento provenientes del análisis composicional realizado en el SAI.

Como se puede comprobar los porcentajes atómicos de cada elemento en la composición están bastante bien conseguidos ya que se pretendía conseguir una aleación y este porcentaje no se ha desviado ni siquiera un 1% en cada una de las zonas. Además, tanto los porcentajes atómicos como másicos han dado valores muy similares en cada una de las cinco zonas, lo que indica que la muestra es homogénea.

En los resultados del microscopio electrónico de barrido también se adjuntan varias fotografías para ver el estado que presenta la muestra desde una perspectiva microscópica.



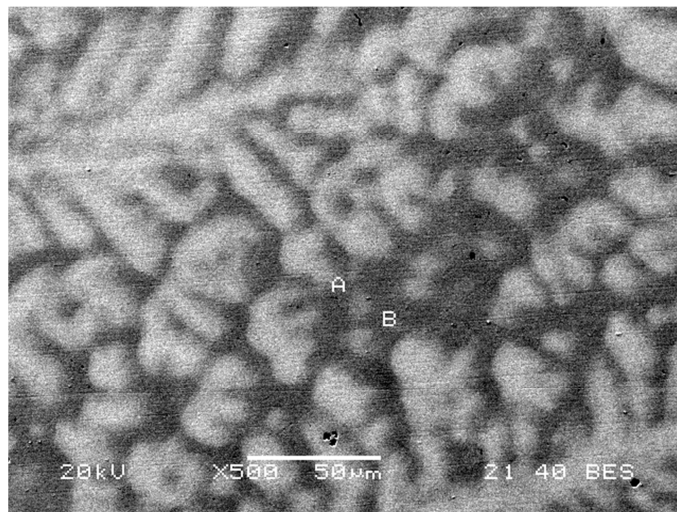
**Figura III.VI:** *Imágenes de 35 y 110 aumentos creadas por el microscopio electrónico de barrido del SAI en las que se muestra la estructura dendrítica de la muestra analizada.*

Como se puede comprobar, la figura III.VI. nos muestra claramente el problema. Tanto en la imagen de la izquierda de forma más general como en la de la derecha con una perspectiva más cercana, se ve que la muestra no es uniforme, sino que tiene diferentes fases en lo que parece ser una estructura dendrítica.

Tras la lectura completa de los resultados del microanálisis la conclusión general es que el problema principal que presenta la aleación, es que esta tiene formaciones dendríticas. En el ámbito de la metalurgia, que es el que tiene interés es este caso, una dendrita (del griego dendron, árbol) es una estructura tipo árbol que pueden formarse durante el enfriamiento de metal fundido. La forma se produce por acción de un proceso de crecimiento rápido a lo largo de direcciones cristalográficas energéticamente favorables. El crecimiento de dendritas influye de manera importante sobre las propiedades que posee el material resultante y en este caso en particular, podría ser la causa de que no se produzca la transformación martensítica.

Las dendritas por lo general se forman en aleaciones multifase. Para que se produzcan es preciso que el metal fundido se sobreenfríe por debajo de su punto de solidificación. Si los ritmos de enfriamiento son lentos, el frente de solidificación será plano y estable, pero a ritmos de enfriamientos más rápidos como el que se producía en las sucesivas fusiones del horno de arco que se realizaron, la solidificación puede realizarse en forma tan rápida que la concentración de la aleación en el frente de solidificación será distinta de la concentración promedio en el sistema.

A pesar de la existencia de formaciones dendríticas los resultados de la composición porcentual de la muestra son buenos. Por este motivo, se decide realizar un análisis más explícito, en el cual se dirige el haz al precipitado dendrítico y a una zona fuera de él para comprobar si existen diferencias notables. En la figura III.VII. se observan dichas zonas, con sus correspondientes resultados en la tabla III.III.



**Figura III.VII:** Imagen de las estructuras dendríticas con las dos zonas (A y B) donde se ha realizado el análisis con el microscopio electrónico de barrido.

	General	Zona A	Zona B
<b>% Ni (50)</b>	49,87	49,15	49,95
<b>% Mn (37)</b>	36,59	35,36	38,62
<b>% Sn (13)</b>	13,54	15,50	11,43

**Tabla III.III:** Valores de la composición porcentual obtenidos en el análisis del microscopio electrónico de barrido, correspondientes a las zonas A y B mostradas en la figura III.VII,

Se puede observar en la tabla III.III, que mientras los valores generales coinciden aproximadamente con la composición buscada y con las composiciones obtenidas en la tabla III.II, las zonas A y B muestran diferentes resultados, siendo la zona B rica en Manganeseo y pobre en Estaño, y la zona A pobre en Manganeseo y rica en Estaño. En cuanto al Níquel también se observa una variación de un 1% aproximadamente, pero menor en relación con los otros dos elementos.

Teniendo en cuenta estos datos, se puede intuir que estas dos composiciones pueden representar los dos picos vistos en los termogramas de la figura III.V, ya que a pesar de

desviarse de la composición buscada, ambas se encuentran en el rango de composiciones en las que se exhibe la transformación martensítica para esta aleación.

Ambos picos se dan a diferentes temperaturas. Si se realiza el cálculo para determinar el valor de electrones/átomo en cada una de estas dos composiciones (A y B), mediante la fórmula mostrada en la figura I.XV, se puede comprobar que la composición A tiene menor número de electrones por átomo que la composición B. Como esta relación es directamente proporcional a la temperatura en la que se produce la transformación martensítica, se puede saber que pico corresponde a cada composición. Por tanto, la zona del precipitado dendrítico (composición A) corresponde al pico representado a menor temperatura, y la zona de la matriz (composición B), corresponde al pico representado a mayor temperatura.

Una vez conocido el problema morfológico de la pieza se pretende eliminar dicho inconveniente para que la aleación exhiba transformación martensítica. Además se incluirá un estudio óptico para comprobar el estado y la evolución de las formaciones dendríticas durante la realización de los tratamientos para su eliminación. En él se realizara un ataque químico sobre las piezas para resaltar las dendritas y conseguir una mayor nitidez. Este ataque es muy sencillo ya que básicamente se trata de bañar la pieza en la solución que se va a realizar.

Para realizar la solución “Marble” se necesitan 20 gramos de sulfato de cobre (  $\text{CuSO}_4$  ), 100 mililitros de agua destilada y 100 mililitros de ácido clorhídrico (  $\text{HCl}$  ), o una proporción semejante a esta de los mismos elementos.

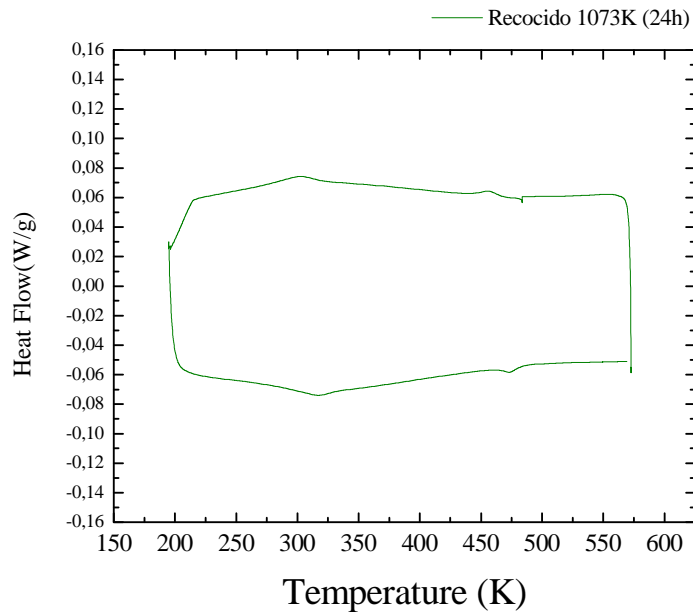
Para realizar la mezcla se pesa primero el sulfato de cobre (que tiene aspecto de polvo de color azul) y una vez obtenida la cantidad deseada se mezcla con la cantidad correspondiente de agua destilada. A continuación se remueve la mezcla para que sea un compuesto homogéneo y con la ayuda de una pipeta se vierte la cantidad proporcional del ácido clorhídrico antes indicada, adquiriendo el compuesto total un color verdoso. Hay que tener en cuenta que es el ácido el que hay que verter sobre el agua, ya que si es de la manera inversa el ácido podría saltar y producir quemaduras.



*Figura III.VIII: Imagen de los Componentes de “Marble Solution” por separado.*

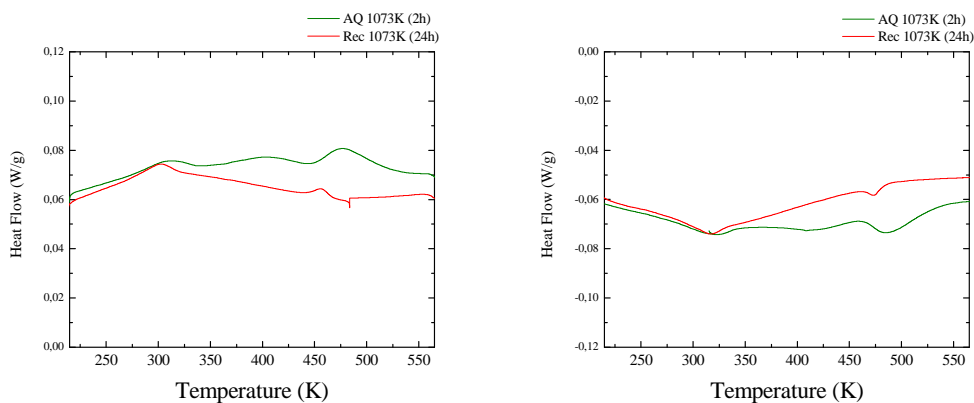
Para comenzar la eliminación de las dendritas se pretende aplicar tratamientos más agresivos a la pastilla para comprobar si la respuesta del material varía, puesto que los anteriores tratamientos no han conseguido resolver el problema. Por ello se decide incrementar el tiempo del tratamiento térmico para que pueda causar un mayor efecto, por lo que se realiza un recocido en el horno vertical a 1073K durante 24 horas y tras el enfriamiento lento hasta temperatura ambiente se analiza en el DSC un fragmento de la muestra.





**Figura III.IX:** Termograma DSC de una muestra recocida a 1073K durante 24 horas con un enfriamiento lento.

Como resultado se obtiene la figura III.IX, en la cual tampoco se pueden observar ni los picos de la transformación martensítica ni la transición magnética, pero es significativo que el tratamiento ha influido a la muestra ya que hay ligeros cambios con respecto al anterior termograma.



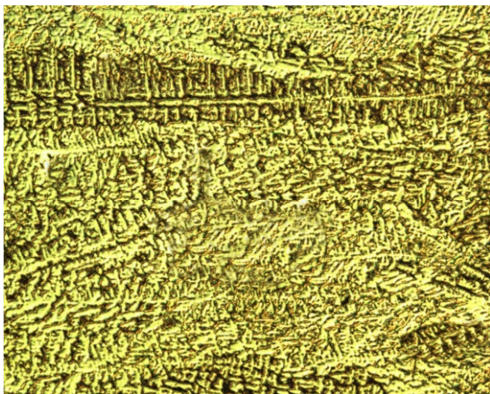
**Figura III.X:** Comparativa de la evolución del termograma con respecto al anterior tratamiento térmico centrada en las rampas de enfriamiento y calentamiento.

Esta es la diferencia entre gráficas en la rampa de enfriamiento (izda.) y en la rampa de calentamiento (dcha.) antes y después del recocido a 1073K durante 24 horas, representadas en una escala más reducida para apreciar mejor la comparativa. Ahora que se dispone de la información sobre las dendritas parece clara la explicación de los dos picos sobre los que se estaba hablando, siendo ambos los intentos de transformar de fase, uno de la parte dendrítica y otro de la matriz, lo cual ya se sospechaba puesto que ambos picos presentaban histéresis

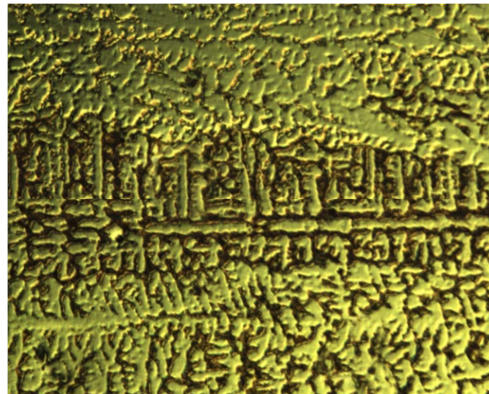
térmica entre las rampas de calentamiento y enfriamiento, cosa que no sucede en el caso de la transición magnética.

Se observa un cambio notable tras el último tratamiento térmico. En primer lugar el pico de baja temperatura se ha estrechado y ha disminuido su temperatura de aparición en 7K manteniendo la misma histéresis térmica. En segundo lugar, el pico de mayor temperatura ha disminuido considerablemente en entalpía y la parte que unía ambos picos parece que después del proceso es mucho más estable que antes. Además el pico de mayor temperatura se ha desplazado en más de 10K hacia una menor temperatura aproximándose así al otro pico, y su histéresis entre la rampa de calentamiento y de enfriamiento ha crecido.

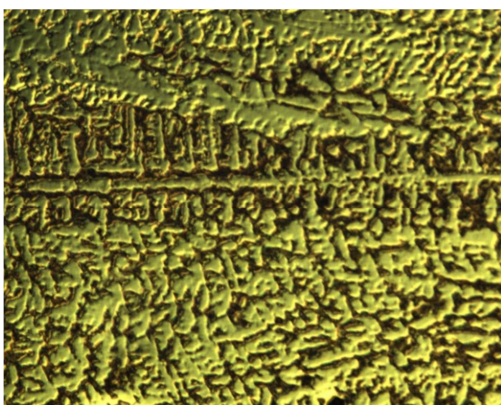
Seguidamente se procede al estudio óptico de las dendritas para poder observar el impacto de los tratamientos térmicos en ellas y poder guiar el proceso para su eliminación. En este caso, las formaciones dendríticas se pueden ver simplemente lijando la pieza. Para una mayor nitidez se realiza el ataque marble para que realce el relieve dendrítico, tras el cual se procede a obtener fotos de las muestras a temperatura ambiente con cada uno de los cuatro objetivos del microscopio óptico:



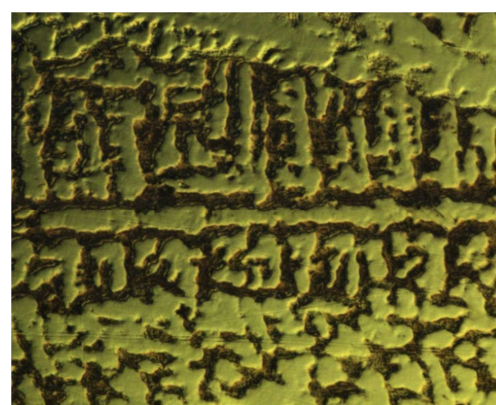
(a) 50 Aumentos



(b) 100 Aumentos



(c) 100 Aumentos

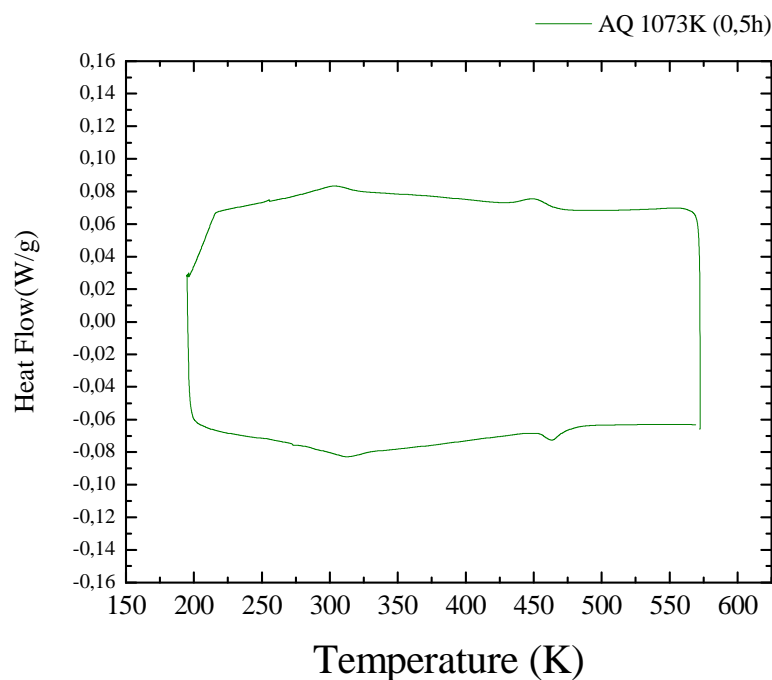


(d) 200 Aumentos

**Figura III.XI:** *Imágenes de las dendritas de la muestra tras el recocido durante 24h.*

Con dichas imágenes se verifica la existencia de las formaciones dendríticas. Se realizan estas fotos con diferente número de aumentos para ver la pieza desde diferentes perspectivas. Así pues, la imagen (a) corresponde a una imagen con 50 aumentos donde se puede ver de forma general que la pieza tiene estructuras dendríticas por toda su superficie. Como diferencia con las imágenes del microanálisis realizadas con el microscopio electrónico de barrido, donde las dendritas eran claramente ramificadas, se observa que hay una formación claramente ramificada pero que el resto se trata de dendritas más “desordenadas”, por lo que el tratamiento ha influido mínimamente. Las imágenes (b) y (c) corresponden a fotos tomadas con el objetivo de 100 aumentos, donde se puede observar con más detalle dos formaciones dendríticas ramificadas rodeadas de dendritas menos estructuradas. Por último se puede observar en la imagen (d), tomada con un objetivo de 200 aumentos, una de las típicas dendritas donde se ve con detalle como estas han nacido como prolongaciones numerosas y ramificadas desde un mismo cuerpo (línea central).

