



PROYECTO FIN DE CARRERA

“INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE Ti EN LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA Y LAS PROPIEDADES MAGNETO-MECÁNICAS DE LA ALEACIÓN METAMAGNÉTICA CON MEMORIA DE FORMA Ni-Mn-In”

Departamento de Física

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de
Telecomunicación

Alumno: Adrián Urdiáin Goñi

Tutores: Vicente Sánchez-Alarcos Gómez

Vicente Recarte Callado

Pamplona, 29 de Junio de 2012



Agradecimientos

La realización del Proyecto Fin de Carrera supone, como su propio nombre indica, la conclusión de una etapa fructífera, siendo éste la punta del iceberg de los conocimientos adquiridos y del trabajo realizado a lo largo de todos los años cursados en la Universidad.

Llegar hasta aquí no es fácil ni sencillo, pero gracias a la ayuda de la familia, de la novia, de los amigos, de los profesores y del tutor del proyecto es posible alcanzar esta meta, y por ello voy a dedicar estas líneas para agradecer la atención y el apoyo que me han prestado.

A mis padres, hermano y familiares, por estar siempre a mi lado en todo momento y darme ánimos cuando más los necesitaba.

A Vicente Sánchez Alarcos y Vicente Recarte Callado, tutores del proyecto, sin cuya ayuda y dedicación no hubiese sido posible realizar el presente proyecto.

A la Escuela de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación y al departamento de Física, por poner a nuestra disposición todos los medios, tanto humanos como técnicos, de los que dispone.

Al personal del laboratorio de materiales del departamento de Física, en especial a Iñaki Pérez y Martín Pastor por el trabajo y esfuerzo realizado en la ayuda a la realización de este proyecto.

Y para finalizar, agradezco a todos aquellos que seguro que me he olvidado. Muchas gracias por ayudarme a llevar a buen término este proyecto.



INDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	4
1.1 Aleaciones ferromagnéticas.....	4
1.2 Transformación martensítica.....	6
1.3 Propiedades termo-magneto-mecánicas.....	11
1.3.1 Efecto memoria de forma.....	11
1.3.2 Superelasticidad.....	12
1.3.3 Deformación inducida por campo magnético (MFIS).....	13
1.4 Aleaciones metamagnéticas.....	15
1.4.1 Ni-Mn-In.....	16
1.5 Objetivos.....	20
2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	21
2.1 Elaboración y preparación.....	21
2.2 Caracterización microestructural (óptico, MEB y difracción de rayos X).....	24
2.3 Técnicas de análisis termo-magnéticas.....	28
2.4 Ensayos mecánicos.....	31
3. ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN.....	34
3.1 Elaboración.....	34
3.2 Caracterización microestructural.....	35
3.3 Difracción de rayos X.....	40
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	42
4.1 Medidas Calorimétricas.....	42
4.2 Medidas Magnéticas.....	50
4.3 Medidas Mecánicas.....	57
5. CONCLUSIONES.....	61
6. BIBLIOGRAFÍA.....	62



1. Introducción

En este proyecto se van a estudiar las propiedades magneto-mecánicas de una aleación con memoria de forma (Ni-Mn-In) al introducirle un cuarto elemento como dopante (titanio). Se desconoce cuál va a ser su comportamiento porque se trata de un estudio pionero, pero se espera que mejore las malas propiedades mecánicas de la aleación.

1.1 Aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas

Las aleaciones con memoria de forma (Shape Memory Alloys –SMA-) han tomado una gran importancia comercial debido a las numerosas funciones que pueden cumplir tanto en el campo de la medicina y odontología como en el de las aplicaciones electrónicas, donde se han usado como sensores, controladores o actuadores. Esto se debe a la gran sensibilidad que presentan ante variaciones del entorno tales como tensiones mecánicas aplicadas, fluctuaciones de temperatura y campos magnéticos, que provocan un cambio de la forma macroscópica del material, de forma reversible y controlada. Esta posibilidad de responder simultáneamente a diferentes estímulos, otorga a las SMA la posibilidad de ser desarrolladas como un material multifuncional y polivalente que puede sustituir a estructuras ya existentes que sean de mayor complejidad, en los campos anteriormente mencionados.

El mecanismo que hace posible el cambio de forma de las SMA es una transformación solido-solido reversible, llamada transformación martensítica, que dota al material de propiedades tales como la propia memoria de forma, la pseudoelasticidad o la superelasticidad. Estas propiedades se basan en el desplazamiento de los dominios cristalinos o variantes que aparecen en la transformación [1-3]. Varias aleaciones metálicas exhibe este comportamiento, entre ellas las de Au-Cd [4], Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni y Ni-Ti [5]. La mayoría de las aplicaciones prácticas corresponden a las SMA que tienen la capacidad de recuperarse tras una cantidad significativa de deformación (superelasticidad) o las que pueden aplicar grandes fuerzas al adoptar de nuevo su forma original.

Recientemente se ha descubierto que cuando la martensita es ferromagnética, la aplicación de un campo magnético puede inducir una redistribución de dominios cristalinos, dando lugar a una gran deformación macroscópica. Además, este tipo de respuesta, se produce de forma mucho más rápida que ante variaciones de temperatura. Este hecho les da a estas aleaciones una clara ventaja industrial frente a las SMA, a la hora de trabajar como actuadores, sensores, etc... Tanto es así que este fenómeno denominado “deformación inducida por campo magnético (MFIS)” abre la puerta a un nuevo tipo de dispositivos magnéticos, capaces de trabajar a altas frecuencias y sin variación de la temperatura externa, lo que ha despertado en los últimos años un gran interés en el estudio de las aleaciones con memoria de forma



ferromagnética (Ferromagnetic Shape Memory Alloys –FSMA-). Otra particularidad que se puede observar en las FSMA es el hecho de que las fases de alta y de baja temperatura presentan diferentes características magnéticas. Si se da el caso de que en una FSMA la transformación martensítica coincide con la transformación magnética, dicha aleación presentará un gran potencial como componente de un sistema refrigerador, ya que se podrá obtener un gran cambio de entropía magnética cuando la aleación se encuentre en la temperatura de transformación, produciéndose así un gran efecto magnetocalórico (variación de la temperatura al aplicar un campo magnético) [6-8].

El problema principal que presentan tanto las SMA como las FSMA son sus malas propiedades mecánicas. Su uso como actuadores, sensores o controladores se ha visto limitado debido a la escasa vida útil que presentan. La rotura por fatiga se produce con muy pocos ciclados del material, y la fragilidad que muestran tanto a esfuerzos de tracción-compresión como de cizalla limita uso industrial.



1.2 Transformación martensítica

La transformación martensítica es una transformación de fase sólido-sólido de primer orden, entre dos fases de diferente estructura cristalográfica, en la que no se da difusión atómica (displaciva), que está acompañada de una deformación homogénea de su red, controlada por un mecanismo de cizalla [9-17].

La transformación martensítica, al tratarse de una transformación de primer orden, lleva asociada un cambio de entalpía que provoca un intercambio de calor, así como una histéresis térmica y una coexistencia de las fases de alta y baja temperatura en el rango de temperaturas en el que se produce la transformación [13].

El hecho de que la transformación sea displaciva, quiere decir que no necesita grandes movimientos atómicos y que los átomos se reordenan para formar una estructura más estable, sin cambiar la naturaleza química de la primera fase. Por ello los desplazamientos atómicos son coordinados y tienen lugar en distancias menores que las interatómicas [11]. Esto implica que la nueva fase mantendrá tanto la composición como el orden atómico de la fase inicial, ya que la posición relativa de los átomos también se mantiene constante. Como no es necesario el desplazamiento de átomos, la transformación es independiente del tiempo y se produce de forma casi instantánea, viéndose la velocidad de la interfase únicamente limitada por la velocidad de propagación del sonido en el material. Otra de las ventajas del carácter displacivo de la transformación es que puede ocurrir a muy bajas temperaturas, donde no es posible ningún proceso de difusión [9]. A las transformaciones displacivas, también suele llamárseles atérmicas, dado que la cantidad de nueva fase creada, depende solo de la temperatura [2], y no de la cantidad de tiempo a esa temperatura.

La transformación martensítica se produce entre una fase alta temperatura (austenita) y una fase de baja temperatura (martensita) mediante un proceso nucleación heterogénea. La fase de alta temperatura tiene mayor simetría, por lo que varias orientaciones de la martensita (variantes) son compatibles con la fase austenítica. Tanto en austenita como en martensita, se da la existencia de los llamados “planos de hábito” o “planos invariantes”, que son aquellos que permanecen siempre fijos. La fase martensítica es estructuralmente inhomogénea. Este carácter inhomogeneo es común en los materiales ferríticos (ferromagnéticos, ferroeléctricos, ferroelásticos, etc.), al igual que en todas aquellas transformaciones o cambios de fase que conllevan una disminución de simetría.

Desde el punto de vista cristalográfico la transformación martensítica se puede entender como dos procesos solapados: una deformación homogénea de la red cristalina y un proceso de acomodación consistente en una cizalladura invariante de la red.

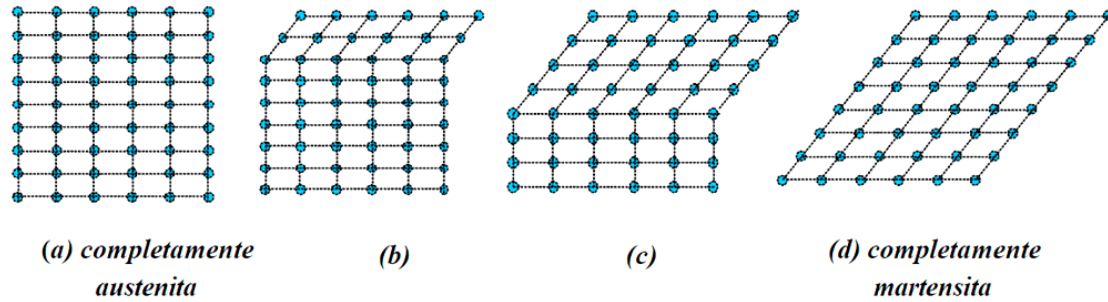


Figura 1.1: Ilustración que muestra el paso de austenita (a), a martensita (d), mediante la transformación continua de la interfase (b) y (c)

En la figura 1.1 se observa el proceso de deformación homogénea de la red cristalina, mediante el cual pasamos de una estructura austenítica en su totalidad a otra puramente martensítica a través del avance de la interfase mediante desplazamientos de diferentes capas de átomos. Este proceso, genera tanto energías elásticas como superficiales en el entorno de la zona transformada.

Para minimizar estas energías emergentes, se produce el fenómeno antes mencionado de acomodación mediante una deformación invariante de la red. Además, la martensita resultante del paso anterior tiene diferente forma y volumen, por lo que es necesario realizar una acomodación o recolocación de la nueva estructura. Este proceso puede producirse de acuerdo a dos mecanismos distintos: deslizamiento o maclado [18,19], siendo este último el predominante. Mediante ambos mecanismos se consigue el objetivo de mantener la forma macroscópica del conjunto de la austenita, en la nueva estructura de la martensita. La diferencia entre ambos es que, mientras el deslizamiento es un proceso permanente, el maclado puede acomodar cambios de formas de un modo reversible. Para que la memoria de forma ocurra de un modo significativo, se requiere que la acomodación sea completamente reversible, por ello el maclado es proceso de acomodación predominante (Figura 1.2, 1.3).

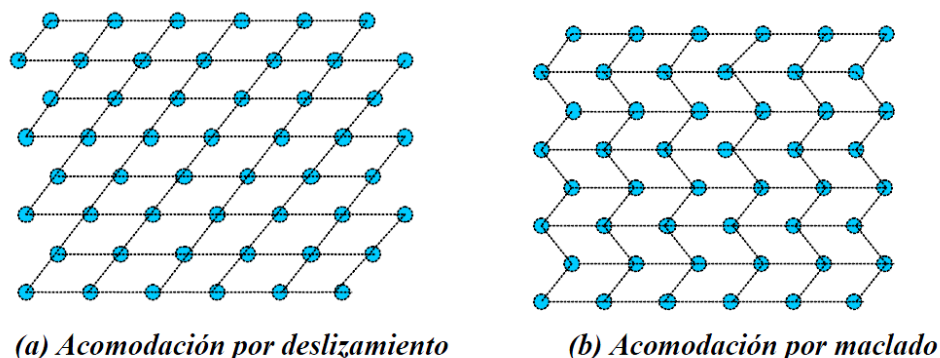
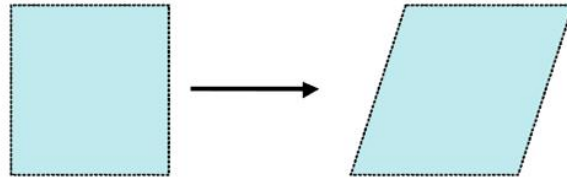
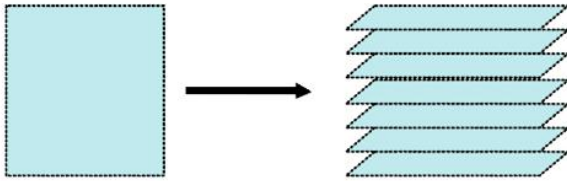


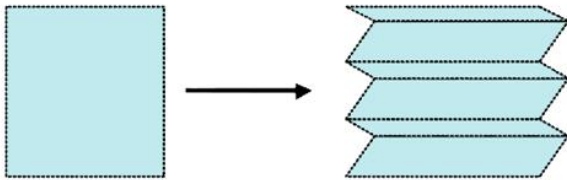
Figura 1.2: Ilustración que muestra los dos mecanismos de acomodación en la transformación martensítica. En el deslizamiento (izquierda), la microestructura es dañada irreversiblemente, mientras que en el maclado (derecha), la acomodación es reversible, pero no se pueden conseguir cambios de volumen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



(a) Cambio de forma debido a la transformación martensítica



(b) Acomodación de la deformación por deslizamiento



(c) Acomodación de la deformación por maclado

Figura 1.3: Representación de los dos mecanismos de acomodación.