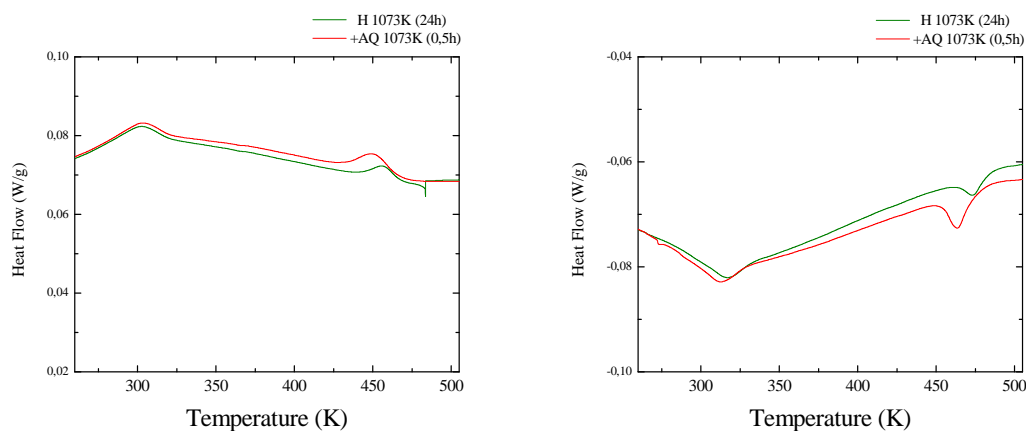
Como se ve en la figura III.XII, este recocido ha sido más efectivo que el primer homogeneizado, por lo que se va a repetir el proceso posterior de templado para intentar mejorar aún más la situación e intentar conseguir la transformación martensítica. Tras realizar el templado desde 1073K, se corta un fragmento de la pastilla, en este caso con una masa de 50,347 mg, se le hace el correspondiente análisis en el DSC:



**Figura III.XII:** Termograma DSC de una muestra templada desde 1073K tras media hora en el horno vertical, realizado tras los sucesivos tratamientos térmicos explicados anteriormente.

Como se puede apreciar en el termograma, no ha aparecido ni la transformación martensítica ni la transición magnética, sino que persisten los dos picos correspondientes a los intentos de transformación de la parte dendrítica de la aleación y de la parte de la matriz, lo que hace suponer que las dendritas todavía no han desaparecido.

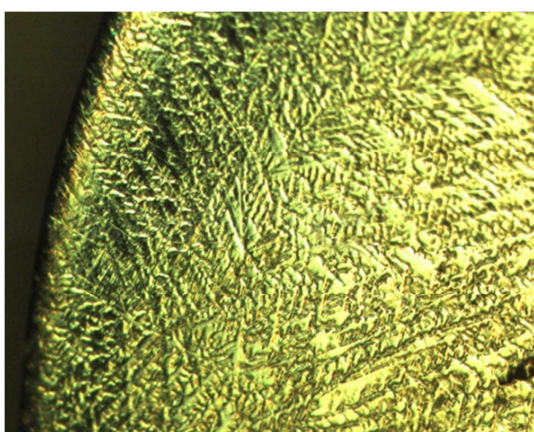
Aunque el resultado haya sido negativo se va a comprobar mediante una comparativa mas especifica de las rampas de enfriamiento (izda.) y calentamiento (dcha.) si el tratamiento de templado a 1073K ha tenido algún tipo de influencia en la aleación respecto al anterior estado.



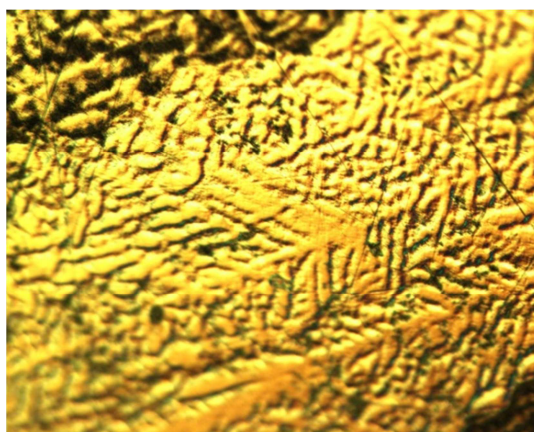
**Figura III.XIII:** Comparativa de la evolución del termograma con respecto al anterior tratamiento térmico centrada en las rampas de enfriamiento y calentamiento.

Como se puede apreciar en la figura III.XIII, el tratamiento no ha influido prácticamente nada ya que las gráficas son bastante similares. En el pico de menor temperatura no se advierte ningún cambio y en el de mayor temperatura se observa que se ha desplazado levemente hacia la izquierda (en torno a 7K), acercándose así cada vez más al otro pico. Por otra parte cabe comentar que la histéresis térmica entre ellos ha crecido hasta prácticamente doblarse.

Tras el estudio del termograma se realiza su correspondiente estudio con el microscopio óptico sometiendo a la muestra a temperatura ambiente al ataque marble para seguir la evolución real de las estructuras dendríticas.



(a) 50 Aumentos

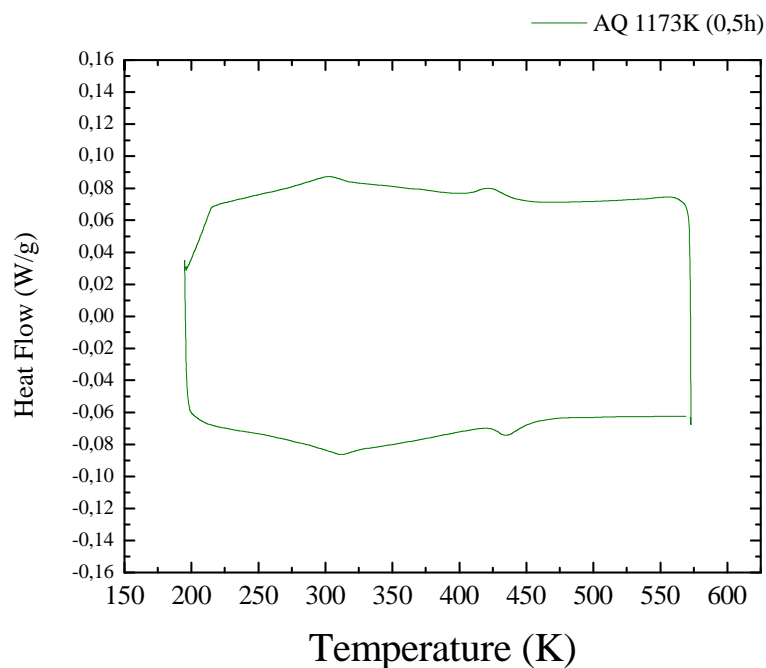


(b) 100 Aumentos

**Figura III.XIV:** Imágenes del microscopio óptico con distintas escalas de las formaciones dendríticas de la muestra tras el último templado desde 1073K.

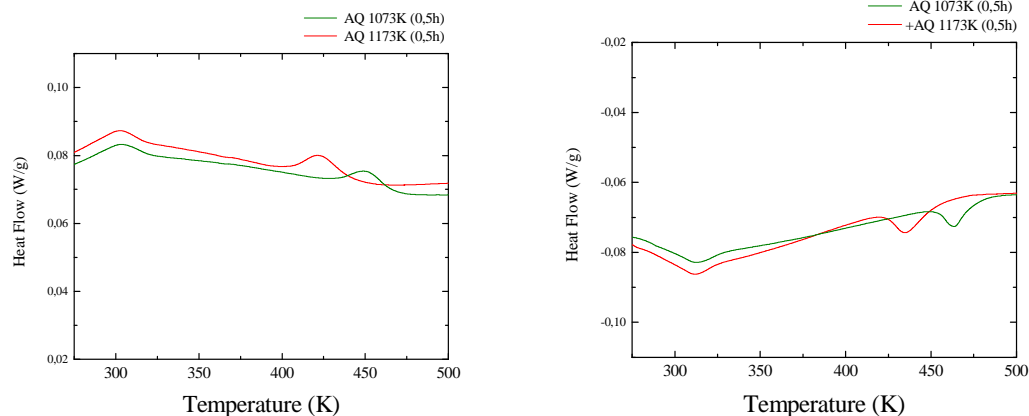
La imagen (a) corresponde a una foto obtenida con un objetivo de 50 aumentos. En ella se pueden distinguir como las formaciones dendríticas siguen existiendo por toda la extensión de la muestra con un relieve muy marcado, lo que confirma el resultado del DSC. La imagen (b) se ha tomado con un objetivo de 100 aumentos. A pesar de ello se siguen distinguiendo las dendritas perfectamente, y se pueden ver con más detalle en su forma típica ramificada, pese a que sea caótico y la solución marble permita una mejor visión en unas zonas que en otras.

Como se ha visto, el templado a 1073K no ha tenido el efecto esperado por lo que se decide realizar tratamientos más efectivos que tengan un impacto mayor en la muestra. Antes se ha incrementado el tiempo, por lo que ahora para aumentar el impacto del tratamiento en la muestra se incrementa la temperatura de templado hasta los 1173K manteniendo el tiempo, con el objetivo de que la matriz y la fase dendrítica se junten en una sola fase y la muestra transforme. Una vez realizado dicho tratamiento térmico se analiza un fragmento de la aleación en el DSC, obteniéndose como resultado el termograma que se puede observar en la figura III.XV.



**Figura III.XV:** Termograma DSC de una muestra templada desde 1173K tras media hora en el horno vertical, realizado tras los sucesivos tratamientos térmicos explicados anteriormente.

Al igual que en las anteriores gráficas no se observa un pico definido de la transformación martensítica ni se observa la transición magnética por lo que el resultado no ha sido todo lo efectivo que se esperaba. Al no poder ver ninguna transformación que se pueda comentar y sacar datos de ella, se procede a observar cómo ha influido el último tratamiento realizado sobre la pastilla para el estudio de la optimización, comparando las gráficas obtenidas antes y después del templado y comentando las diferencias existentes entre ambas si las hay.

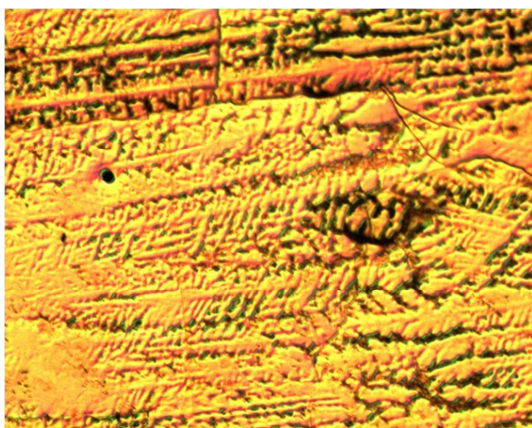


**Figura III.XVI:** Comparativa de la evolución del termograma con respecto al anterior tratamiento térmico centrada en las rampas de enfriamiento y calentamiento.

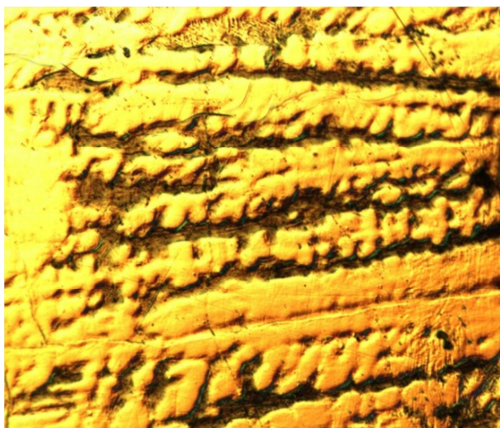
Como se puede apreciar en la comparativa representada en la figura III.XVI, siguen coexistiendo las dos fases correspondientes a las dendritas y a la matriz. Lo interesante de esta comparación es que se ve que el templado a 1173K ha afectado considerablemente a la fase del pico de mayor temperatura ya que lo ha desplazado hacia el pico de menor temperatura, a la vez que este ha permanecido inmóvil, lo que hace suponer que siendo más agresivos en los tratamientos, el pico de mayor temperatura se aproximará al pico de menor temperatura hasta que se junten, lo que significará que las dendritas han desaparecido y llegado este punto la muestra será capaz de transformar de fase, que es el objetivo principal.

En el caso de la rampa de enfriamiento, se observa que mientras la fase matriz permanece invariable, la fase dendrítica ha disminuido en 28K. En el caso de la rampa de calentamiento, se observa a su vez que la fase matriz se ha mantenido constante a 312K, mientras que la fase dendrítica ha disminuido en 28K. La histéresis térmica entre ellas ha permanecido invariable.

A continuación se procede a continuar con el estudio óptico para seguir de una forma gráfica la evolución de las estructuras dendríticas, por lo que se muestran las siguientes micrografías a temperatura ambiente en la figura III.XVII:



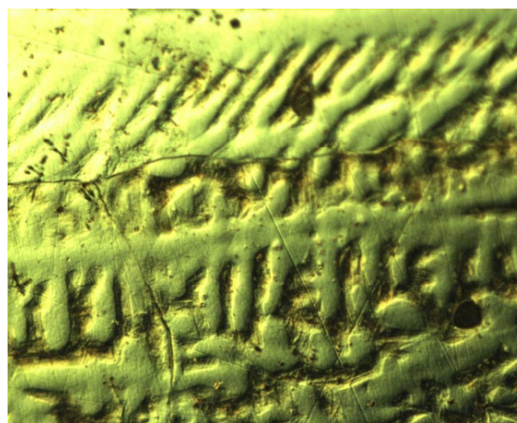
(a) 50 Aumentos



(b) 100 Aumentos



(b) 100 Aumentos



(d) 200 Aumentos

**Figura III.XVII:** *Imágenes del microscopio óptico con distintas escalas de las formaciones dendríticas de la muestra tras el último templado desde 1173K.*

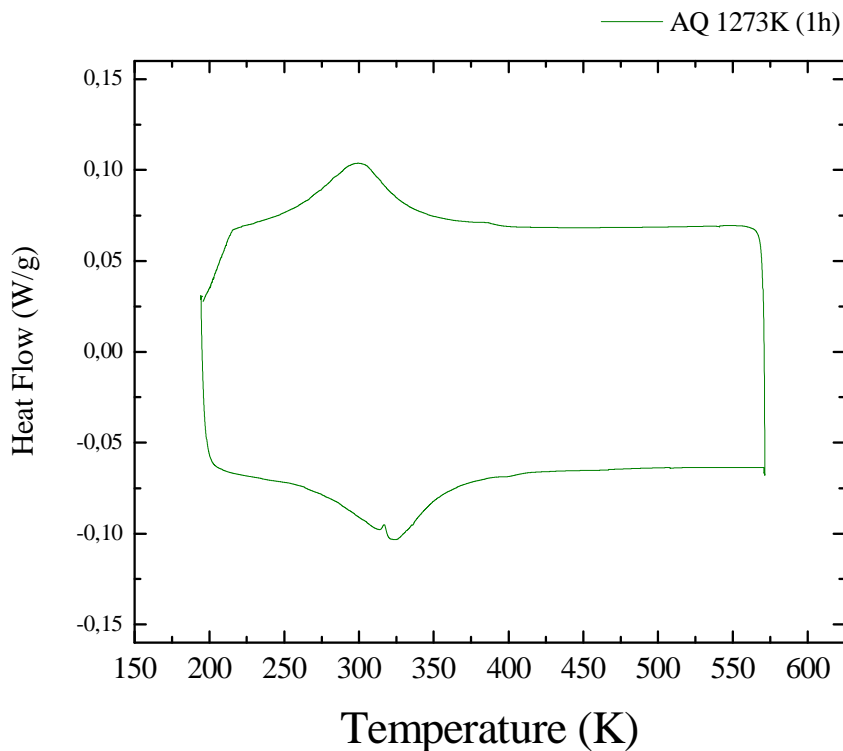
La imagen (a) corresponde a una fotografía obtenida con el objetivo de 50 aumentos. En ella, como en las anteriores, se puede distinguir que la muestra tiene formaciones dendríticas por toda su extensión. Por tanto no se ha eliminado el problema, lo que coincide con el resultado del DSC, ya que en él no se apreciaba ninguna transformación de fase. A pesar de ello, se observa que con el mismo tiempo de inmersión en la solución marble, la pieza no se ha quemado tanto como las iniciales, por lo que las dendritas parecen tener un menor volumen o relieve, ya que por lo menos hay determinadas zonas donde parece que están tendiendo a disminuir, como se puede apreciar en la parte izquierda de la imagen.

Esto tiene relación con lo visto en el termograma ya que si la curva correspondiente a la parte dendrítica se desplaza hacia la curva correspondiente a la parte de la matriz, como aproximándose a una futura unión, querrá decir que las dendritas de la muestra se han debilitado aunque sea mínimamente, puesto que si se unen ambas curvas puede significar que las dendritas se han eliminado y por tanto puede dar lugar a que la muestra transforme.

Por otra parte, tanto en la imagen (b) como en la imagen (c), obtenidas en dos zonas ambas con un objetivo de 100 aumentos, se aprecian diferencias, lo que da a entender que hay unas zonas donde las dendritas se han visto más afectadas. En la imagen (b) se ve que la solución marble ha afectado bastante a esta zona, y a pesar de que las ramificaciones dendríticas hayan disminuido de tamaño, se sigue viendo que los núcleos de estas siguen teniendo un tamaño considerable. En la imagen (c) se puede observar una zona donde las dendritas se ven claramente en su típica forma ramificada, aunque también se observa que han experimentado un cambio respecto a las anteriores muestras y no están tan definidas como antes.

Por último, en la imagen (b), tomada con un objetivo de 200 aumentos, se puede observar el perfil de una dendrita muy claramente con su núcleo y sus ramificaciones, lo que muestra que el problema aún es crítico.