Como la acomodación juega un papel importante en el efecto memoria de forma, se va a estudiar un poco más en detalle, más concretamente el mecanismo de maclado [19].

En la figura 1.2 se puede observar que la acomodación por deslizamiento, requiere que los enlaces atómicos se rompan, mientras que en la de maclado permanecen intactos. Si se aplica una tensión a la estructura (b), las fronteras de maclado se moverán fácilmente, produciendo un movimiento de las variantes hacia aquella nueva forma que sea más adecuada a las condiciones externas de este nuevo instante, como se puede observar en la figura 1.4. Este ocurrirá gracias a que las variantes que estén mejor orientadas con respecto a la dirección del esfuerzo aplicado, crecerán a expensas de las demás.

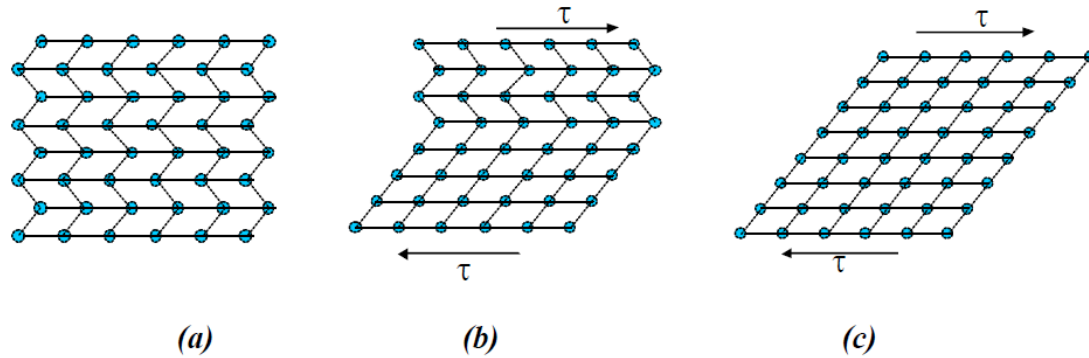


Figura 1.4: Representación de la variación de las fronteras de maclado ante la aplicación de una tensión de cizalladura.

Como puede verse en la figura 1.5, 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 es que tienen una energía muy baja y que son relativamente móviles, en consecuencia, la estabilidad de la fase martensítica no se ve apenas afectada por el número o la localización de esas fronteras.

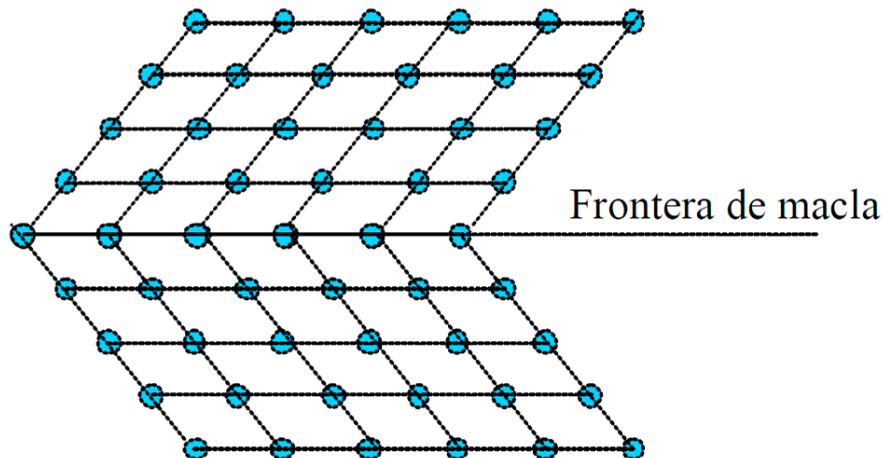


Figura 1.5: Representación esquemática de una vista de maclado. Los átomos de la frontera están enlazados, de forma muy similar a aquellos que no lo están, teniendo el mismo número de átomos vecinos. Esto hace que los maclados tengan una energía de interfase muy baja y sean muy móviles.

Con todo lo dicho anteriormente, la transformación martensítica se puede describir como una cizalladura homogénea paralela al plano de hábito, existiendo diversas posibilidades de orientación de la martensita correspondientes a las diferentes orientaciones de los planos de acomodo.

En la transformación martensítica el cambio de estructura no se produce con pequeñas variaciones de temperatura, sino sobre un rango de temperaturas que depende directamente del sistema o aleación, pues la temperatura de transformación depende en gran medida de la composición. Durante el enfriamiento, la transformación comienza en M_S (100% austenita) y termina en M_F (0% austenita), mientras que en el calentamiento, la transformación comienza en A_S (100% martensita) y termina en A_F (0% martensita). Para simplificar estos datos, se suele tomar la denominada temperatura del pico de transformación. Este se define, tanto en el proceso de enfriamiento (transformación directa) como en el proceso de calentamiento (transformación inversa), como aquella temperatura donde el 50% del material ya ha transformado.

Además las transformaciones durante el enfriamiento y el calentamiento no se sobreponen, ya que el sistema exhibe el mencionado fenómeno de histéresis. La magnitud de la histéresis depende de la composición de cada material, pero los valores típicos suelen estar en un intervalo de $20^\circ - 40^\circ$.

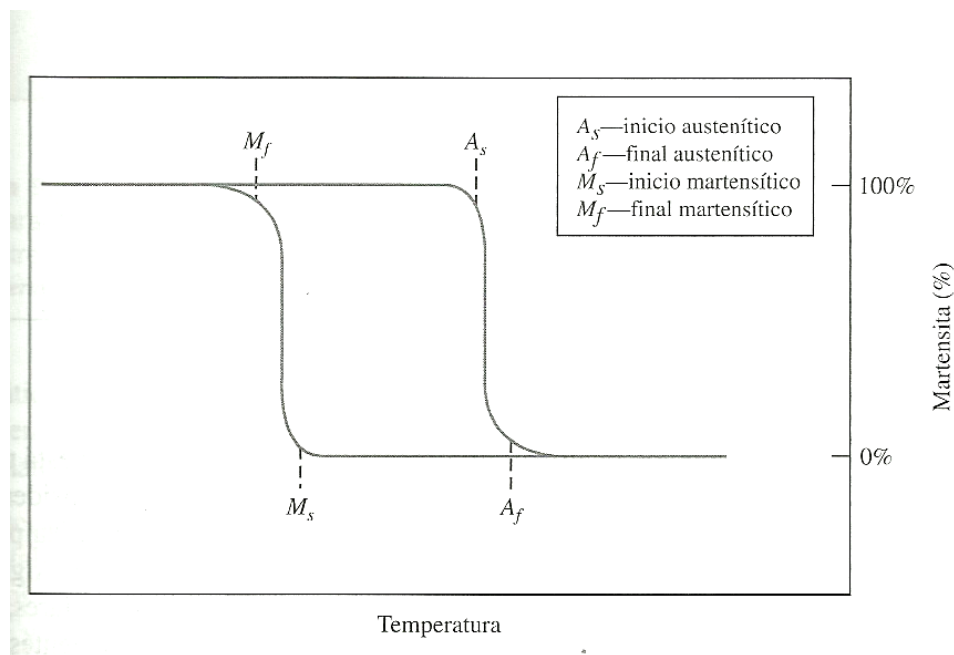


Figura 1.6: Diagrama esquemático de transformación-temperatura para una SMA al ser calentada y enfriada

Todo lo mencionado hasta ahora y en especial la baja energía y alta movilidad de las fronteras de macla, junto al carácter reversible de la transformación martensítica, son los responsables de las propiedades tan peculiares que tienen estos materiales, como son la propia memoria de forma, la superelasticidad o el efecto goma, entre otros, que se explican a continuación.