Para continuar con la tendencia de realizar tratamientos térmicos más agresivos cada vez, se vuelve a incrementar la temperatura de templado hasta los 1273K y se dobla el tiempo del proceso a 1 hora. Una vez realizado dicho tratamiento térmico se hace un análisis en el DSC con un fragmento de la muestra, obteniendo el termograma de la figura III.XVIII:



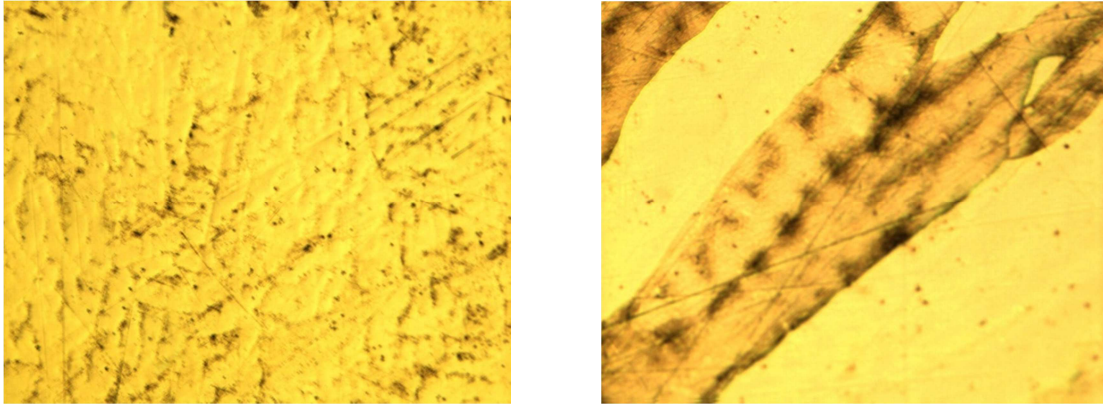
**Figura III.XVIII:** Termograma DSC de una muestra templada desde 1273K tras una hora en el horno vertical, realizado tras los sucesivos tratamientos térmicos explicados anteriormente.

Se observa un único pico de la transformación martensítica, lo que hace suponer que las dos fases que coexistían forman ahora una única fase y esto evita el problema que impedía la transformación. Lo que no se puede observar en la figura III.XVIII. es la transición magnética, lo que seguramente se deba a que está solapada con los picos de transformación martensítica y ha quedado oculta dentro del pico.

En lo referido a la rampa de calentamiento, el pico se da a 323K, cerca de 10K por encima del anterior pico de menor temperatura, por lo que el desplazamiento mayoritario ha sido el del pico de mayor temperatura. En la rampa de enfriamiento el pico aparece a una temperatura de 298K, unos 4K por debajo de donde aparecía el anterior pico de menor temperatura, por lo que ambos picos han bajado de temperatura, aunque también mayoritariamente el anterior pico de mayor temperatura.

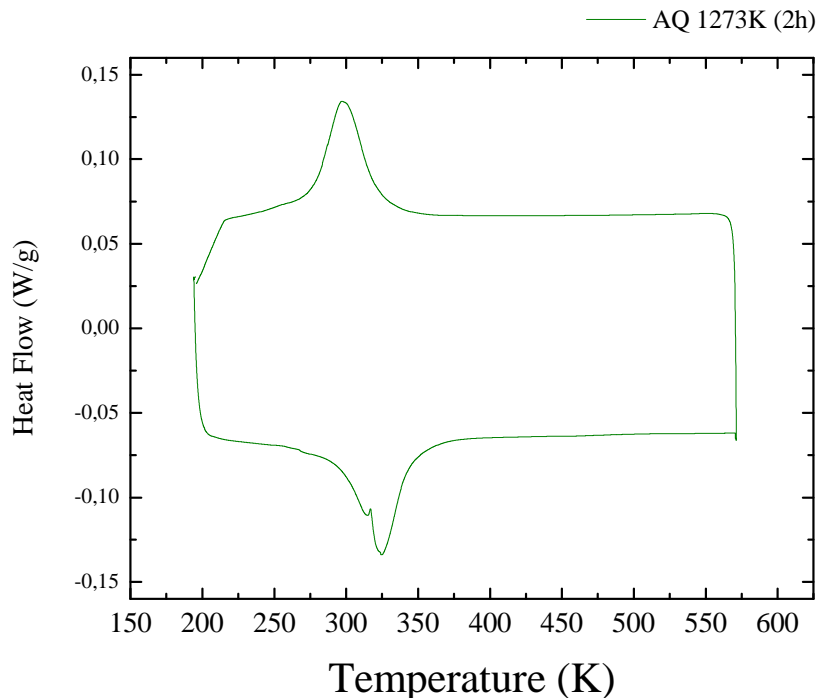
Como en la rampa de calentamiento el pico ha subido de temperatura con respecto al anterior pico de menor temperatura y en la rampa de enfriamiento el pico ha bajado de temperatura con respecto al mismo, la histéresis ha aumentado considerablemente, en unos 14K.





**Figura III.XIX:** Imágenes del microscopio óptico con distintas escalas de las formaciones dendríticas de la muestra tras el templado desde 1273K de 1 hora.

Aunque se haya cumplido en gran medida el objetivo, el pico de transformación no es muy alto y es bastante ancho, por lo que puede que exista aun una mínima diferencia entre las dos fases de las que se hablaba pese a que estén prácticamente juntas. Por esto se realiza un último tratamiento térmico más agresivo que el último, para que el pico sea más agudo y la transformación se produzca en un intervalo menor de temperaturas. Como el límite de utilización del horno vertical no permite incrementar la temperatura apenas, se repite el templado a 1273K doblando el tiempo del proceso (2 horas). Tras realizar dicho tratamiento se extrae un fragmento de la muestra (con una masa de 67,030 mg) para analizar en el DSC:

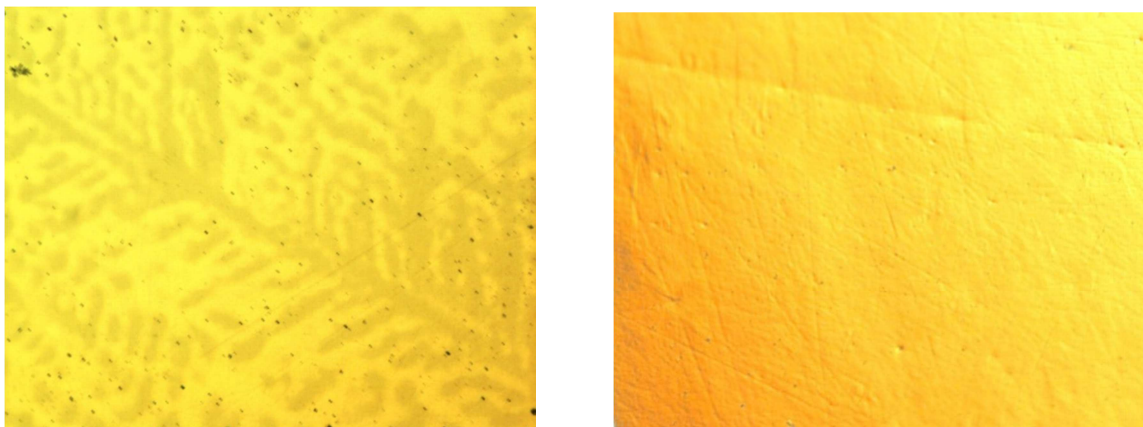


**Figura III.XX:** Termograma DSC de una muestra templada desde 1273K tras dos horas en el horno vertical, realizado tras los sucesivos tratamientos térmicos explicados anteriormente.

Como se aprecia en la figura III.XX, se ha conseguido obtener un resultado muy bueno ya que el pico de la transformación martensítica directa e inversa aparece de una forma mucho más definida, ya que se ha estrechado y ha crecido en altura, lo cual indica que este proceso de templado ha tenido efecto en la muestra, pasando de las dos fases que antes coexistían (dendrítica y matriz) a una sola y consiguiendo así que la aleación transforme de fase en un rango menor de temperaturas. En cuanto a la transición magnética, se sospecha que está solapada con el pico de transformación martensítica ya que no se puede observar.

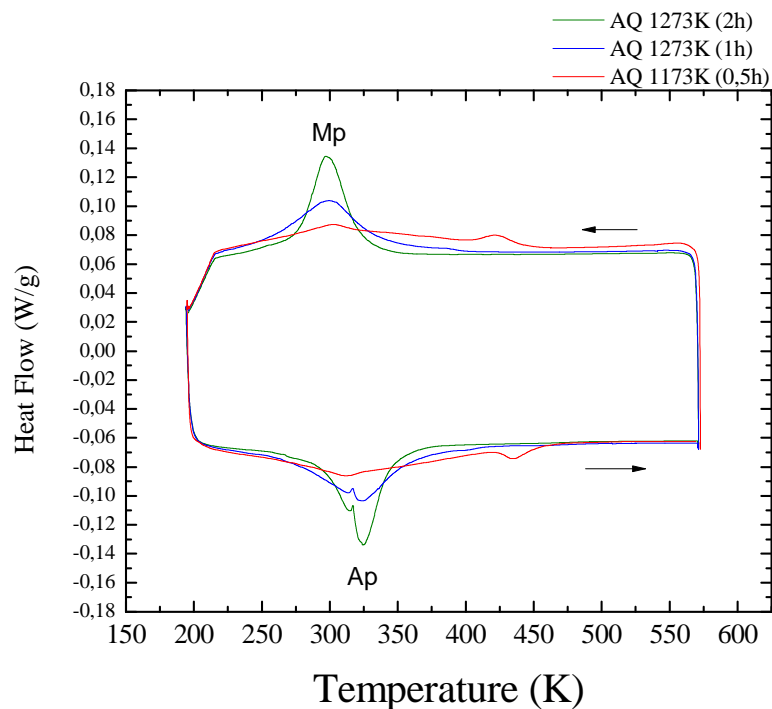
En la rampa de calentamiento (la inferior) aparece el pico de transformación de fase en torno a 324K, siendo los límites de austenita start y finish 268K y 353K respectivamente. El pico de transformación tiene una entalpía específica aproximada de 10,420 J/g. En la rampa de enfriamiento (la superior) el pico de transformación tiene su culmen en 297K, siendo los límites de martensita start y finish 328K y 256K respectivamente. En cuanto a la entalpía específica, en este caso el pico de transformación martensítica tiene un valor aproximado de 9,890 J/g.

Para comprobar la diferencia entre el aspecto de las muestras entre el inicio y el final de este estudio, se proponen las imágenes correspondientes a la figura III.XXI, en las que se pueden apreciar claramente como las dendritas han desaparecido:



**Figura III.XXI:** Comparativa óptica entre un fragmento al inicio del estudio (plagado de formaciones dendríticas) y al final del mismo (sin formaciones dendríticas).

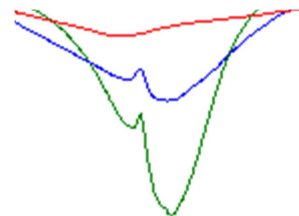
Para mostrar una última imagen más intuitiva de la evolución del comportamiento de la aleación tras los últimos tratamientos térmicos, se propone la figura III.XXII, en la que se puede apreciar de una forma muy clara el desplazamiento de la fase dendrítica hasta que forma una sola con la fase matriz, momento en el que se dan por eliminadas las formaciones dendríticas que impedían la transformación martensítica.



**Figura III.XXII:** Evolución de la eliminación de las estructuras dendríticas y realización de la transformación martensítica vista a través de los últimos termogramas DSC realizados .

Además se puede observar la evolución y aparición de otro tipo de fenómenos. Por ejemplo, en lo referido a la histéresis entre las rampas de enfriamiento y calentamiento, se observa cómo ha crecido levemente con la eliminación de las dendritas.

También se aprecia en el gráfico (y de forma más ampliada en la imagen de la derecha) la aparición de un fenómeno que se podría definir como estabilización parcial, sobre todo tras los dos últimos procesos. Este fenómeno es debido a dos motivos. Por una parte, al templar la aleación, esta tiene parte de austenita pero también ha aparecido parte de martensita que ha aparecido muy bruscamente puesto que en el templado el enfriamiento es muy rápido, y por lo que dicha martensita seguramente haya aparecido con vacantes (ausencia de átomos aislados en ciertas posiciones de la estructura atómica del material). Por otra parte, al haber realizado primero parte de la rampa de enfriamiento, la parte que había en fase austenita ha transformado en martensita de una forma mucho más lenta, por lo que no han aparecido vacantes. En resumen, antes de realizarse el pico de transformación de fase en la rampa de calentamiento, que es el que aparece en la imagen de la derecha, tenemos una interfase que separa la martensita formada rápidamente con vacantes en el templado y la martensita formada lentamente sin vacantes al comienzo del análisis. Es por esto que al calentar la muestra y llegar al pico de transformación, toda la martensita comienza a cambiar a la fase austenita, pero en determinado momento la parte de fase martensita que tenía vacantes dificulta la transformación y necesita un aporte extra de energía para superar este problema, el cual es el pequeño pico intermedio de la imagen.



### **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 real la transformación martensítica mediante la variación de temperatura.

Con ayuda de un soporte informático se realiza un video de la muestra desde temperatura ambiente hasta 90°C , donde se puede apreciar como partes de la muestra con la superficie totalmente lisa van adquiriendo relieve y formando estructuras que indican que se está produciendo el cambio de fase martensita a austenita.

La principal curiosidad de este proceso es que en este caso unas zonas transforman visiblemente mientras que otras se mantienen con el aspecto liso que presentaban a temperatura ambiente, cuando lo esperado era pasar de una superficie totalmente pulida (fase martensita) a una superficie que se viera totalmente transformada a fase austenita. Esto es debido a que la aleación que se ha realizado, transforma en torno a temperatura ambiente, por lo que la muestra cuando ha sido pulida ya estaba parcialmente transformada y tenía partes en fase austenita y partes es fase martensita.

Por tanto, al realizar el proceso de pulido, se han pulido ambas partes, la que ya había transformado a fase austenita y la que seguía en fase martensita, dejando ambas partes lisas sin notar diferencias entre ellas. Al subir la temperatura hasta 90°C, las zonas que estaban en fase martensita transforman a austenita y se visualiza claramente cómo van tomando la forma característica de estas, mientras que las zonas que ya estaban en fase austenita, al estar pulidas, siguen completamente lisas.

Para aprovechar la situación se decide realizar un ciclo más completo incluyendo una rampa de bajada de temperatura para ver qué es lo que ocurre y si se visualiza con mayor claridad la transformación martensítica. Se programa una rampa de enfriamiento desde 90°C hasta -30°C con el fin de darle margen a la muestra para que transforme completamente a fase martensita.

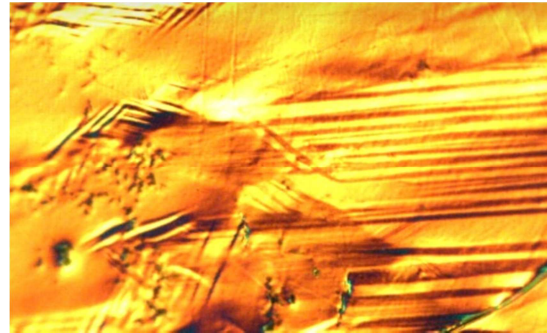
Acto seguido se procede al descenso de temperatura. Conforme la muestra se va acercando a temperatura ambiente el relieve aparecido anteriormente comienza a disminuir y comienza la transformación martensítica. En este punto las zonas donde se había formando el relieve austenítico transforman a fase martensita como estaban en un principio, aunque no quedan totalmente planas porque al estar en medio de la transformación, este no es su estado natural y existen pequeñas variaciones influidas por las zonas del entorno y las tensiones internas.

El entorno, es decir, las zonas que habían sido pulidas en fase austenita y que por tanto habían permanecido así en el calentamiento, comienzan a pasar a fase martensita conforme disminuye la temperatura por debajo de ambiente. En condiciones normales se visualizaría un cambio del relieve austenítico al estado plano, pero a estas zonas, al haberles quitado su relieve característico de la fase austenítica mediante un pulido, al pasar a fase martensita se

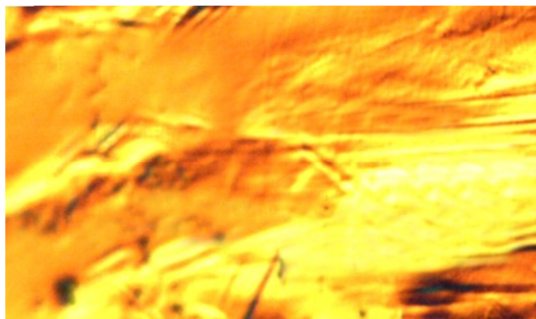
forma un contrarrelieve que suple al cambio mencionado anteriormente. En las siguientes imágenes se puede visualizar con bastante nitidez:



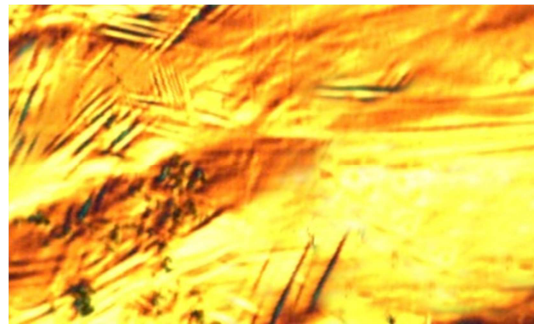
(a) Temperatura ambiente (pulida)



(b) 90°C



(c) Temperatura ambiente



(d) -10°C

**Figura III.XXIII:** Fotogramas del video realizado durante la variación de temperatura entre 90°C y -30°C que muestran la evolución de la superficie de la muestra.

En estas imágenes se puede ver la sucesión de estados de la superficie durante la variación de la temperatura. Se comienza con el lijado a temperatura ambiente (a), y aumentando la temperatura hasta 90°C obtenemos la imagen (b), donde se distinguen la fase transformada de martensita a austenita (relieve austenítico) y la fase que ya había comenzado en austenita (zona más lisa). La imagen (c) corresponde al enfriamiento en el punto de temperatura ambiente donde está transformando y el relieve austenítico está desapareciendo. Por último tenemos la imagen (d), que corresponde a la muestra aproximadamente a -10°C en la que se ve la aparición de contrarrelieves en la zona que antes estaba lisa, que indica que las tensiones que tenían el objetivo de alisar el relieve austenítico al encontrarse con una zona lisa han provocado este fenómeno.

## **4. Resultados experimentales de la aleación Ni<sub>50</sub>-Mn<sub>37</sub>-Sn<sub>13</sub>**

### **4.1. Introducción**

Una vez resuelto el problema de la transformación de fase, se continúa el objetivo científico del proyecto, que como ya se ha descrito, es la caracterización de la transformación martensítica en las aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas, en este caso de una aleación compuesta por Níquel, Manganeso y Estaño.

Este estudio se ha realizado en una aleación de composición fija , siguiendo con los estudios de los efectos de los tratamientos térmicos en el orden de las estructuras de aleaciones del tipo Heusler ricas en Manganeso ( ), siendo Z elementos bastante estudiados en ellas como Aluminio, Galio o Indio. Es por esto que, el desconocimiento del efecto de los tratamientos térmicos en el orden, y por tanto en las propiedades del material , hace necesario un estudio en profundidad de la influencia de ellos.

Una vez fijada la composición se ha estudiado cómo las características de la transformación martensítica, tales como las temperaturas y tipo de martensita inducida, dependen del grado de orden, ya que en las aleaciones de este tipo estudiadas hasta ahora, la transformación martensítica es muy sensible tanto a la composición como al orden atómico. También se ha obtenido el mapa de las temperaturas características de la transformación para muestras sometidas a diferentes tratamientos térmicos con composición fija.

Para ser más concretos, en este apartado se han estudiado los efectos que producen diferentes tratamientos térmicos en las temperaturas de la transformación martensítica, temperaturas de Curie y otros parámetros como la imanación de saturación, en la aleación .

Tras la caracterización de la transición martensítica y de la transición magnética en la aleación se ha estudiado también el efecto de los tratamientos térmicos en la microdureza del material, caracterizándolo así también de forma mecánica.

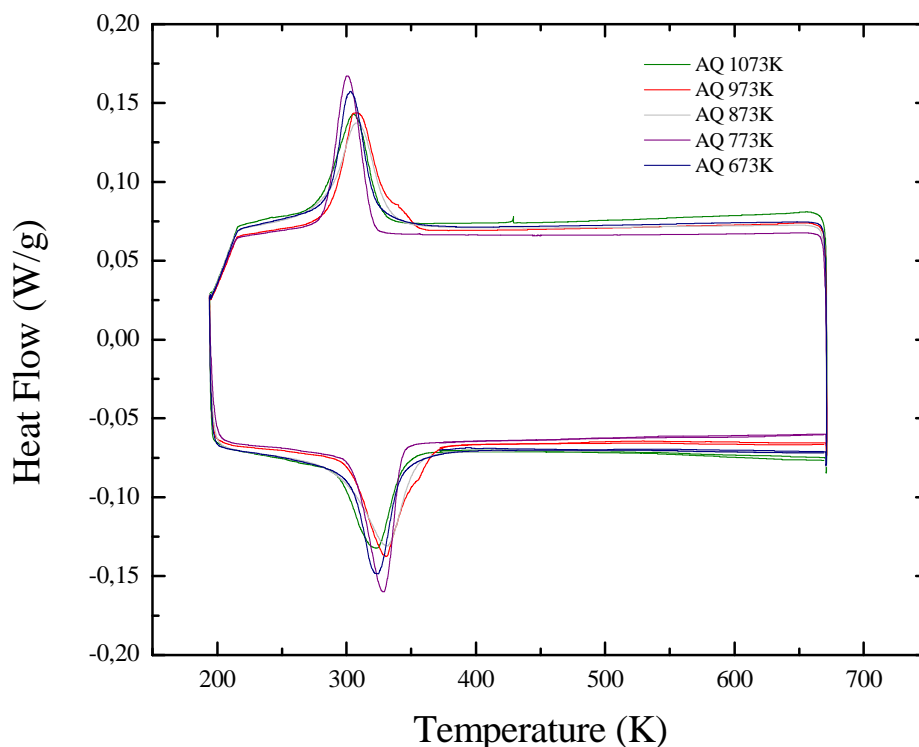
### **4.2. Estudio calorimétrico**

Con el objetivo de realizar el estudio de la influencia de los tratamientos térmicos de templeado en las temperaturas de la transformación martensítica, se han preparado diferentes muestras de la aleación en función de la temperatura de temple a la que han sido sometidas. Estas han tenido un tratamiento térmico de temple desde temperaturas de 1073K, 973K, 873K, 773K y 673K tras permanecer media hora en el horno vertical a las citadas temperaturas, y con un enfriado rápido en agua a 273,15K.

En primer lugar se quieren identificar las temperaturas de la transformación martensítica directa e inversa y la temperatura de Curie para cada una de las muestras con diferente temperatura de templeado. Para esta tarea se recurre al calorímetro diferencial de barrido (DSC), el cual se utiliza para realizarles medidas comprendidas entre temperaturas de 193K y

673K y poder visualizar los parámetros anteriormente citados. Estos análisis se realizan mediante rampas de variación de temperatura constante de 10K/minuto.

La temperatura de la transformación martensítica directa e inversa se tomará en el punto medio de esta, es decir, en el vértice del pico de transformación. Los valores de Austenita start, Austenita finish, Martensita Start y Martensita finish se tomarán realizando la integral del pico y tomando el valor del 5% de transformación, ya que si no el valor de estos y de la entalpía específica de transformación puede variar significativamente, por lo que se establece este criterio para poder realizar una comparativa entre los datos obtenidos.



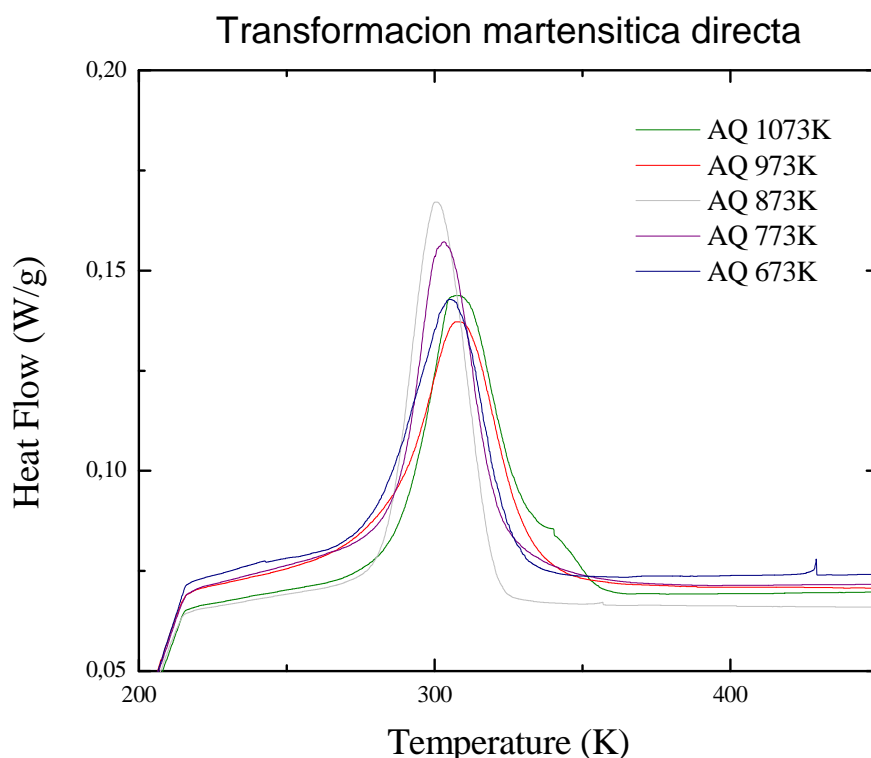
**Figura IV.I:** Comparativa de los termogramas DSC realizados a muestras de la aleación según una progresión de tratamientos térmicos entre 673K y 1073K.

Como se muestra en la figura IV.I. , los análisis realizados entre 193K y 673K han tenido un resultado bastante similar. En la parte superior se observan los picos exotérmicos de la transformación martensítica directa, que aparecen en torno a 300K, mientras que en la parte inferior se observan los picos endotérmicos de la transformación martensítica inversa, que aparecen a una temperatura aproximada de 325K.

Es bastante curioso que la transición magnética, no aparece representada en ninguno de los termogramas realizados. 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.

Por otra parte, si se observan los termogramas a una temperatura más alta, se puede apreciar que no aparecen picos exotérmicos de orden ni de eliminación de defectos en ninguno de los análisis, por lo que estos pueden estar a una temperatura aun más elevada o incluso no existir. Para su búsqueda y estudio se empleara más adelante otro sistema de refrigeración del DSC, denominado FACS, que permite aumentar la temperatura de análisis hasta 700°C.

Centrando el estudio en la transformación de fase para comprobar si la realización de los tratamientos térmicos de templado desde diferentes temperaturas afecta a la temperatura de aparición, se hace un estudio exhaustivo de los picos de transformación ampliando esta parte de los termogramas y extrayendo los datos de los parámetros típicos de él en cada uno de los termogramas realizados.



**Figura IV.II:** Comparativa centrada en los picos de la transformación martensítica directa.

Como se puede observar en la figura IV.II, los picos de la transformación martensítica directa no han variado su temperatura de aparición prácticamente, ya que entre la máxima temperatura de pico y la mínima hay una diferencia muy pequeña en comparación con las diferencias térmicas en los sistemas ternarios ya estudiados como el Ni-Mn-Ga o el Ni-Mn-In.

Concretamente, los datos de las temperaturas obtenidas de los picos de la transformación directa mediante el programa Universal Analysis son 303.4K, 304.3K, 301.2K, 302.5K y 302.8k en orden decreciente de temperatura de templado desde 1073K hasta 673K.

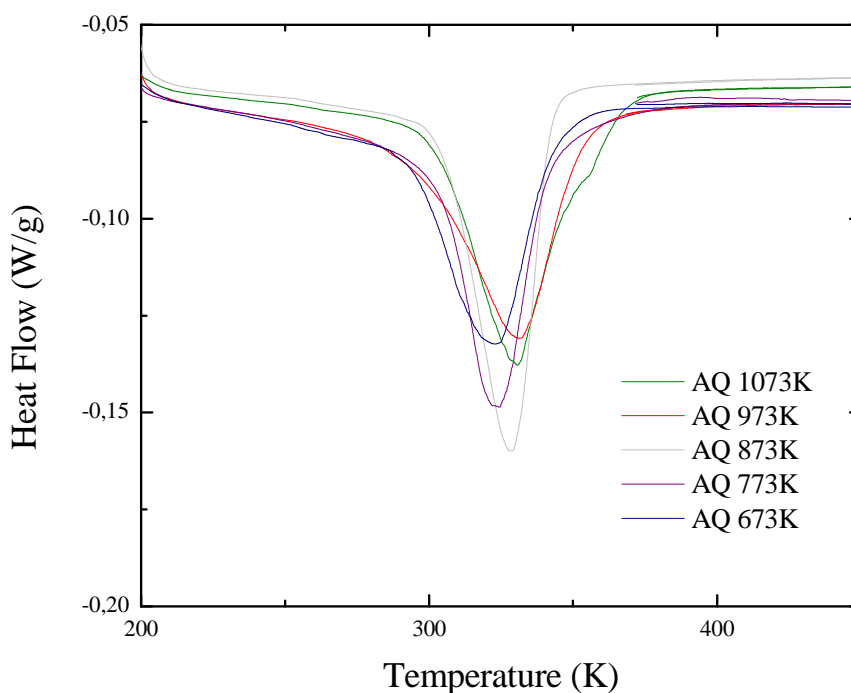
Estos datos nos dan una idea de que la relación entre los tratamientos térmicos de templado y la temperatura de la transformación martensítica es nula, es decir, que los tratamientos de



templado no afectan a este parámetro. Se puede sostener esta teoría ya que la variación térmica máxima entre los picos de transformación en la progresión realizada es de 3K, prácticamente despreciable teniendo en cuenta que esa mínima variación puede ser debida a otras causas.

De hecho, si se observa con detenimiento la figura IV.II, se puede apreciar que los picos con menor temperatura de aparición son los mayores y más estrechos, y los de mayor temperatura del pico son los más bajos y anchos. Esto puede significar que esta mínima variación en la temperatura de los picos está relacionada con defectos estructurales como vacantes, dislocaciones, etc. Según esta teoría, los procesos con menos defectos estructurales (los picos más definidos) bajarían un poco la temperatura de la transición de fase con respecto a los otros.

Para corroborar los resultados comentados en la transformación martensítica directa y tener también una perspectiva más cercana de la transformación martensítica en la rampa de calentamiento, en la cual se puedan visualizar los datos con una mayor nitidez, se expone la figura IV.III.



**Figura IV.III:** Comparativa centrada en los picos de la transformación martensítica inversa.

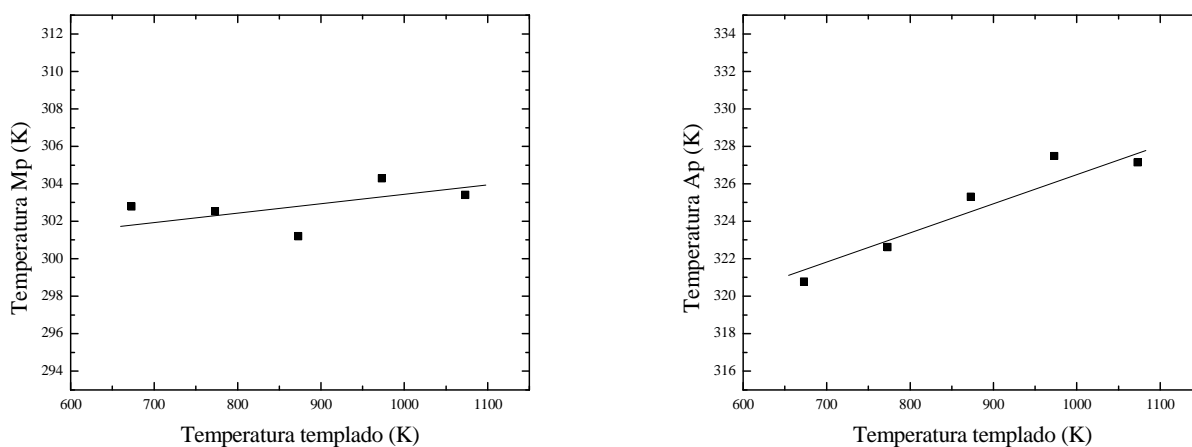
En la figura IV.III. se tiene una imagen clara en la que se aprecia que todos los picos de la transición de fase varían mínimamente también en la transformación inversa, lo que confirma lo expuesto anteriormente. En este caso las temperaturas de los picos de transformación son 327.1K, 327.5K, 325.3K, 322.6K y 320.8K en orden decreciente en la progresión de tratamientos térmicos de templado desde 1073K hasta 673K.

A pesar de que en este caso la diferencia entre los valores de temperatura máximo y mínimo es algo más elevada (en torno a 7K), esta sigue siendo despreciable en comparación con los resultados de los sistemas ternarios ya estudiados nombrados anteriormente.

A continuación, para tener una visión más clara de la escasa evolución que han sufrido los picos de transformación, se adjuntan una tabla de datos con todas las temperaturas de los picos y una gráfica de tendencias donde se ven representados:

Temperatura de templado (K)	Mp (K)	Ap (K)
1073	303,4	327,1
973	304,3	327,5
873	301,2	325,3
773	302,5	322,6
673	302,8	320,8

*Tabla IV.I: Valores de las temperaturas de la transformación martensítica directa e inversa obtenidas en cada uno de los tratamientos térmicos de templado.*



*Figura IV.IV: Representación de las tendencias que siguen los datos obtenidos en la tabla IV.I.*

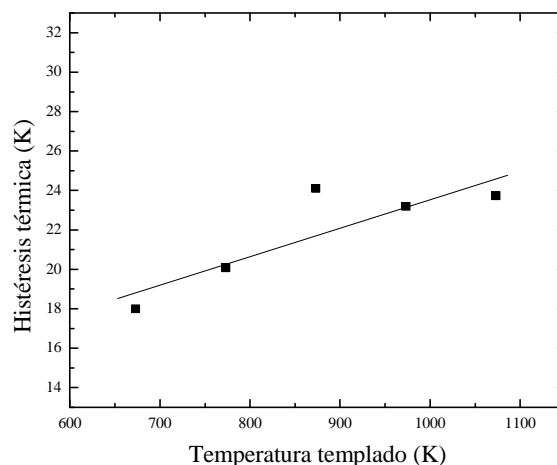
En estas gráficas de tendencia se observa la mínima variación de la temperatura de los picos de transformación según aumenta la temperatura de templado. En ellas se refleja lo comentado anteriormente, ya que la temperatura de Mp se mantiene aproximadamente constante mientras que los valores de Ap parecen tener una cierta tendencia, aunque prácticamente despreciable.

En resumen, parece que la aleación presenta estabilidad frente a los tratamientos térmicos, ya que se ha podido comprobar que apenas afectan a la temperatura de transformación. Este resultado marca un cambio en este tipo de aleaciones ternarias ya que las estudiadas hasta ahora presentaban una gran sensibilidad a ellos.