1.3 Propiedades termo-magneto-mecánicas

Las aleaciones con memoria de forma poseen, gracias a las características peculiares de la transformación martensítica termoelástica, unas propiedades termo-magneto-mecánicas únicas. En este apartado se van a explicar las más significativas, como son, la memoria de forma, la superelasticidad, el efecto pseudoelástico, o la deformación inducida por campo magnético.

1.3.1 Efecto memoria de forma

En el estado de martensita, una SMA es muy fácil de deformar mediante la aplicación de tensiones, en virtud de la propagación del entorno de la macla. Si en esta etapa se elimina la carga, la deformación de la martensita persiste, lo cual le da una apariencia de una deformación plástica. Sin embargo, si el material se calienta hasta una temperatura mayor que A_F se produce la transformación martensítica inversa y con ella se recuperan la forma original de la fase de alta temperatura, como se observa en la figura 1.7. Este efecto de recuperación por calentamiento de la forma de un material deformado se denomina *Efecto memoria de forma simple* (SME) [13].

Como la formación de núcleos de martensita es inhomogénea, los lugares preferenciales de nucleación determinarán la secuencia en la aparecerá la martensita. Estos puntos de nucleación pueden ser defectos de red, precipitados, etc... La creación de estos puntos de nucleación y el anclaje de los mismos en una posición determinada posibilita el control del proceso de la transformación martensítica, pudiéndose llegar a determinar el camino de la transformación tanto en el calentamiento como en el enfriamiento. A este proceso se le conoce como *Efecto de memoria de forma doble* (TWSME).

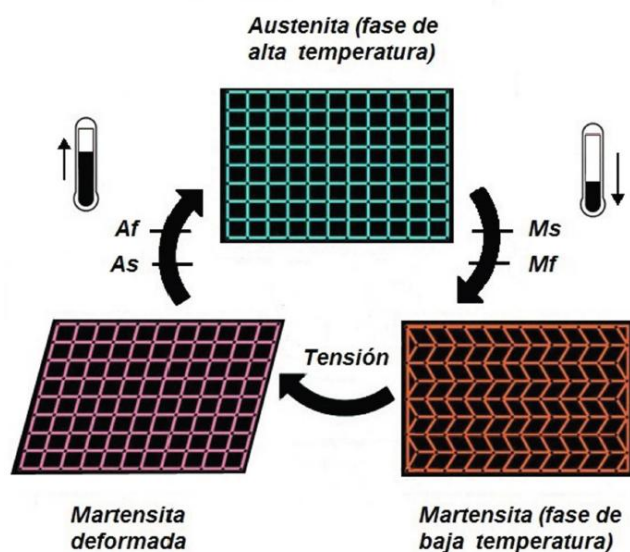


Figura 1.7: Representación gráfica del efecto memoria de forma, sometida a variaciones de temperatura y esfuerzo externo.

1.3.2 Superelasticidad

Cuando una aleación SMA está a una temperatura mas alta que A_f , es posible inducir la transformación martensítica en dicha aleación mediante la aplicación de un esfuerzo externo. Esto es debido a que el trabajo realizado por dicho esfuerzo supone una contribución adicional a la fuerza responsable de la transformación. Si se retira la carga, la fase martensítica se vuelve termodinámicamente inestable (debido a la alta temperatura), produciéndose la transformación inversa y restaurándose así la forma inicial. Este fenómeno se conoce como *Superelasticidad*.

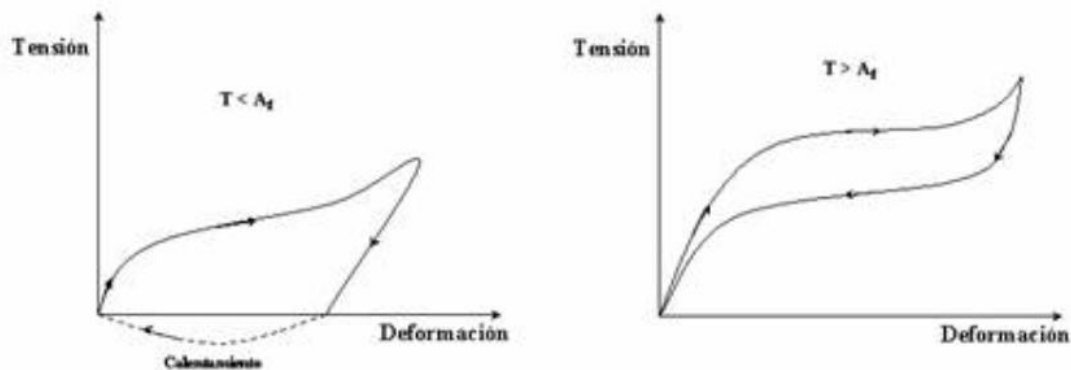


Figura 1.8: Comparación de los diagramas de Tensión-Deformación, de el efecto memoria de forma simple (izquierda), y el efecto de superelasticidad (derecha).

En la figura 1.8, se representa el efecto de memoria de forma, fenómeno por el cual una muestra deformada cuando se encuentra en fase martensita recupera su forma original como consecuencia del proceso de transformación inversa, produciéndose al calentar el material y evolucionar hacia la fase austenita. Sin embargo, el efecto de superelasticidad se produce cuando la aleación es deformada en fase austenita, formándose una fase martensita provisional (inestable) que recupera su dimensión original (fase austenita) al cesar la tensión externa, sin falta de calentamiento, pues siempre se encuentra a $T > A_f$

De esta manera, la deformación producida es totalmente recuperable, y además, se pueden llegar a obtener deformaciones mucho mayores que con materiales convencionales como los aceros. En materiales que muestran el fenómeno de superelasticidad, se han conseguido deformaciones del orden del 10%.

1.3.3 Deformación inducida por campo magnético (MFIS)

En las aleaciones con memoria de forma que a su vez son ferromagnéticas (FSMA), la transformación martensítica provoca una estructura de dominios magnéticos ligada a la estructura de variantes. Estos dominios magnéticos no son más que un conjunto de dipolos magnéticos de átomos del material que tienden a alinearse por sí solos en una dirección paralela en regiones de pequeño volumen, como queda ilustrado en la figura 1.9. En ausencia de campo magnético los dominios magnéticos se alinean al azar, de manera que no hay momento magnético neto. La aplicación de un campo magnético en la fase martensítica puede provocar la redistribución de dichos dominios, provocando así una redistribución de variantes.

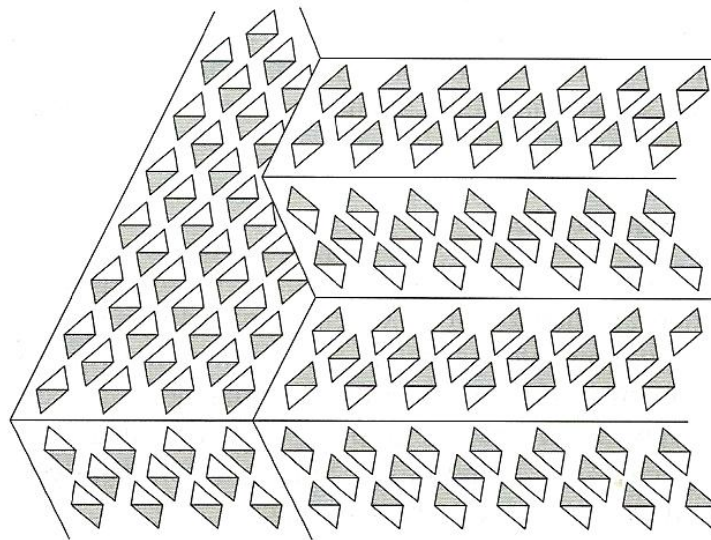


Figura 1.9: Ilustración esquemática de dominios magnéticos en un metal ferromagnético. Todos los dipolos magnéticos en cada dominio están alineados, aunque los mismos dominios se alinean al azar de manera que no hay magnetización neta.

La deformación inducida por campo magnético (MFIS) se dará en martensitas termoelásticas que sean ferromagnéticas, por lo tanto el fenómeno tendrá lugar a temperaturas inferiores a la de transformación (M_s) y a la de Curie (T_C). También es posible inducir la transformación con campo magnético a temperaturas superiores a M_s pero los campos requeridos son enormes.

Los parámetros críticos de los MFIS son la anisotropía magnetocristalina, la imanación de saturación y la tensión de demaclado (tensión mínima necesaria para el movimiento de las fronteras entre variantes), de los cuales nos hemos centrado en estudiar los valores de imanación de saturación de cada composición, así como las temperaturas de Curie, tanto en martensita como en austenita.

Cuando se aplica un campo magnético externo, la imanación tiende a rotar desde las direcciones de fácil imanación a la dirección del campo magnético. Esta tendencia será

mayor cuanto mayor sea la imanación de saturación. Si la energía de anisotropía es alta, las imanaciones están fuertemente fijadas a las orientaciones cristalográficas de cada variante. Si la energía de anisotropía es mayor que la energía de movimiento de las fronteras de variante, la aplicación de un campo magnético creará una diferencia de energía magnética a lo largo de la frontera entre variantes que ejercerá presión en la frontera, resultando una reorientación de variantes, mediante el crecimiento de aquellas que están orientadas en la dirección del campo externo aplicado. Esto se producirá siempre y cuando el campo aplicado sea superior a la tensión de demaclado. Esta redistribución de dominios magnéticos, y a su vez de dominios cristalinos, supone una deformación macroscópica, que permanecerá incluso después de retirar el campo aplicado (figura 1.10).

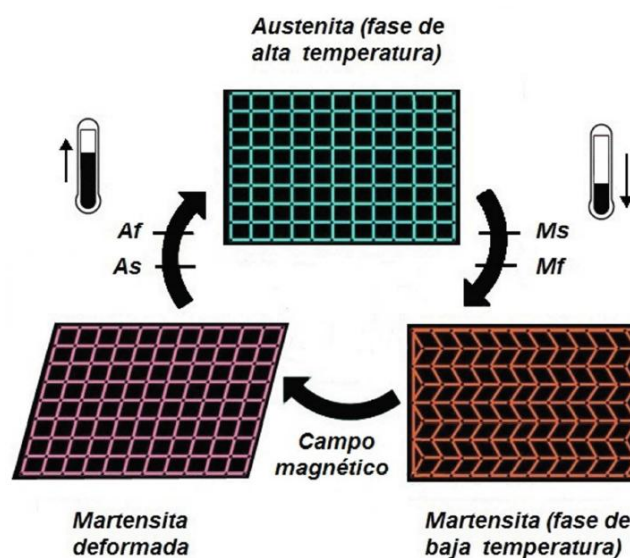


Figura 1.10: Representación del ciclo del efecto memoria de forma, en el que la reorientación de variantes se consigue mediante la aplicación de un campo magnético (efecto MFIS).

La posibilidad de obtener la misma deformación termoelástica mediante la aplicación de campo magnético que en las aleaciones con memoria forma tradicionales, se estuvo especulando durante años [20], pero no fue hasta 1996 cuando se obtuvieron las primeras evidencias experimentales [21].

La deformación inducida por campo magnético (MFIS) obtenida en las FSMA, y la rápida respuesta al campo magnético en comparación con la respuesta térmica, hacen de las FSMA, una gran alternativa en el desarrollo de actuadores. Sin embargo, el grave problema de fragilidad que muestran todas las aleaciones con memoria de forma, y del que las FSMA no están exentas, hace que su uso industrial no sea tan abundante como se esperaba cuando estas aleaciones se descubrieron.



1.4 Aleaciones Metamagnéticas

Recientemente se han descubierto un nuevo tipo de aleaciones con propiedades especiales de carácter magnético, las aleaciones metamagnéticas. En este apartado se va a explicar el comportamiento de estas aleaciones. Igualmente se va a explicar una aleación metamagnética en particular, NiMnIn, ya que es con la que se va a trabajar en este proyecto.

La aleación NiMnIn, está incluida dentro de las aleaciones tipo Heusler. Estas aleaciones han sido estudiadas desde hace 40 años, cuando se incluyó al NiMnGa como aleación Heusler [22-25]. Las aleaciones Heusler son compuestos intermetálicos ternarios con la fórmula general X_2YZ .

Entre las aleaciones ferromagnéticas, una familia interesante es la de las aleaciones Ni-Mn-X. En estos materiales se sabe que el momento magnético es atribuido a los átomos de Mn. Dentro de las aleaciones ternarias tipo Heusler, la familia Ni-Mn-X muestra diferentes propiedades dependiendo del elemento X. Antes se ha hecho mención a la aleación NiMnGa, que entraría dentro de esta familia, pero el elemento X también puede ser sustituido por otros elementos como el In [26], el Sn [27], o el Sb.

No obstante, existe una diferencia muy notoria entre sustituir X por Ga o sustituirlo por In, Sn o Sb. En el primer caso (NiMnGa), el momento magnético de la fase martensítica es mayor que el momento de la fase austenítica. Esto conlleva que la transformación martensítica se da entre una fase de austenita ferromagnética y una fase de martensita también ferromagnética. Como consecuencia, en este tipo de aleaciones, al someter a la aleación a un campo magnético puede aumentar la temperatura de la transformación martensítica.