Para buscar una posible explicación a este incremento de la diferencia de temperaturas en la transformación martensítica inversa con respecto a la directa, simplemente tenemos que fijarnos en la histéresis del proceso. Como se ha comentado antes, los defectos estructurales como las variantes y las dislocaciones implican un desplazamiento térmico mínimo en la transformación martensítica. Este efecto, unido a las pequeñas variaciones de histéresis que se puedan dar en el proceso y por las que varía la temperatura de la transición de fase inversa, dan lugar a una mayor diferencia entre los valores obtenidos. Además, estas pequeñas variaciones de histéresis provocan que los picos más definidos no tengan porque tener una temperatura de transformación más baja. Para tener una percepción real de cómo ha variado este parámetro se propone una comparativa de la histéresis de la transición de fase en función del tratamiento térmico:

Temperatura de templado (K)	Histéresis [Ap – Mp] (K)
<b>1073</b>	23,8
<b>973</b>	23,2
<b>873</b>	24,1
<b>773</b>	20,1
<b>673</b>	18,0

*Tabla IV.II: Valores de histéresis obtenidos en cada una de las transiciones de fase.*

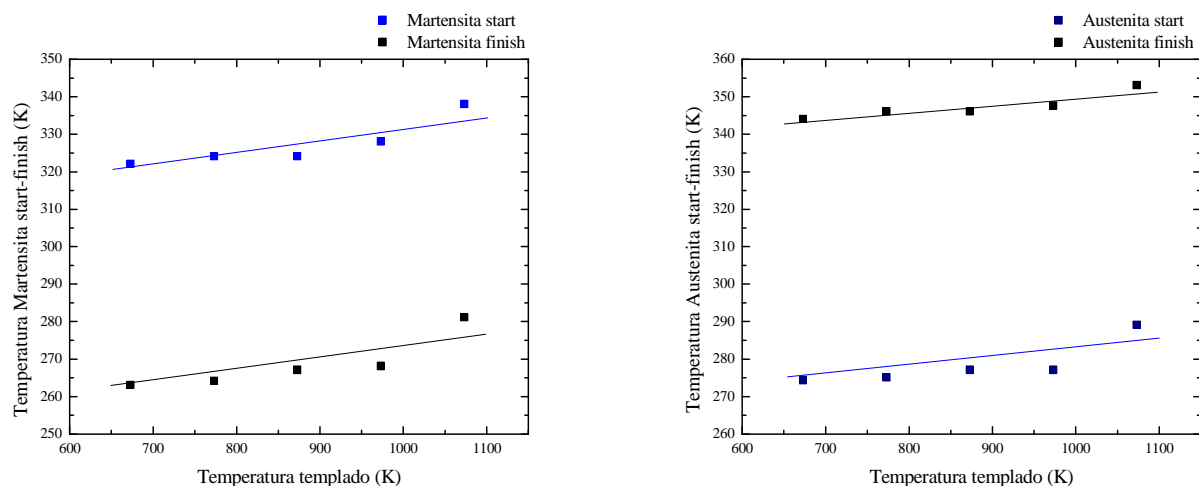


*Figura IV.V: Representación de las tendencias que siguen los datos obtenidos en la tabla IV.II.*

En lo referido a los puntos de inicio y final de la transformación martensítica tanto directa como inversa, ocurre algo bastante similar a lo visto en los picos, ya que se puede apreciar cierta tendencia pero esta es despreciable, por lo que las variaciones se asocian tanto a los pequeños defectos estructurales como a la histéresis en el caso de la transformación inversa.

Temperatura templado (K)	Martensita Start [Ms] (K)	Martensita Finish [Mf] (K)	Austenita Start [As] (K)	Austenita Finish [Af] (K)
1073	338	281	289	353
973	328	268	277	347
873	324	267	277	346
773	324	264	275	346
673	322	263	274	344

**Tabla IV.III:** Valores de las temperaturas de inicio y fin de las transformaciones martensíticas directa e inversa obtenidas en cada uno de los tratamientos térmicos de templado.



**Figura IV.VI:** Representación de las tendencias que siguen los datos obtenidos en la tabla IV.II.

Como se puede apreciar la tendencia de los parámetros es muy similar, y en todos los casos con una pendiente realmente escasa. A pesar de que la escala de las gráficas es algo mayor para representar los datos en conjunto, la variación es pequeña en comparación con los sistemas ya estudiados como ocurría en el caso de la temperatura de los picos de transformación, ya que el sistema Ni-Mn-Ga tiene una variación de 20K aproximadamente y el sistema Ni-Mn-In de casi 90K.

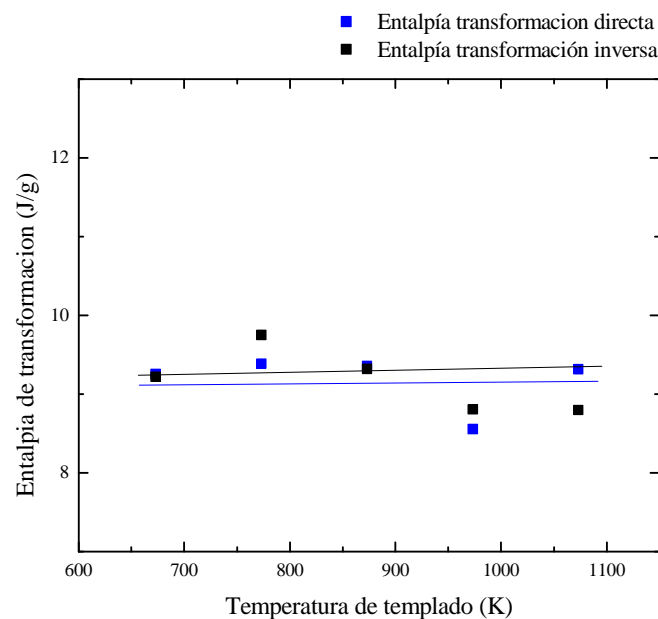
En los cuatro casos parece existir una tendencia mínimamente creciente, pero a pesar de establecer el criterio de elección de los puntos en el 5% de la transformación inicial y final de los picos, los datos obtenidos pueden variar levemente en función de la forma del pico. Por este motivo, se deduce que existe una mínima variación entre los valores representados, pero que es similar a la diferencia de la existente en los picos de transformación, y por tanto se puede considerar mínima.

En lo referido a las entalpías específicas de los picos, estas también varían levemente. Como se puede ver en las figuras IV.II. y IV.III. existen picos más altos y estrechos que otros,

dependiendo de las variantes y dislocaciones existentes en las muestras de cada tratamiento térmico. En principio se compensa la altura de los picos más estrechos con la anchura de los más bajos, pero aún estableciendo un criterio para designar los puntos límites de la transformación, se dan pequeñas variaciones en los valores entálpicos, aunque se puede tomar como una entalpía aproximadamente constante.

Temperatura de templado (K)	Entalpía transformación directa (J/g)	Entalpía transformación inversa (J/g)
1073	9,3	8,8
973	8,6	8,8
873	9,4	9,3
773	9,4	9,7
673	9,3	9,2

**Tabla IV.IV:** Valores de las entalpías de las transformaciones martensíticas directa e inversa obtenidas en cada uno de los tratamientos térmicos de templado.



**Figura IV.VII:** Representación de las tendencias que siguen los datos obtenidos en la tabla IV.IV.

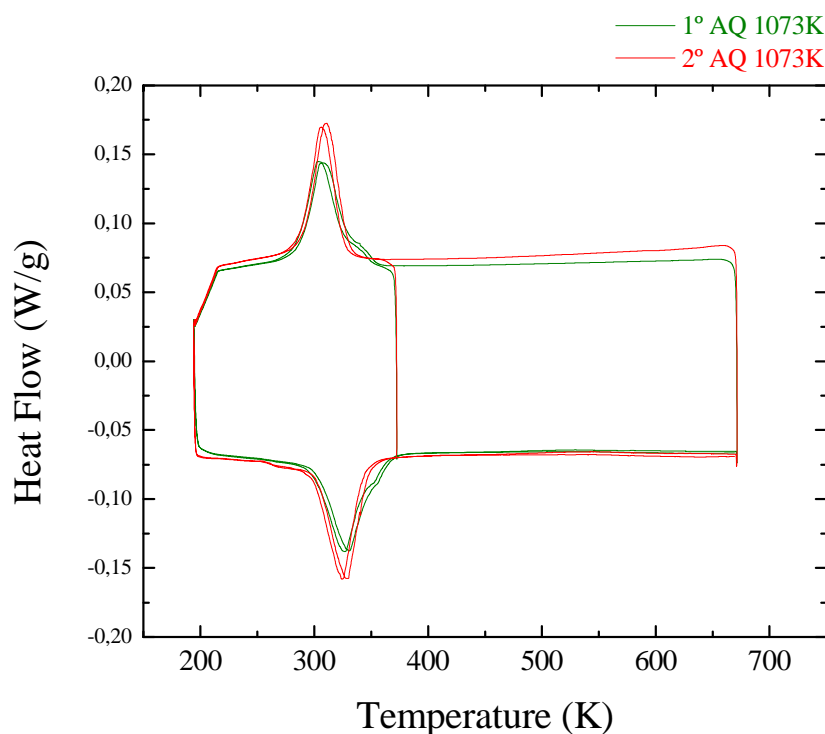
En esta figura se puede corroborar lo expuesto anteriormente, ya que los valores de las entalpías permanecen prácticamente constantes, con variaciones menores de 1 J/g entre los valores máximo y mínimo. Esto, reitera que la entalpía permanece constante en todos los análisis y no varía al cambiar las temperaturas de los tratamientos térmicos de templado.

Con el estudio de todos estos parámetros se ha demostrado que la aleación ternaria realizada es muy estable frente a los tratamientos térmicos, que es uno de los objetivos en este

proyecto, aunque más adelante se van a estudiar más parámetros como la respuesta de la temperatura de curie a estos tratamientos, ya que no se ha podido observar mediante el calorímetro diferencial de barrido.

Tras dar por finalizado el estudio calorimétrico de la progresión de tratamientos térmicos, y con el objetivo de verificar los resultados anteriores, se van a realizar diversas pruebas. Estas nos servirán para comprobar de nuevo si el orden atómico realmente afecta a la aleación y por consecuencia a la transformación martensítica.

Lo primero que se va a chequear es el carácter repetitivo de la transformación martensítica. Para realizar dicha tarea se va a utilizar el DSC, mediante el cual se hará un análisis a una muestra templada desde una temperatura dada (1073K por ejemplo), y se hará una comparativa con el análisis ya realizado de la muestra con el mismo tratamiento térmico.

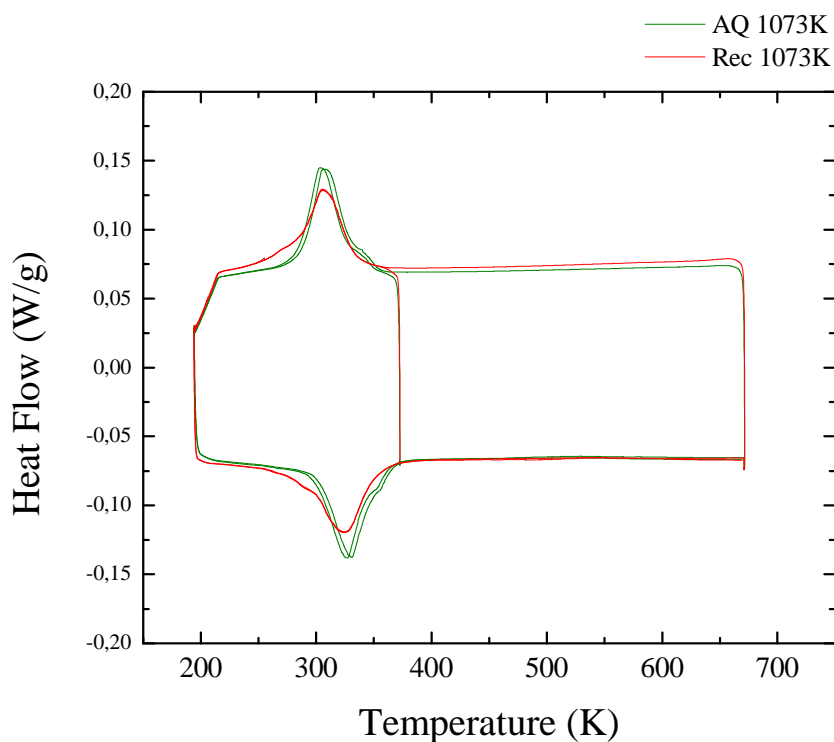


**Figura IV.VIII:** Comparativa de dos termogramas realizados a muestras con el mismo tratamiento térmico de templado para comprobar la reversibilidad de la transformación.

Como se puede apreciar en la figura IV.VIII, ambas gráficas son muy similares. Se puede observar que en uno de los termogramas aparece una pequeña interfase, ya que corresponde a un análisis realizado justo después del proceso de eliminación de las dendritas y puede que en esta muestra aun hubiera pequeñas diferencias composicionales. En el otro termograma los picos están más definidos porque a partir del primer análisis se han realizado numerosos tratamientos térmicos que han contribuido a homogeneizar del todo la muestra, lo que ha llevado a la desaparición de esta interfase. Como consecuencia, la entalpía que se utilizaba en esta interfase ha pasado a formar parte de la entalpía del pico de transformación de fase, lo cual ha hecho que incremente su altura considerablemente. Además, se ha comprobado que

tanto la transformación martensítica directa como la inversa se producen a la misma temperatura, por lo que el carácter reversible de este tipo de transformación queda confirmado.

Una vez comprobada la repetitividad de los tratamientos de templado que se han realizado con anterioridad se va a proceder a realizar otro análisis. Este se va a realizar con la intención de descubrir si varía la temperatura de los picos de transformación en función del grado de orden atómico comparando ahora dos tratamientos a una misma temperatura, uno de templado en agua a 273,15K desde una temperatura de 1073K (por lo que su estructura estará desordenada), y otro enfriado lentamente desde la misma temperatura (por lo que su estructura estará completamente ordenada). Dicha comparativa se puede ver reflejada en la figura IV.IX.



**Figura IV.IX:** Comparativa de dos termogramas realizados a muestras con diferente tratamiento térmico (templado-recocido) desde una misma temperatura (1073K).

Al igual que en el anterior caso, se pueden observar diferencias a simple vista, ya que en el caso del templado tiene una pequeña interfase en la zona de baja temperatura de los picos por el motivo explicado anteriormente, y en el caso del recocido parece tener otra pequeña interfase en su zona de alta temperatura, probablemente debida al enfriamiento lento. Esta diferencia hace que la altura de los picos varíe, pero el valor clave que define la transformación martensítica, que es el del pico, sigue apareciendo a la misma temperatura.

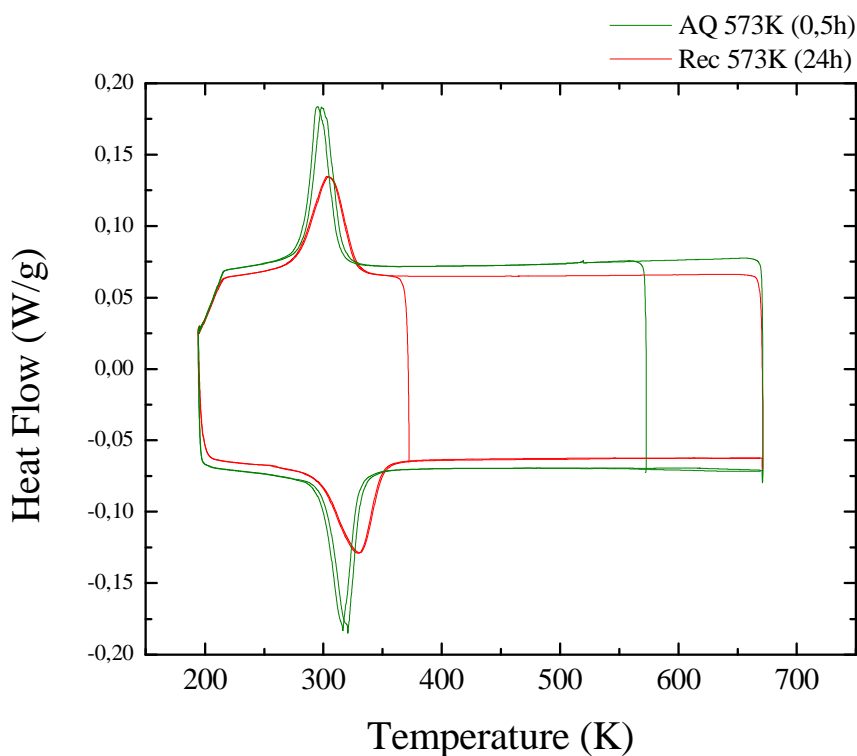
Esta comparativa parece indicar que los tratamientos térmicos afectan muy poco a la temperatura de transición de fase, ya que la muestra recocida con enfriamiento lento debería

tener la estructura ordenada y la muestra templada desordenada, y sin embargo la temperatura de la transformación martensítica coincide en ambos termogramas.

Cabe la posibilidad de que el tiempo de recocido no haya sido suficiente para ordenar la estructura de la muestra. Por tanto, como ultima comprobación para poder indicar que esta aleación es estable frente a los tratamientos térmicos, se va a introducir como variable el tiempo de dichos tratamientos.

Para intentar ver si se produce alguna diferencia entra la temperatura de la transformación martensítica de dos muestras, se va a realizar una nueva comparativa. Esta consistirá en el termograma de una muestra templada desde una determinada temperatura y el de otra muestra recocida durante 24 horas a esa misma temperatura y enfriada lentamente.

En este caso se elige para la comparativa una temperatura inferior. Se decide realizar los tratamientos térmicos a 573K ya que esta temperatura es inferior que la temperatura de orden-desorden en otros sistemas similares (Ni-Mn-Ga; Ni-Mn-In), por lo que se intuye que también lo será para este sistema. Por tanto, como se puede ver en la figura IV.X, se realiza un análisis DSC de una muestra templada a 573K, y otro de una muestra recocida durante 24 horas a la misma temperatura, para representarlos en conjunto y comparar la temperatura de los picos de transformación.



**Figura IV.X:** Comparativa de dos termogramas realizados a una muestra templada desde 1073K y a una muestra recocida durante 24 horas a la misma temperatura con enfriamiento lento.

Se puede observar que las temperaturas de los picos de transformación han cambiado, aunque no lo suficiente ya que en los sistemas ternarios ya estudiados esta diferencia es muchísimo

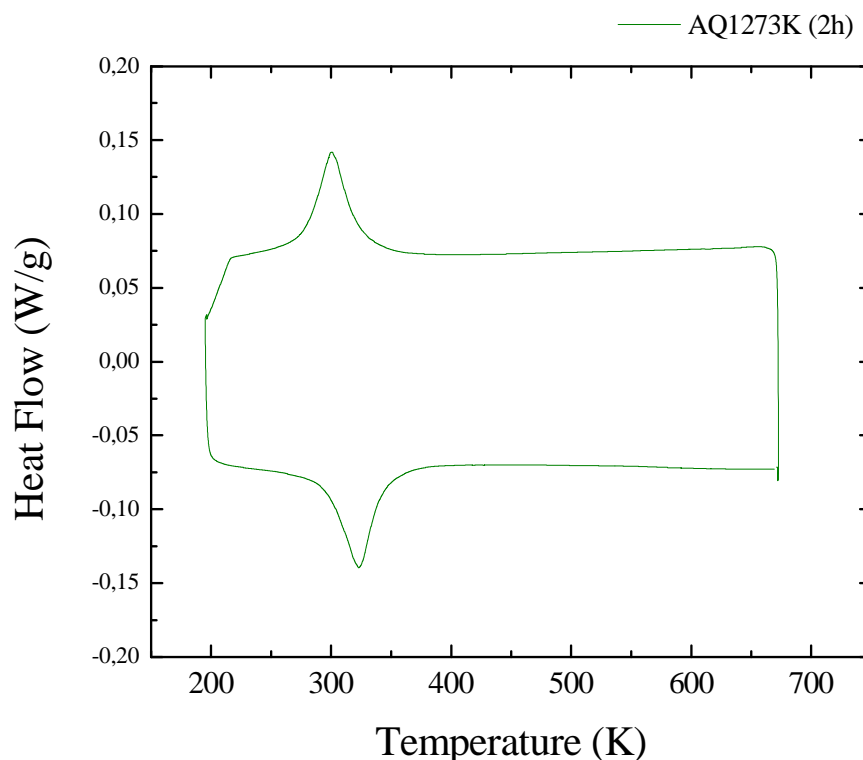


mayor. Además se puede observar la notable diferencia entre la altura y anchura de ambos picos, por lo que esta diferencia de temperaturas se puede asociar a que en el recocido se han eliminado muchos microdefectos estructurales mientras que en la muestra recién templada siguen existiendo.

Por tanto, tras realizar el estudio calorimétrico y realizar estas pruebas posteriores, se puede intuir que los tratamientos térmicos no afectan al orden de la estructura y por consecuencia no afectan a la temperatura de transformación, por lo que es un material muy estable frente a ellos.

Antes de finalizar el estudio calorimétrico, se pretende analizar alguna muestra para tratar de encontrar algún pico exotérmico a alta temperatura asociado a defectos de orden, y si es así, estudiarlo. En las aleaciones ternarias de este tipo ya estudiadas, aparece un pico exotérmico de desorden-orden en torno a 600K, el cual hace que la estructura cambie su tipo de orden a uno más ordenado y en consecuencia, varía la temperatura de la transformación martensítica una vez alcanzado este pico exotérmico.

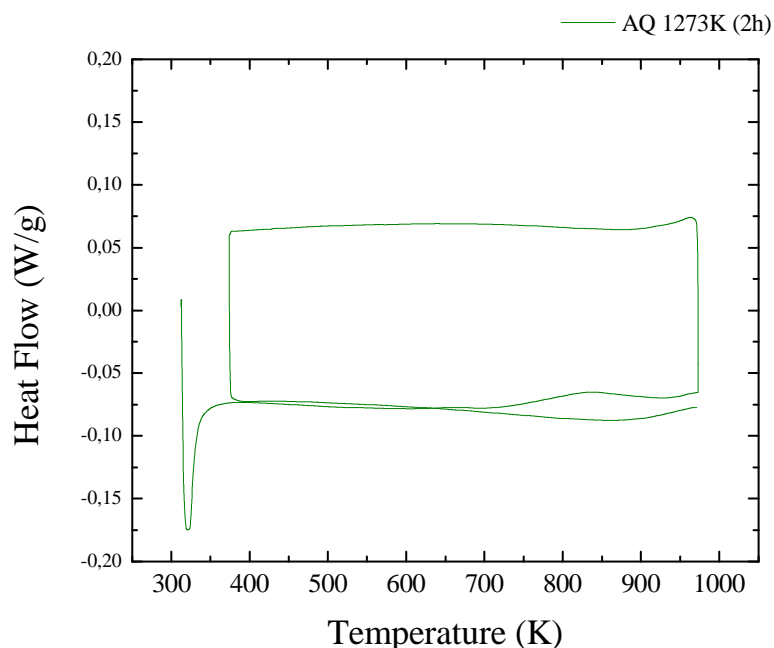
Para intentar observar la aparición de un pico exotérmico similar, se va a proceder a un análisis DSC sobre una muestra templada a 1273K, es decir, con su estructura muy desordenada, mediante una rampa de incremento de temperatura hasta 673K, para comprobar si el comportamiento de esta aleación en este aspecto es similar a las ya estudiadas.



**Figura IV.XI:** Termograma DSC correspondiente a una muestra templada desde 1273K, en el que se busca un posible pico exotérmico de desorden-orden a alta temperatura.

Como se puede observar en la figura IV.XI el resultado es muy claro, ya que la línea base de la rampa de calentamiento no varía, por lo que parece ser que no existe ningún pico exotérmico de transición entre desorden y orden estructural para esta aleación.

Con el fin de estudiar algún proceso a alta temperatura, se va a emplear un sistema refrigerador denominado FACS en el dispositivo DSC para realizar sus mediciones, mediante el cual se puede llegar a los 973K aproximadamente. Para realizar el análisis se va a emplear un fragmento de la misma muestra templada desde 1273K por poseer un gran desorden estructural.



**Figura IV.XII:** Termograma FACS correspondiente a una muestra templada desde 1273K, en el que se busca un posible proceso exotérmico de orden, precipitación, etc. a alta temperatura.

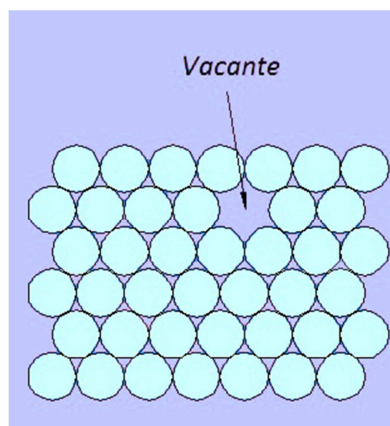
Se han realizado dos ciclos de calentamiento (con el fin de estudiar la irreversibilidad del proceso exotérmico de alta temperatura en caso de que hubiera) y uno de enfriamiento. El primer ciclo de barrido empieza en torno a 300K (temperatura ambiente) y sube hasta 973K en intervalos de 10K/min. En este punto comienza la fase de enfriamiento, que es descontrolada. Para no tardar un excesivo tiempo en llegar a temperatura ambiente se corta la bajada de temperatura en torno a 373K y se vuelve a realizar el ciclo de subida de temperatura hasta 973K para compararlo con el primero.

El análisis empieza a temperatura ambiente formando el pico de transformación inversa, ya que es justo la temperatura a la que transforma la aleación. Si se centra la atención en la región de alta temperatura (700K - 1000K), se puede observar la presencia de un pico exotérmico en la primera rampa de calentamiento. Este pico es mucho más fácil de apreciar cuando se realiza la segunda rampa de calentamiento, ya que en esta no aparece y simplemente se dibuja en la gráfica la línea base, por lo que la comparativa entre ambas hace

mucho más notable la diferencia. El hecho de que no se observe el pico en la segunda rampa de calentamiento indica la irreversibilidad del proceso.

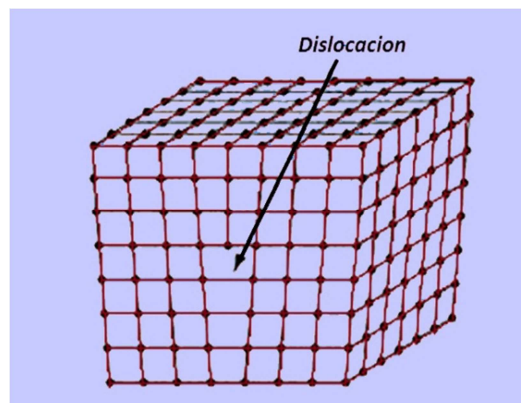
Dado que en sistemas de aleaciones similares el proceso exotérmico de orden-desorden tiene lugar a temperaturas más bajas, cabe plantear la posibilidad de que este pico corresponda a un proceso de optimización estructural, el cual podría abarcar la eliminación de defectos en la estructura de la aleación como podrían ser:

- Vacantes o ausencia de átomos aislados en ciertas posiciones de la estructura: Las vacantes se producen durante el proceso de solidificación por las perturbaciones locales y podrían dificultar el proceso de cizalladura en la transformación martensítica.



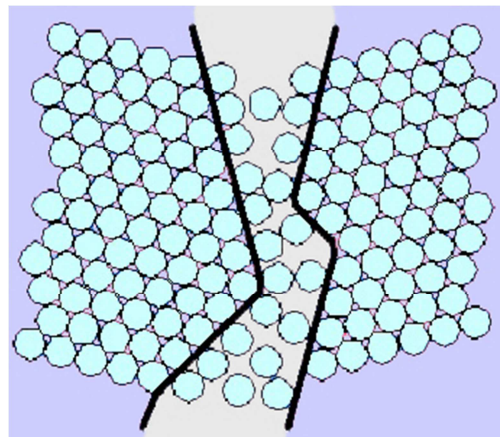
**Figura IV.XIII:** Representación gráfica de una vacante en una estructura atómica.

- Dislocaciones en la estructura, o ausencia conjunta de átomos alineados en subplanos: La existencia de dislocaciones en los materiales metálicos justifican la plasticidad y fluencia que poseen. Son defectos que dan lugar a una distorsión de la red centrada en torno a una línea. Se crean durante la solidificación de los sólidos cristalinos o por deformación plástica, por condensación de vacantes.



**Figura IV.XIV:** Representación gráfica de una dislocación en una estructura atómica.

- o Juntas de grano: La naturaleza de las juntas de grano ha sido explicada durante muchos años con la teoría de que los granos estaban separados por una capa de un espesor del orden de 100 átomos, dispuestos irregularmente. Aunque la disposición irregular fue demostrada, no se pudo demostrar el espesor de dichas películas que separan los cristales. Actualmente el borde se considera como una región estrecha de transición, de 2 a 3 átomos, a través de la cual los átomos pasan de los grupos de nudos de un cristal a los del otro. En esta imagen en la que se representa la frontera entre dos granos se puede observar la explicación anterior gráficamente.

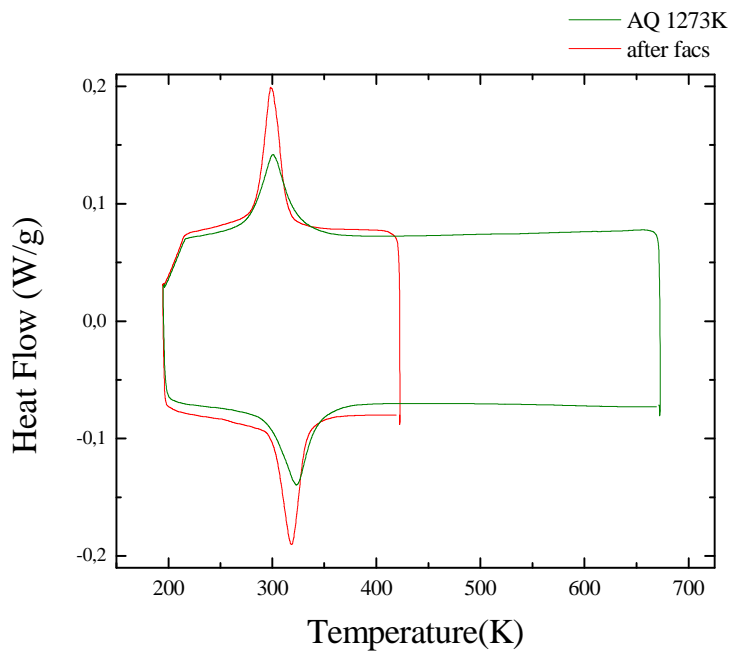


**Figura IV.XV:** Representación gráfica de una junta de grano en una estructura atómica.

Para clarificar la naturaleza del pico exotérmico, aunque se sospeche que es debido a un proceso de eliminación de los defectos anteriormente nombrados, se realiza un análisis que pueda indicarnos intuitivamente si la naturaleza del pico exotérmico es de orden-desorden o no. Al ser necesario un análisis DSC con el sistema de refrigeración RCS para realizar una comparativa de los picos de transformación martensítica con otro termograma, es necesario volver a colocar este sistema refrigerador y calibrar el DSC antes de realizar cualquier medición.

El objetivo de esta comparativa es muy sencillo. Se trata de realizar dos análisis en el DSC, uno a la pieza en la que no se haya producido el pico exotérmico y otro a la pieza en la que si se haya producido dicho pico. Es decir, lo que se quiere hacer gráficamente es, comparar dos análisis del DSC de antes y después del pico exotérmico para ver si la estructura de la aleación ha cambiado de orden y por lo tanto la gráfica se ha desplazado notablemente.

Por tanto, se realiza el análisis, para el que se puede usar el mismo fragmento utilizado en el FACS, ya que este fragmento ha sufrido el proceso exotérmico por lo que es el idóneo para el DSC. Antes de meterlo en el calorímetro se lija sutilmente para quitar el óxido que ha aparecido durante el análisis del FACS, y tras cambiar los pans a otros de aluminio se coloca el fragmento.



**Figura IV.XVI:** Comparativa de dos termogramas realizados a una muestra anterior al pico exotérmico de alta temperatura y a otra posterior a él.

Como se puede apreciar en la figura IV.XVI, el cambio entre las temperaturas del pico de transformación martensítica es muy pequeño. Objetivamente, el pico de transformación martensítica en la rampa de subida de temperatura desciende en 4K y en la rampa de bajada de temperatura desciende en 3K. Por tanto el resultado se puede resumir en que existe desplazamiento de los picos de transición de fase, pero este es muy pequeño. Si hubiera sido más significativo, se podría llegar a la conclusión de que el pico era una transición entre desorden y orden, pero al ser tan pequeño se puede achacar a otros motivos, como en este caso, a la eliminación de defectos.

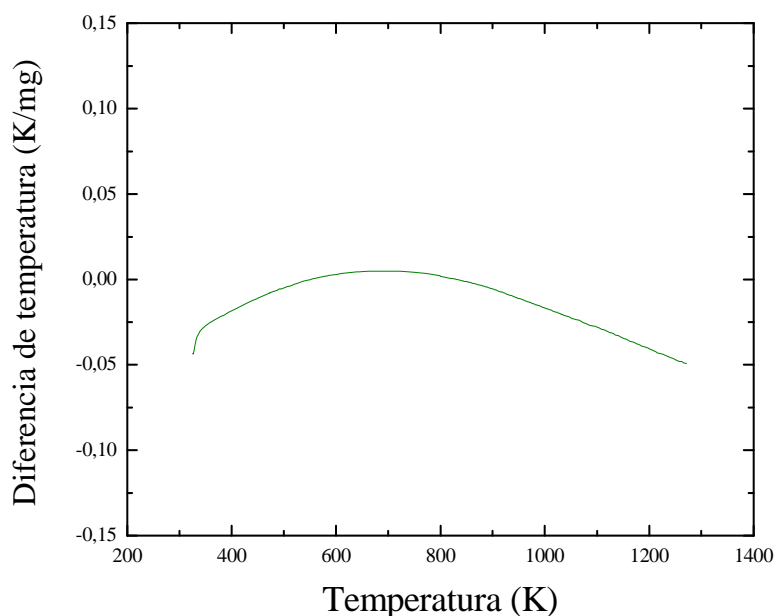
Apoiando esta teoría hay un factor claramente visible. En la figura IV.XI, los picos de la transformación martensítica son algo más estrechos y mucho más altos tras el proceso exotérmico de alta temperatura, lo que también indica que se ha llevado a cabo la eliminación de algunos defectos como los citados anteriormente y ahora la transformación está realizada de una forma mucho más definida.

Una vez resuelto el origen del pico exotérmico, se plantea la duda de si existe o no para esta aleación el pico exotérmico de desorden-orden, y el consiguiente pico endotérmico de orden-desorden de alta temperatura. Para salir de dudas se decide como último recurso la utilización del dispositivo DTA, el cual realiza un análisis calorimétrico parecido a los anteriores en el que detecta los procesos o cambios de fase que sufre la muestra analizada, con la ventaja de que es capaz de aumentar la temperatura de análisis muy por encima de los dispositivos de medida anteriores.

Como se ha podido observar el pico exotérmico de desorden-orden no ha aparecido a temperaturas inferiores a 973K, por lo que se quiere salir de dudas mediante el análisis DTA,

para comprobar si no existe para esta composición de la aleación Ni-Mn-Sn, o existe pero a muy alta temperatura, lo cual sería a su vez novedoso para este tipo de aleaciones.

Por tanto, se realiza el análisis DTA desde temperatura ambiente hasta 1300K, temperatura más que suficiente para comprobar si se produce algún proceso de variación de orden a alta temperatura. En la figura IV.XVII. se observa el resultado del análisis realizado a una muestra de la aleación recocida a 1273K con enfriamiento lento.



*Figura IV.XVII: Análisis calorimétrico DTA sobre una muestra recocida a 1273K.*

Para obtener un buen resultado, solamente hace falta realizar una rampa de calentamiento. A pesar del aspecto curvo de la gráfica DTA, este trazado corresponde a la línea base que se dibuja al realizar el análisis. Esto quiere decir que, al no haberse detectado procesos o transiciones de fase, el pico exotérmico de desorden-orden y el endotérmico de orden-desorden no existen para la composición fija.

### **4.3. Estudio magnético**

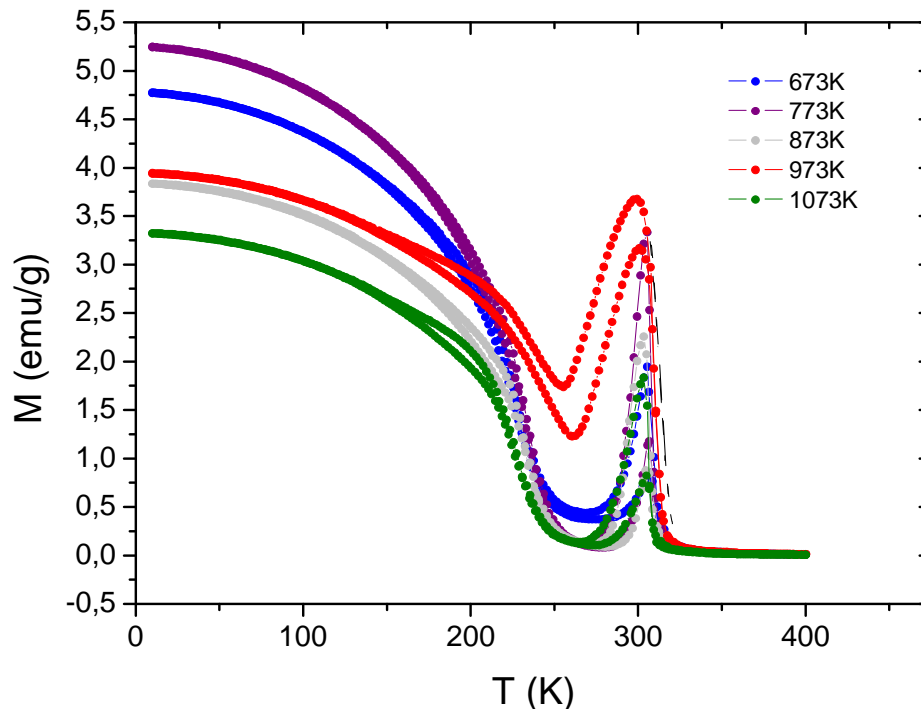
#### **Transición magnética e imanación de saturación**

La aleación que es objeto de estudio es una aleación con memoria de forma ferromagnética, lo que hace muy interesante el estudio de la transición magnética del material entre sus estados ferromagnético y paramagnético. Como se ha visto en los anteriores termogramas DSC, dicha transición magnética queda oculta por los picos de la transición de fase, ya que coinciden en el mismo rango de temperaturas.