Sin embargo, los sistemas (NiMnIn, NiMnSn, NiMnSb, etc..), presentan un comportamiento metamagnético. Los sistemas Ni-Mn-X han sido estudiados e interpretados, en lo que ha propiedades magnéticas y estructurales se refiere, por algunos grupos de investigación [26-28]. En los sistemas metamagnéticos, se ha demostrado que los momentos magnéticos en la fase martensítica son menores que en la fase austenítica [28]. Esto conlleva que en este compuesto en concreto, se pueda dar una transformación martensítica entre una fase austenítica ferromagnética y otra fase martensítica paramagnética. Estas aleaciones en las que la transformación martensítica coincide con la transformación magnética, pueden obtener un gran cambio de entropía magnética cuando la aleación se encuentra en la temperatura de transformación, produciéndose así un gran efecto magnetocalórico (variación de la temperatura al aplicar un campo magnético). Esta característica hace que estas aleaciones sean potencialmente interesantes en aplicaciones de refrigeración magnética.

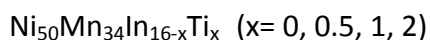


Estas aleaciones, al igual que todas las SMA, mantienen el mismo problema de fragilidad expuesto anteriormente. Con la adición del titanio como dopante en la aleación ternaria, podrían mejorar estas propiedades mecánicas.

1.4.1 Ni-Mn-In

El sistema Ni-Mn-In ha sido ampliamente estudiado, y se ha demostrado que la temperatura de transformación (y por lo tanto el rango de operabilidad) de esta aleación depende fuertemente de la composición. Este sistema, mantiene los mismos problemas de fragilidad antes mencionados. La introducción de un cuarto elemento (dopante) en el sistema, con el fin de mejorar las propiedades mecánicas, se presenta como una alternativa para solucionar el problema de fragilidad. Esta adición de un dopante, provocaría una variación de los parámetros típicos del material, por lo que no se puede esperar que el material mantenga un comportamiento similar al que tenía sin la adición del dopante.

Por todo ello, en este proyecto se va a añadir titanio como dopante a la base ternaria Ni-Mn-In y se van a estudiar los factores que afectan a la transformación martensítica de dicha aleación en cuatro composiciones diferentes. También se estudiarán las propiedades mecánicas y magnéticas de cada composición. Las composiciones a estudiar serán:



Se ha establecido que las aleaciones NiMnIn solidifican en una estructura ordenada B2 (figura 1.11), en la cual los átomos de níquel (negro) están en el centro del cubo y los átomos de manganeso e indio (amarillos) están situados indiferentemente en los vértices de dicho cubo. Esta estructura con orden atómico a primeros vecinos, es estable para un amplio rango de concentración, y se corresponde con la fase de alta temperatura del material. Dicha estructura cristalina transforma en una tipo L2₁, cúbica y con orden a segundos vecinos, a una temperatura que varía dependiendo de la composición pero que oscila alrededor de los 1000 K. Los átomos de níquel (negro) se encuentran en el centro de cada red bcc y los átomos de manganeso (blanco) e indio (verde) ocupan alternativamente las posiciones en los vértices. De acuerdo con Khovalio, la transformación B2-L2₁ es una transición de fase de 2º orden [29]. La transformación martensítica ocurre a temperaturas mucho menores.

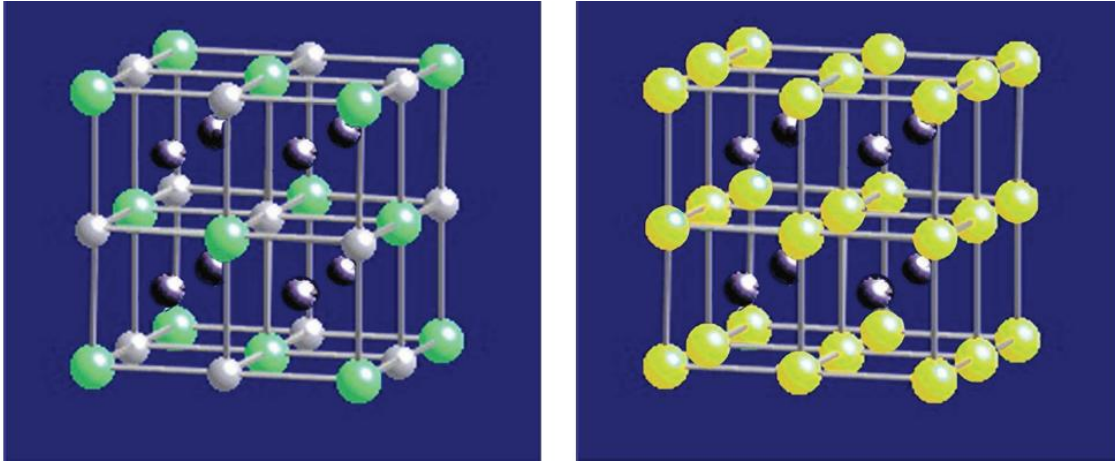


Figura 1.11: Representación de las estructuras $L2_1$ (derecha), y $B2$ (izquierda), de la fase austenítica del sistema NiMnIn.

Influencia de la composición

El sistema NiMnIn ha sido ampliamente estudiado y se ha comprobado que la temperatura de transformación martensítica depende fuertemente de la composición, ya sea debido a desviaciones de la estequiometría o al dopaje con un cuarto elemento. En particular, la adición de un cuarto elemento dopante resulta especialmente interesante ya que se ha comprobado en esta misma aleación que introduciendo Fe se mejoran las propiedades mecánicas [30], o que introduciendo Co se mejoran las magnéticas. Además se ha comprobado que la adición de cromo como elemento dopante, aumenta la temperatura de transformación [31], al igual que con la adición de hierro como dopante [30]. En lo que se refiere al titanio, se sabe que su adición al sistema Ni-Mn-Ga, mejora las propiedades mecánicas y reduce el tamaño de grano de forma importante. Esta reducción del tamaño de grano pudiera ser debida a los precipitados que se observaban en las juntas de grano. Estos datos son de gran interés para comparar a posteriori el efecto de la adición de titanio como elemento dopante en el Ni-Mn-In.

En la aleación Ni-Mn-In se ha demostrado que la temperatura de transformación aumenta conforme disminuye el porcentaje de indio en la composición [26], como se puede ver en la tabla 1.12.



x	M_s^{DSC} (K)	M_s^M (K)	M_f^{DSC} (K)	A_s^{DSC} (K)	A_f^{DSC} (K)	A_f^M (K)	ΔT (K)	ΔH (J mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
0.16		264	195	208		266		204±17	0.92±0.03
0.155	305	306	282	290	311	311	8	296±0.1	0.98±0.01
0.15	305	309	299	304	312	315	8	927±20	3.03±0.13
0.10	549		532	534	551		3	2814±157	5.15±0.31
0.05	760		720	782	803		40	3529±359	4.55±0.48

Tabla 1.12: Tabla que muestra las temperaturas, martensita start y finish (M_s y M_f), austenita start y finish (A_s y A_f), obtenidas tanto con el DSC, como con el magnetómetro, así como las variaciones de entalpía y entropía ($\Delta H, \Delta S$) que se producen en la transformación, en función del porcentaje de Indio, que viene representado como X.