Como se ha dicho, es sabido que en la temperatura de Curie existe un cambio en el magnetismo de la muestra, por lo que se aprovecha esta circunstancia para identificar dicho punto y la temperatura a la que se produce esta transformación de segundo orden. Para ello se va a realizar un estudio de las propiedades magnéticas de las muestras obtenidas tras la anterior progresión de tratamientos térmicos, y se va a realizar mediante un magnetómetro tipo SQUID ("Superconducting Quantum Interference Device") existente en el laboratorio. 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.

Para ser más concretos, el estudio que se va a realizar sobre los fragmentos constará de dos rampas de aumento y disminución de temperatura, realizadas entre 10K y 400K. Estas se van a realizar primero a bajo campo magnético ( $H=0,01$  Teslas) y posteriormente a alto campo magnético ( $H=6$  Teslas). El análisis en ambos campos es necesario para identificar mejor varios parámetros que se van a someter a estudio, por lo que se utilizara el campo de bajo magnetismo para obtener los valores de curie en la fase martensita y en la fase austenita, y el de campo de alto magnetismo para obtener los valores de la imanación de saturación

Como se puede ver en la figura IV.XVIII, en primer lugar se realizan las medidas magnéticas SQUID a bajo campo ( $H=0,01T$ ) en función de la temperatura. Estas se realizan a cada una de las muestras de la progresión de tratamientos térmicos de templado entre 673K y 1073K.



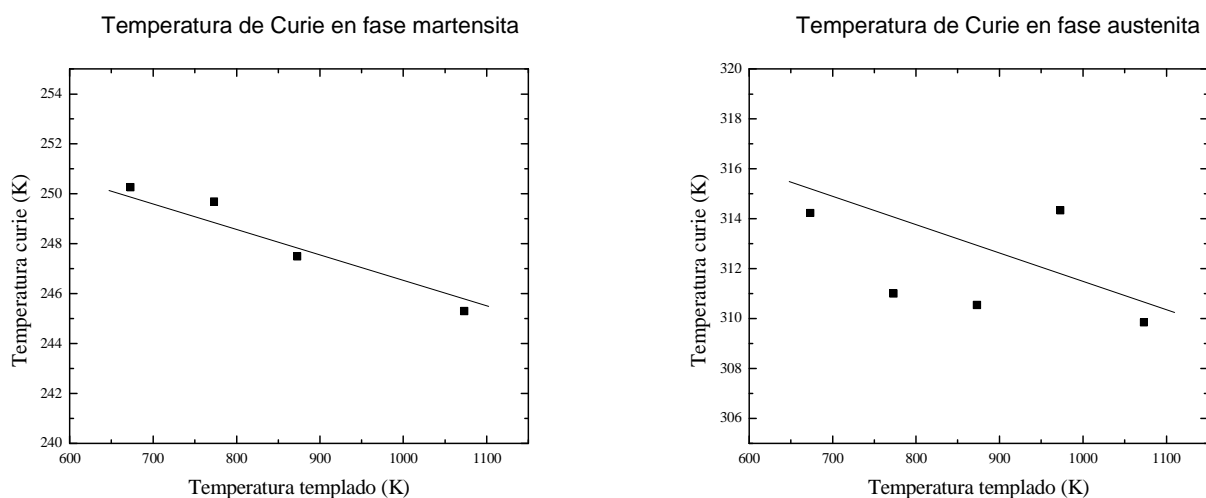
**Figura IV.XVIII:** Comparativa de análisis magnéticos SQUID entre muestras de la aleación con tratamientos térmicos de templado de entre 673K y 1073K, sometidas a un campo magnético externo de 0,01T para caracterizar la transición magnética en las fases austenita y martensita.

Tal y como se aprecia en la figura IV.XVIII, todas las muestras han tenido una buena respuesta magnética puesto que las rampas de calentamiento y enfriamiento se pueden considerar curvas representativas de los análisis SQUID. El único dato que no se tomará en cuenta es el de la transición magnética de la fase martensita en la muestra templada a 973K, ya que a pesar de mostrar un comportamiento muy similar a las demás, su aproximación podría llevar a valores equívocos.

A simple vista se puede decir que se aprecia cierta variación de temperatura en las transiciones magnéticas de ambas fases, pero que esta es muy pequeña, ya que la mayoría de ellas aparecen superpuestas y solo se aprecia una pequeña diferencia en sus temperaturas de aparición. Para realizar un análisis objetivo se extraen los datos de las temperaturas en las que se dan las transiciones magnéticas en las fases martensítica y austenítica, los cuales se recogen en la tabla IV.V. En ambos casos dichas transiciones aparecen bastante marcadas, pero en el caso de la fase martensítica es necesario realizar una pequeña interpolación mediante rectas para obtener el valor más aproximado posible de este parámetro.

Temperatura de templado (K)	Transición magnética fase martensítica (K)	Transición magnética fase austenítica (K)
1073	245,3	309,8
973	-----	312,3
873	247,5	310,5
773	249,7	311,0
673	250,3	314,2

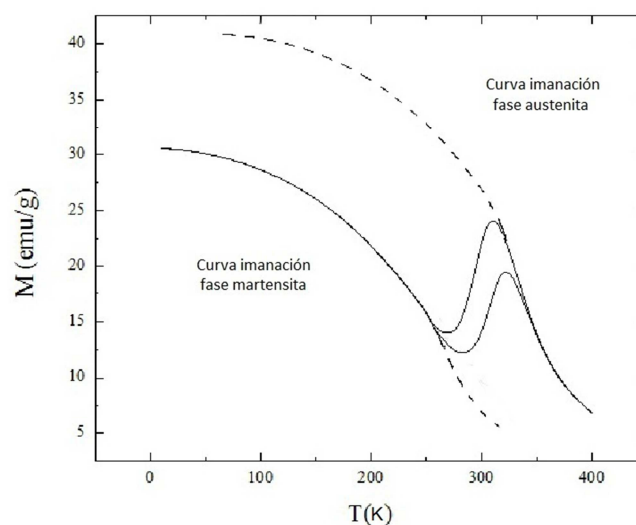
**Tabla IV.V:** Valores de las transiciones magnéticas de las fases martensita y austenita obtenidas en cada uno de los tratamientos térmicos de templado desde 673K hasta 1073K.



**Figura IV.XIX:** Representación de las tendencias que siguen los datos obtenidos de la tabla IV.V.



Exceptuando el valor de la transición magnética en la fase austenita correspondiente a la muestra templada desde 973K, parece que ambos parámetros siguen una progresión linear con un descenso de la temperatura de la transición magnética al aumentar la temperatura de templado. En lo que se refiere a la variación de la temperatura de Curie en la progresión, en la fase austenítica la tendencia se desplaza 5K aproximadamente. Si comparamos este incremento con el de la temperatura de Curie en la fase martensítica, se puede comprobar que es similar, ya que en el anterior caso había una diferencia entre los valores máximo y mínimo de 5K aproximadamente. Se puede llegar a la conclusión de que esta variación es muy pequeña en comparación con las obtenidas en las aleaciones ternarias ya estudiadas como las compuestas por Ni-Mn-In y Ni-Mn-Ga. Por tanto si esta diferencia es muy pequeña, refuerza la idea de la estabilidad de esta aleación frente a los tratamientos térmicos. Además, la teoría de que estos no afectan al orden se puede apoyar con la siguiente explicación.



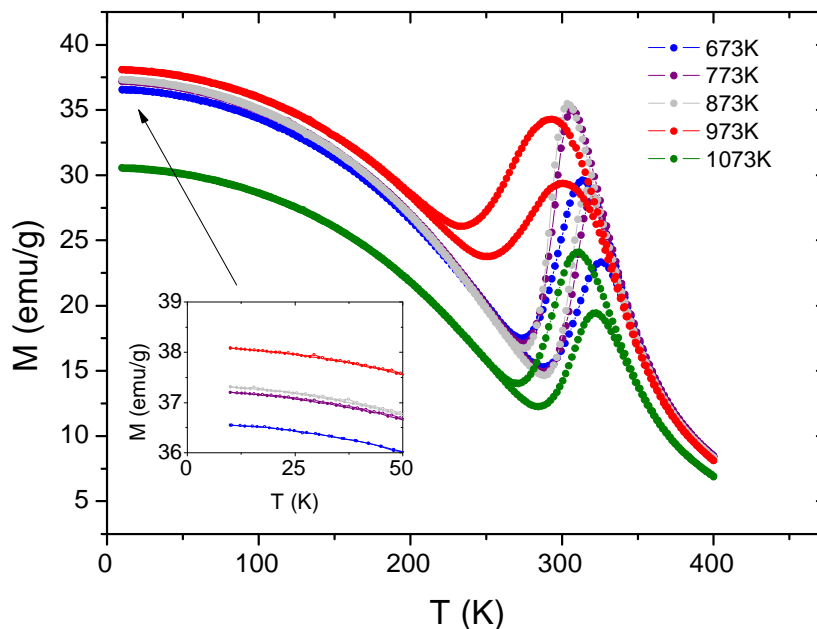
**Figura IV.XX:** Representación estándar de las curvas de imanación de las fases austenita y martensita de una aleación paramagnética.

En la figura IV.XX, a diferencia de las gráficas de los anteriores análisis del SQUID, están dibujadas en su totalidad las curvas de imanación tanto de la fase austenita como de la fase martensita. Como se puede apreciar, la imanación de saturación tiene un valor más elevado en la fase austenita que en la fase martensita, al igual que la temperatura de curie en la fase austenita tiene un valor más elevado que la temperatura de curie en la fase martensita.

Al comparar ambas fases en una variación de temperatura por ejemplo, se debería percibir una cierta diferencia. Al disminuir la temperatura de templado, teóricamente se aumenta el orden de la estructura, y consecuentemente con lo dicho antes aumenta el magnetismo. Si en este caso fuera cierto, el magnetismo aumentaría para ambas fases (tanto austenita como martensita) pero se reforzaría más el de la austenita que es la fase más magnética, es decir, variaría más. En el estudio sobre la transición magnética de este material sin embargo, además de ser una variación escasa, es para ambas fases la misma, lo que da a entender que el orden es prácticamente similar al disminuir la temperatura de templado, y por tanto el magnetismo también lo es.

Una vez realizado el estudio sobre estos parámetros se realiza un estudio similar para la imanación de saturación de la aleación. Para este caso se realiza la misma progresión de análisis con las mismas muestras, pero en este caso sometiéndolas a un campo externo de 6

Teslas, un campo magnético bastante más intenso para asegurar que todos los dominios magnéticos se orientan en la dirección del campo externo aplicado. La imanación de un material ferromagnético aumenta al disminuir la temperatura, por lo que se tomará el valor de la imanación de saturación en la temperatura más baja posible, que en este caso se da en torno a los 10K.

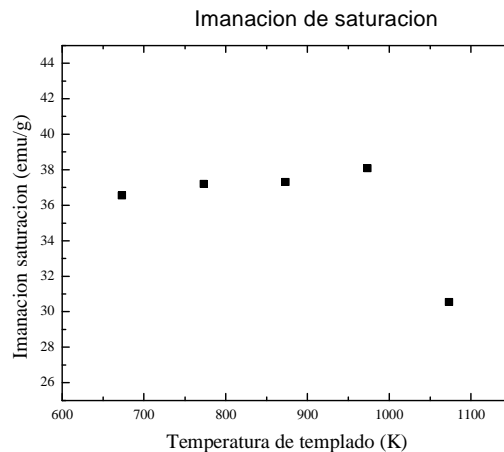


**Figura IV.XXI:** Comparativa de análisis magnéticos SQUID entre muestras de la aleación con tratamientos térmicos de templado de entre 673K y 1073K, sometidas a un campo magnético externo de 6 Teslas para el estudio de la evolución de la imanación de saturación.

Como se puede comprobar en la imagen la respuesta magnética de las muestras se ha ensanchado notablemente al aumentar el campo magnético aplicado a 6 T. Exceptuando la curva correspondiente a la muestra templada desde 1073K, todos los valores de la imanación de saturación han resultado muy similares, por lo que a simple vista parece que la variación de sus valores es pequeña. Con el objetivo de apreciar mejor esta diferencia de forma gráfica, se ha introducido un aumento de la zona estudiada en la que se pueden observar más claramente los valores finales de las curvas. Para realizar el estudio de forma objetiva se extraen los valores de la imanación de saturación de cada curva.

Temperatura de templado (K)	Imanación de saturación (emu/g)
<b>1073</b>	30,542
<b>973</b>	38,083
<b>873</b>	37,312
<b>773</b>	37,200
<b>673</b>	36,550

**Tabla IV.VI:** Valores de la imanación de saturación de la aleación, obtenidas en cada uno de los tratamientos térmicos de templado desde 673K hasta 1073K.

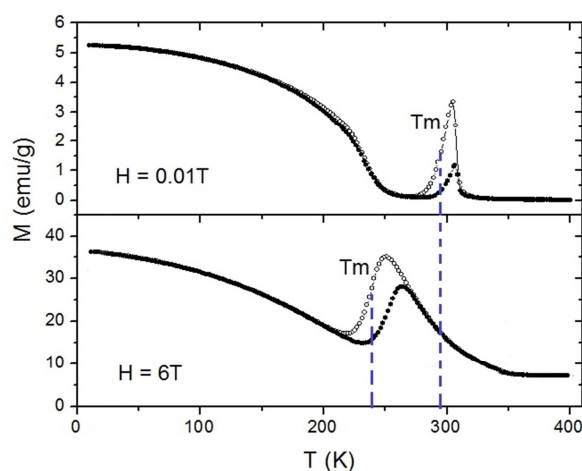


**Figura IV.XXII:** Representación de las tendencias que siguen los datos obtenidos en la tabla IV.VI.

Esta gráfica de tendencia de la imanación de saturación en función de los tratamientos térmicos de templeado muestra un resultado acorde con todos los anteriores. Como se ha comentado antes, exceptuando el valor del templeado a 1073K, el valor de la imanación de saturación se ha mantenido prácticamente constante, con una variación inferior a 2 emu/g.

La teoría afirma que cuanto más baja es la temperatura de templeado, más ordenada está la estructura de la muestra teóricamente, y por consecuencia, más magnética es, por lo que mayor debería ser el valor de la imanación de saturación. Por tanto, si el orden varía, cuanto menor sea la temperatura de templeado, mayor será la imanación de saturación. Como se ha dicho, los valores de este parámetro se mantienen prácticamente constantes por lo que esto quiere decir que el tratamiento de templeado no afecta a la imanación de saturación de la aleación en absoluto. Si bien existe un salto debido al valor del templeado a 1073K, este se puede asociar a un error de medida ya que no se corresponde con la tendencia general.

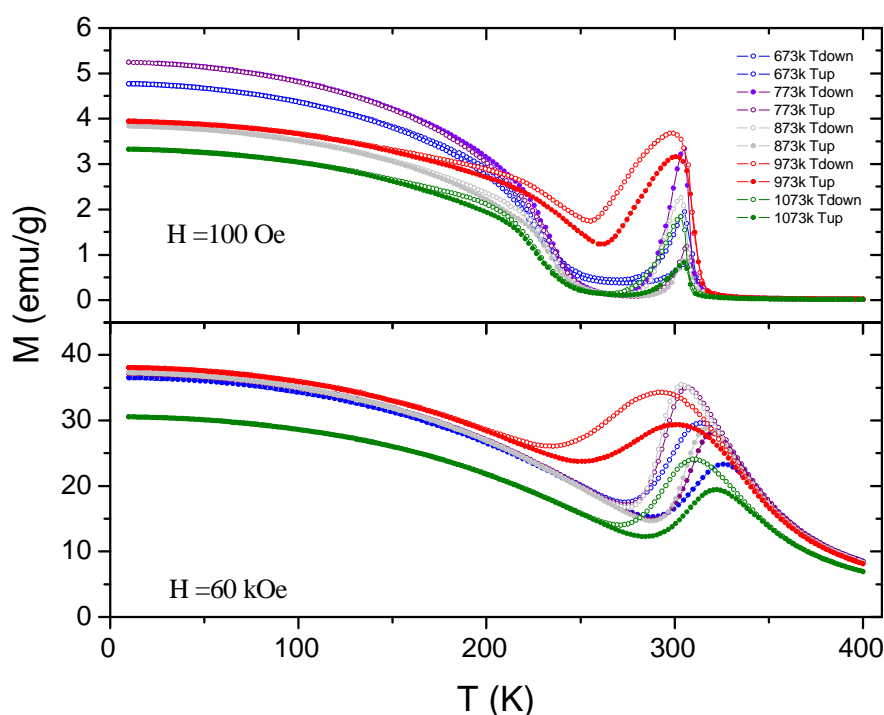
Antes de finalizar con la caracterización magnética de la aleación, es interesante el estudio de la influencia de los campos magnéticos en la temperatura de aparición de la transformación martensítica.



**Figura IV.XXIII:** Representación esquemática ilustrando el cambio de temperatura de la transformación martensítica influido por la variación del campo magnético aplicado.

Como se puede observar en la figura IV.XXIII, la transformación martensítica puede variar su temperatura en función del campo magnético aplicado. Esta propiedad se ha visto en aleaciones ternarias similares ya estudiadas como la compuesta por los elementos Ni-Mn-In, por lo que se va a comprobar gráficamente si en este caso sucede algo similar o por el contrario la intensidad del campo magnético aplicado no le afecta.

Para ello simplemente se realiza una compilación de todos los análisis y se colocan los realizados bajo un campo magnético de 0,01 T alineados justo encima de los realizados bajo un campo magnético de 6 T, para que la escala de temperaturas sea común y poder realizar así una comparación gráfica de la transformación martensítica. El resultado se puede observar en la figura IV.XXIV:



**Figura IV.XXIV:** Comparativa gráfica de la transformación martensítica en los análisis magnéticos SQUID entre los realizados bajo un campo magnético de 0,01 T y 6 T.

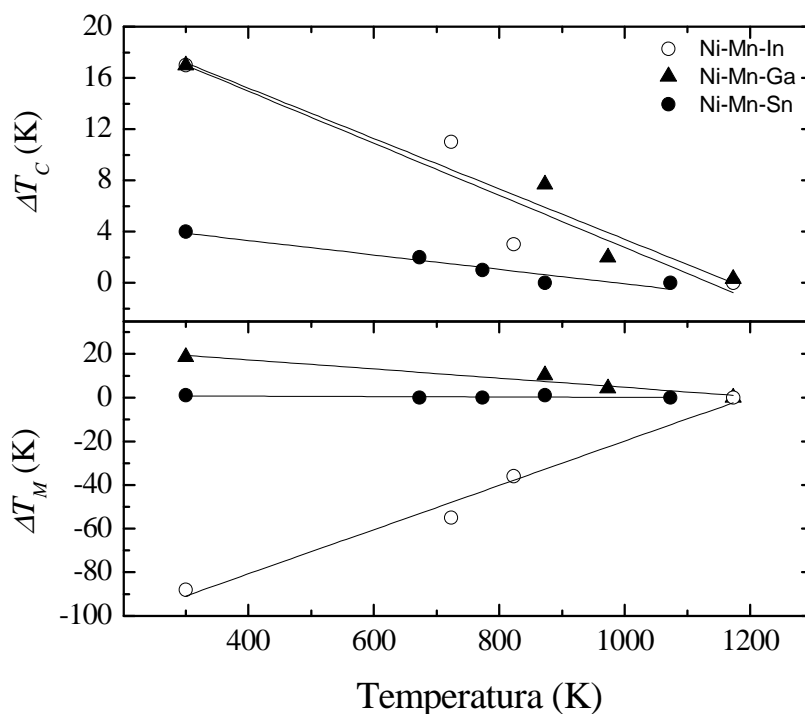
En esta comparativa se ve perfectamente que, a pesar de que la respuesta magnética se haya ensanchado a causa de aumentar el valor del campo externo, la transformación martensítica se sigue dando en la misma temperatura en ambos casos. Por tanto, en base a la comparativa realizada se puede afirmar que la transición de fase no varía en función del campo magnético aplicado.

Por tanto se puede concluir del estudio magnético que tanto las transiciones de los estados ferromagnético a paramagnético como la imanación de saturación no varían prácticamente en función de los tratamientos térmicos de templado por lo que son muy estables frente a ellos. Además se ha visto que la variación del campo magnético aplicado no afecta a la temperatura de la transformación martensítica, por lo que es estable frente a las variaciones magnéticas.

#### 4.4. Comparativa con los sistemas Ni-Mn-Ga y Ni-Mn-In

Tras haber realizado los estudios calorimétrico y magnético en los que se ha definido la relación entre los tratamientos térmicos de templado y los parámetros más importantes de la transformación martensítica y de la transición magnética de curie, se puede concluir que se ha conseguido una aleación muy estable frente a los tratamientos térmicos de templado.

Para ilustrar de alguna manera este resultado, se propone una comparativa entre los sistemas de la familia Ni-Mn-X más estudiados (X=Ga, In) y la aleación protagonista de este estudio (X=Sn). Como no se disponen de los datos de todos los parámetros estudiados, se hace una comparativa de los más representativos. En la figura IV.XXV, se puede observar la diferencia entre la variación de la temperatura de la transformación martensítica y de la transición magnética del sistema Ni-Mn-Sn y de los sistemas Ni-Mn-Ga y Ni-Mn-In.



**Figura IV.XXV:** Comparativa gráfica de la variación de las temperaturas de la transformación martensítica y de la transición magnética en función de la temperatura de templado para los sistemas Ni-Mn-X (X=Ga, In, Sn).

En la parte superior se puede apreciar la variación de la temperatura de la transición magnética en función de los tratamientos de templado, en la cual se aprecia que la variación en este sistema es aproximadamente 4 veces menor que en los sistemas del Ni-Mn-Ga y Ni-Mn-In. En la parte inferior se comprueba que la temperatura de la transformación martensítica es despreciable y se mantiene prácticamente constante en comparación con los 20K del sistema Ni-Mn-Ga y los casi 100K de diferencia del sistema Ni-Mn-In. Por lo tanto, la imagen IV.XXV. es el mejor ejemplo de que el objetivo de la estabilidad frente a los tratamientos térmicos de templado ha sido un éxito.

#### 4.5. Estudio mecánico

En este estudio mecánico para la caracterización de la aleación se va a comprobar si la variación de los tratamientos térmicos de templado afecta a la microdureza del material y por tanto se va a estudiar si influye en él y de qué forma.

Como se puede ver en la parte de la descripción de equipos, dentro del apartado de técnicas experimentales, esta es una prueba realizada por penetración, en la cual se aplica una carga compresiva sobre la superficie del material con un penetrador piramidal. Este deja una huella en el material y mediante la medición de las diagonales de la huella se obtiene un valor de microdureza, que vendrá dado en Vickers.

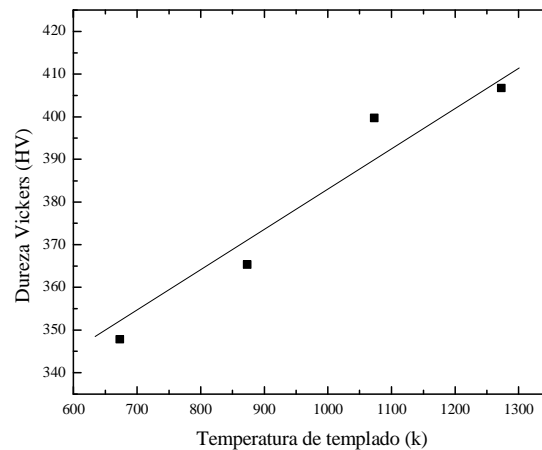
Para poder observar si realmente hay una progresión en la microdureza del material se van a realizar análisis con el microdurómetro Mitutoyo a muestras con un tratamiento térmico de templado desde 673K, 873K, 1073K y 1273K. Como las propiedades mecánicas del material pueden variar levemente dependiendo de la zona de análisis (pueden existir defectos microestructurales concretos), se van a realizar análisis en 6 zonas diferentes de cada muestra, y se obtendrá la microdureza mediante la media de los resultados analíticos.

<b>Microdureza (HV)</b>	<b>Templado 673K</b>	<b>Templado 873K</b>	<b>Templado 1073K</b>	<b>Templado 1273K</b>
<b>Zona 1</b>	334,7	386,1	393,0	405,7
<b>Zona 2</b>	362,2	370,1	397,3	408,5
<b>Zona 3</b>	358,0	348,7	400,7	404,6
<b>Zona 4</b>	345,1	376,2	405,2	408,0
<b>Zona 5</b>	339,6	348,6	396,9	405,2
<b>Zona 6</b>	347,3	362,3	405,2	408,1
<b>Media</b>	347,8	365,3	399,7	406,7

*Tabla IV.VII: Valores de la dureza Vickers obtenidos en cuatro muestras con diferente tratamiento térmico de templado para estudiar la evolución de la microdureza en función de ellos.*

Tal y como se aprecia en la figura IV.XXVI, la microdureza de la aleación es dependiente de los tratamientos térmicos de templado, ya que existe una gran diferencia (más de 50 Vickers) entre los templados desde 673K y 1273K.

Es incluso una dependencia muy superior con respecto a los sistemas ternarios ya estudiados, ya que en estos también varía la microdureza en función de los tratamientos térmicos pero en menor medida. Por ejemplo, en el sistema compuesto por Ni-Mn-Ga, esta estudiado que experimenta un aumento de 20 HVickers para la misma progresión de tratamientos térmicos de templado.



**Figura IV.XXVI:** Representación de la tendencia que siguen los datos obtenidos en la tabla IV.VI.

Como la pendiente de la línea de tendencia es positiva, se puede afirmar que a medida que aumenta la temperatura de templado, también aumenta la microdureza del material.

Además este resultado puede reforzar la teoría de la eliminación de microdefectos estructurales, ya que a medida que la temperatura de templado es mayor, mayor es la posibilidad de existencia de vacantes, dislocaciones, etc, lo que hace incrementar la microdureza del material (estos defectos hacen que la huella del microdurómetro sea menor).

#### **4.6. Conclusiones**

Con la conclusión de este estudio y tras repasar el trabajo realizado desde el comienzo del proyecto, son varias las conclusiones obtenidas:

Desde el punto de vista formativo, dicho Proyecto Fin de Carrera ha supuesto para mí el aprendizaje de numerosas técnicas experimentales y fundamentos físicos con los que me he familiarizado, así como la ampliación de mis conocimientos sobre la ciencia de los materiales y la introducción al método científico.

En referencia a las conclusiones experimentales;

En primer lugar se ha estudiado la evolución de los parámetros más representativos de la aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  en función de los tratamientos térmicos de templado con técnicas calorimétricas, magnéticas y mecánicas, por lo que se concluye que se ha realizado una caracterización completa de dicha aleación.

Además, como se puede comprobar en el apartado 4.4, se ha observado que la aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  presenta una gran estabilidad frente a los tratamientos térmicos, mayor que la observada en las aleaciones Heusler que ya se habían estudiado, tanto ferromagnéticas (Ni-Mn-Ga), como metamagnéticas (Ni-Mn-In). Esta estabilidad frente a los diferentes tratamientos de templado se puede ver tanto en la temperatura de la transformación martensítica como en otros parámetros representativos de la aleación (transición magnética, imanación de saturación, etc).

Otra característica que se ha podido observar es que en el estudio mecánico, es que la microdureza del material ha dado resultados superiores a los estudiados en otras aleaciones como las nombradas en el anterior párrafo.

En base a todo lo expuesto, se puede decir que la aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  se diferencia de las SMA anteriormente estudiadas. Además, la estabilidad frente a los estímulos térmicos externos y los valores de microdureza, combinados con el hecho de que la aleación estudiada posee las propiedades de las aleaciones con memoria de forma, hacen de ella una aleación viable para convertirse en aleación comercial, y por tanto muy interesante para las futuras aplicaciones prácticas que se puedan desarrollar con las SMA.



## 5. Bibliografía

- [1] Miyazaki, S., Otsuka, K, *Acta Metallurgica* 37 (1989) p. 1873-1884
- [2] A. Olander, *Z. Kristall.* 83 (1932) 145.
- [3] Greninger, A.B., *Nature* 141 (1938), p. 38
- [4] L. C. Chang, T.A. Read, *Trans. AIME* 191 (1951) 47.
- [5] G Kurdjumov, Khandros, *V. J. of Metal.* 449 (1959) 7.
- [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] W. J. Bhueler, F. E. Wang, *Ocean. Eng.* (1967) 105.
- [8] K. Ullakko, J.H. Huang, C. Kantner, R.C. O’Handley, V.V. Kokorin, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 1966.
- [9] M. Wutting, J. Li, C. Craciunescu, *Scripta Mater.* 44 (2001] 2393.
- [10] K. Oikawa, L. Wulff, T. Iijama, F. Gejima, T. Ohmori, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma, K. Ishida, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3290.
- [11] K. Oikawa, T. Ota, T. Ohmori, Y. Tanaka, H. Morito, A. Fujita, R. Kaiuma, K. Fukamichi, K. Ishida, *Appl. Phys.Lett.* 81 (2002) 5201.
- [12] R. D. James, M. Wutting, *Philos. Mag. A* 77 (1998) 1273.
- [13] T. Sakamoto, T. Fakuda, T. Kakeshita, T. Takuchi, K. Kishio, *Sci. Tech. Adv. Mater.* 5 (2004) 35.
- [14] K. Tsuchiya, H. Nakamura, M. Umemoto, H. Ohtsuka, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* 25 (2000) 517.
- [15] Z. H. Liu, M. Zhang, W. Q. Wang, W. H. Wang, J. L. Chen, G. H. Wu, F. B. Meng, H. Y. Liu, B. D. Liu, J. P. Qu, Y. X. Li, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 5006.
- [16] V. V. Khovailo, T. Abe, V. V. Koledov, M. Matsumoto, H. Nakamura, R. Note, M. Otsuka, V. G. Sharov, T. Takagi, *Mater. Trans.* 44 (2003) 2509.
- [17] X. Lu, X. Q. Chen, L. X. Qiu, Z. X. Qin, *J. Phys. IV France* 112 (2003) 917.
- [18] O. Söderberg, K. Koho, T. Sammi, X. W. Liu, A. Sozinov, N. Lanska, V. K. Lindroos, *Mat. Sci. Eng. A* 378 (2004) 389.
- [19] I. Glavatsky, N. Glavatska, O. Söderberg, S. P. Hannula, J. U. Hoffman, *Scripta Mater.* 54 (2006) 1891.

- [20] C. M. Wayman, en *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, ed. T. W. Duering, K. N. Melton, D. Stöckel, C. M. Wayman, Butterwoth-Heinemann Ltd. 1990.
- [21] C. M. Wayman, *Introduction to crystallography of martensitic transformations*. New York: MacMillan 1964.
- [22] M. Cohen, *Proceedings of the international conference on martensitic transformations ICOMAT 1979*, Massachusetts Institute of Technology (1979) 1.
- [23] Z. Nishiyama, *Martensitic Transformations*, Ed. M. Fine, M. Meshi y C. Wayman, Academic Press, 1978.
- [24] M. Ahlers, *Progress in Materials Science* 30 (1986) 135.
- [25] K. Otsuka, C. M. Wayman, *Shape Memory Materials*, Ed. K. Otsuka y C. M. Wayman, Cambridge University Press 1999.
- [26] C.M. Wayman, *Physical Metallurgy*, Ed. R. W. Cahn, P. Haasen, Elsevier Science publisher BV 1983.
- [27] K. Bhattacharya, *Microstructure of Martensite*, Ed. A. P. Sutton, R. E. Rudd, Oxford University Press 2003.
- [28] J. W. Christian, *The theory of transformations in metals and alloys*, ed. (Pergamon Press, Oxford, 1975)
- [29] Wayman C.M., *Progress in Materials Science* 36 ,(1992) p. 203-224
- [30] A. L. Roytburd., *Mater. Scie. Eng. A* 127 (1990) 229.
- [31] A. L. Roytburd, *J. Phys. IV France* C8 (1995) C8.
- [32] A.L. Roytburd *J. Phys. IV France* 6 (2006) C1-11-C1-25.
- [33] A. Planes, L. Mañosa, *Sol. Stat. Phys.* 55 (2001) 159.
- [34] J.R. Patel, M. Cohen, *Acta Metall.* 1 (1953) 531.
- [35] K. Ullakko, *J. Mater. Eng. Performance* 5 (1996) 405.
- [36] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* 5 (1903) 220.
- [37] M. Elfazani, M. DeMarco, S. Jha, G.M. Julina, J.w. Blue, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 2043.
- [38] F. A. Hames, *J. Appl. Phys.* 31 (1960) 370S.
- [39] J. Soltys, *Acta Phys. Polonica A* 46 (1974) 383.
- [40] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 174413.

- [41] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 14412.
- [42] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, *Mater Sci. Eng.* A438-440 (2006) 911.
- [43] R.C. O'Handley, *J.Appl.Phys.* Vol.83 (1998), p.3263.
- [44] R.D. James, M.Wuttig, *Philos Magazine A* Vol 77 (1998), p.1273.
- [45] R.C. O'Handley, S.J.Murray, M.Marioni, H.Nembach, S.M.Allen, *J.Appl.Phys.* Vol.87 (2000), p.4712.
- [46] Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa, *Appl.Phys.lett.* Vol85 (2004) 19
- [47] T. Krenke, M. Acet, E. Duman , X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, *J.Appl.Phys.* Vol 102 (2007) 33903
- [48] V. Sánchez-Alarcos, J. I. Pérez-Landazabal, V. Recarte, G. J. Cuello, *Acta Mater.* 55 (2007) 3883
- [49] V. Sánchez-Alarcos, J. I. Pérez-Landazabal, C. Gómez-Polo, V. Recarte, *J. Magn. Magn. Mater.* 320 (2008) e160
- [50] V. Sánchez-Alarcos, J. I. Pérez-Landazabal, V. Recarte, J. A. Rodríguez-Velamazán, V. A. Chernenko, *J Phys: Condens. Matter.* 22 (2010) 166001
- [51] V. Sánchez-Alarcos, J. I. Pérez-Landazabal, V. Recarte, *Mater. Sci. Forum.* 684 (2011) 85
- [52] V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J. I. Pérez-Landazabal, C. Gómez-Polo, J. A. Rodríguez-Velamazán, *Acta Mater.* 60 (2012) 459
- [53] V. Recarte, J. I. Pérez-Landazabal, V. Sánchez-Alarcos, J.A. Rodríguez-Velamazán, *Acta Mater.* 60 (2012) 1937
- [54] V. Recarte, J. I. Pérez-Landazabal, V. Sánchez-Alarcos, V. Zablotskii, E. Cesari, S. Kustov, *Acta Mater.* 60 (2012) 3168
- [55] V. Recarte, J. I. Pérez-Landazabal, V. Sánchez-Alarcos, *J. All. And Comp.* (en prensa)
- [56] M. Pasquale, C. Sasso, S. Besseghini, F. Passaretti, E. Villa, A. Sciacca, *Scripta Mater.* 44 (2001) 2681.
- [57] T. Goryczka, M. Gigla, H. Morawiec., *Int. J. Appl. Elect. Mech.* 23 (2006) 81.