De hecho, esta aleación también ha sido estudiada de forma sistemática en función del número de electrones de valencia por átomo, aplicando 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 y la tabla 1.13 que se obtuvo de dicho estudio [26].

$$\frac{e}{a} = \frac{10x(\text{Ni}(\%at)) + 7x(\text{Mn}(\%at)) + 3x(\text{In}(\%at))}{(\text{Ni}(\%at) + \text{Mn}(\%at) + \text{In}(\%at))}$$

x (nominal)	Ni	Mn	In	e/a
0.25	50.6	24.6	24.8	7.526
0.235	50.0	26.5	23.5	7.560
0.225	50.4	27.0	22.6	7.608
0.215	50.1	28.5	21.4	7.647
0.20	50.1	30.3	19.6	7.719
0.175	50.2	32.4	17.4	7.810
0.17	49.7	33.2	17.1	7.807
0.165	49.8	33.7	16.5	7.834
0.16	50.3	33.7	16.0	7.869
0.155	51.3	33.2	15.5	7.919
0.15	49.8	35.4	14.8	7.902
0.10	49.9	40.2	9.9	8.101
0.05	49.6	45.5	4.9	8.292

Tabla 1.13: Tabla que muestra la variación del número de electrones de valencia por átomo de la aleación NiMnIn, conforme se varía el porcentaje de indio desde 0.05 hasta 0.25

Existen dos formas en las que un elemento dopante se incorpora en la matriz de una aleación: la sustitucional y la intersticial.

El modo sustitucional, el caso de esta aleación, intercambia algunos de los átomos de un elemento de la aleación en la red cristalina, por los átomos del dopante. La estructura cristalina de la matriz permanece inalterada, pero la red puede distorsionarse por la presencia de los átomos del dopante, particularmente si existe una diferencia importante entre los diámetros atómicos de los elementos intercambiados. Dado que la red atómica cristalina puede soportar tan solo una cantidad limitada de expansión o contracción, existe un límite en la diferencia de los diámetros atómicos. Cuando los diámetros atómicos difieren más de un 15%, es muy difícil que se dé una gran solubilidad en estado sólido. Las siguientes condiciones favorecen una gran solubilidad en estado sólido:

1. Los diámetros de los átomos de los elementos no deben diferir mucho más de un 15%
2. Las estructuras cristalinas de los elementos intercambiados tienen que ser las mismas
3. No debe haber diferencias apreciables en las electronegatividades de los dos elementos intercambiados.
4. Los dos elementos deben tener la misma valencia

En el modo intersticial, los átomos del elemento dopante se sitúan entre los átomos de la matriz. Estos espacios o huecos se denominan intersticios. Este caso solo se da cuando diámetro del elemento dopante es mucho más pequeño que el resto. Átomos que pueden formar soluciones sólidas debido a su pequeño tamaño son: hidrógeno, carbono, nitrógeno y oxígeno.

En la figura 1.14 se puede apreciar la diferencia entre los modos sustitucional e intersticial antes mencionados.

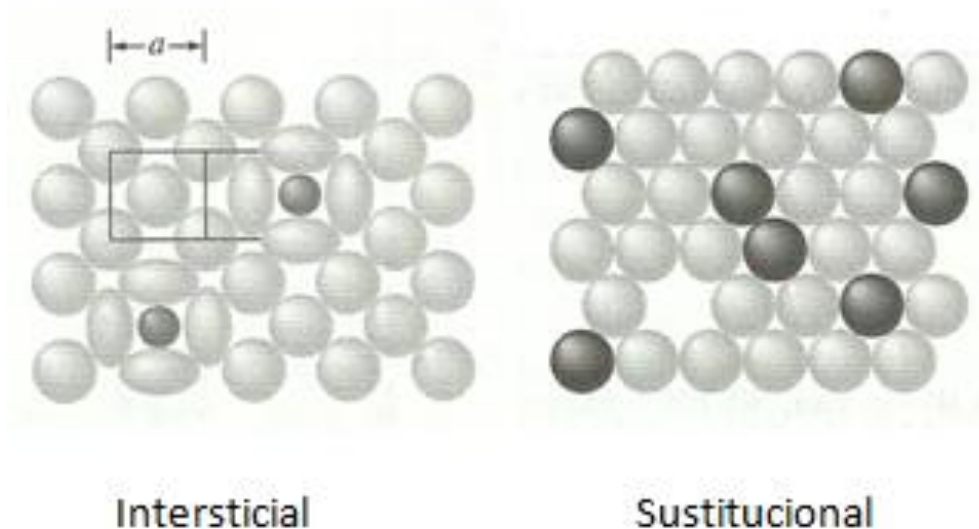


Figura 1.14: Representación de la diferencia entre el método intersticial y el sustitucional.



1.5 Objetivos

En base a todo lo expuesto anteriormente, los objetivos planteados para este proyecto son los siguientes. El objetivo principal es conseguir, a partir de una reducción del grano del material, una mejora en las propiedades mecánicas de la aleación NiMnIn, mediante la introducción de titanio, en diferentes proporciones, como dopante de la aleación. Para ello se va a realizar un estudio de la microdureza de cada composición, así como unos ensayos de compresión para establecer su tensión de rotura.

En estas aleaciones, Ni-Mn-X, la temperatura a la cual se produce la transformación martensítica, depende fuertemente de la composición. Por ello, otro objetivo de este proyecto es la caracterización de la transformación martensítica, en función del porcentaje de titanio introducido en cada aleación. De igual modo se va a realizar una caracterización estructural y magnética para definir una serie de parámetros que pueden ser influyentes en sus propiedades magneto-calóricas como la imanación de saturación o el tamaño de grano de cada composición.

En conclusión, los objetivos básicos que se han fijado de cara a la realización de este proyecto son:

- Elaborar cuatro muestras, ya que no son comerciales:
 - ❖ $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-x}\text{Ti}_x$ ($x= 0, 0.5, 1, 2$)
- Determinar las propiedades de la transformación martensítica en cada una de las muestras caracterizadas.
- Realizar un estudio microestructural, (tamaño de grano, posibles precipitados de titanio en cada una de las muestras, etc...)
- Analizar las propiedades magnéticas y estudiar su evolución frente al porcentaje de titanio de cada muestra.
- Analizar y estudiar la microdureza del material en función del porcentaje de titanio.
- Realizar un estudio de las propiedades mecánicas de cada muestra elaborada.



2. Técnicas experimentales

Para llevar a cabo los objetivos expuestos, se han empleado las técnicas y los equipos que se van a exponer a continuación.

2.1. Elaboración y preparación

Todas las aleaciones estudiadas en este proyecto, han sido elaboradas en el laboratorio de Materiales del Departamento de Física de la Universidad Pública de Navarra, situado en el edificio de los Acebos.

Elaboración:

La elaboración de las muestras se ha basado principalmente en el uso de horno de arco eléctrico, pero además se ha realizado un trabajo previo de lijado, corte y pesaje.

Para la fusión de las aleaciones, se ha utilizado un horno de arco Edmund Bühler MAM-1 (figura 2.1a), en el que se introducen los elementos puros bajo una atmósfera inerte de argón. Para conseguir dicha atmósfera inerte, se realiza vacío en la cámara de fundición y se vuelve a introducir argón, realizando este proceso repetidas veces para purgar la cámara. La presión manométrica final de argón introducida es de 0.1 bar.

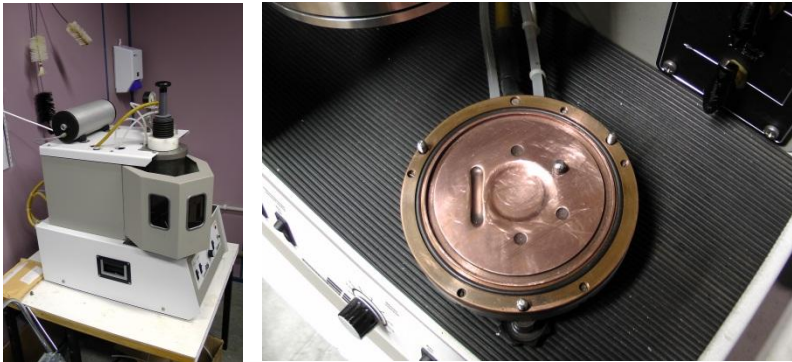
Un horno de arco eléctrico basa su funcionamiento en la producción de un arco eléctrico mediante la transferencia de electrones entre un electrodo móvil y el material a fundir. La corriente es suministrada a los electrodos, mediante un transformador que regula el voltaje. Al poner en contacto el electrodo móvil con una clavija de tungsteno situada en la base o crisol (figura 2.1b), se genera el arco eléctrico buscado, que puede alcanzar temperaturas de 4000°C, provocando la fusión de los elementos puros situados en la base o crisol.

Para la elaboración previa de cada muestra, es necesario cortar y pesar cada componente puro por separado. Para ello se corta primero un trozo del elemento que represente el mayor porcentaje de la aleación final, y se ajustan los demás componentes de acuerdo a la concentración deseada y a su peso atómico. En este caso, el metal que representa el mayor porcentaje de la aleación en las cuatro muestras elaboradas, es el Níquel, ya que en todas representa el 50%.

El níquel y el indio no representan problema a la hora prepararlos para la fusión porque son relativamente blandos y nos son provistos en forma de barras y gotas respectivamente, que no requieren de ningún proceso específico de preparación. Por el contrario, el titanio es extraordinariamente duro y no es fácil de cortar en trozos pequeños. El manganeso, nos es provisto en forma de láminas, de las cuales, la mayoría están oxidadas y requieren de un proceso de lijado para eliminar ese óxido. Si

no se elimina dicho óxido, este dará lugar a impurezas, que pueden modificar la composición de la muestra y generar poros internos.

Para cortar los materiales se han usado dos tipos de sierra, una Buehler Isomet Low speed Saw y una Buehler Isomet 1000 Precision Saw. La primera es más lenta pero tiene una anchura de disco de corte menor, consiguiendo cortes más finos con poca pérdida de material. Utiliza agua como refrigerante, mientras que la segunda utiliza aceite. En ambas se debe empezar a cortar a pocas revoluciones y sin añadir peso extra, ya que el disco de corte es muy fino y se dobla con facilidad al colocar peso encima. Una vez que se ha realizado una pequeña hendidura en la pieza se puede ir aumentando la velocidad de giro de la sierra, así como el peso colocado encima para que el corte avance más rápido. Es peligroso mantener un peso muy elevado cuando se aproxima el final del corte, ya que la pieza puede fracturarse.



a)

b)

Figura 2.1: a) Imagen del horno de arco eléctrico utilizado para fundir los elementos puros, b) base o crisol en la que se depositan los elementos a fundir.

Tratamientos térmicos:

Dado que el enfriamiento de las muestras en el horno de arco es direccional, debido al sistema de refrigeración del mismo, éstas no son lo suficientemente homogéneas. En la figura 2.2 se puede observar el enfriamiento direccional antes mencionado. La imagen se corresponde con un plano de la muestra perpendicular al plano de apoyo en el crisol, y que ha sido atacado con la disolución MARBLE. Se ve que los granos que estaban en contacto con el crisol, presentan un crecimiento alargado, mientras que los que estaban en la parte superior lo presentan equiaxial. Las propiedades en las FSMA son muy susceptibles a las variaciones composicionales. Por ello es necesario someterlas a tratamientos de alta temperatura para conseguir una homogeneidad composicional adecuada.

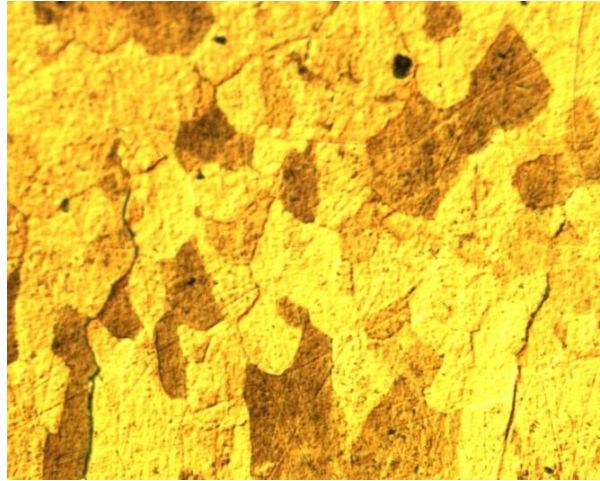


Figura 2.2: *Micrografía de la superficie de una muestra elaborada en horno de arco eléctrico. Podemos observar que se produce un cambio en la forma de grano, pasando de direccional a equiaxial.*

Los tratamientos térmicos de alta temperatura que se han llevado a cabo son homogeneización y templado. Este último se realiza para tener identificado el orden atómico de la muestra.

Tanto el homogeneizado como el templado se han realizado siempre en un horno vertical de alto vacío diseñado en el departamento. Este horno consiste en un tubo de cuarzo, con una salida y una entrada, que se calienta en el centro por efecto Joule. Este horno permite realizar vacío en su interior y posteriormente introducir argón para evitar oxidaciones. La muestra está atada a un alambre que cuelga de un pasador extraíble. En el caso del templado, se extrae dicho pasador provocando que la muestra caiga y se sumerja en un baño de agua a 0°C. En el caso del homogeneizado, se deja enfriar lentamente y posteriormente se extrae sin dejar caer. En la figura 2.3 se pueden ver las diferentes partes del horno.

- **Homogeneización:** Este proceso ha consistido, para todos los casos, en un tratamiento a 800°C durante dos horas, con enfriamiento lento de las muestras.
- **Templado:** Todas las muestras han sufrido diferente número de templados, hasta que se conseguía una buena homogeneización de la misma. Todos los templados han sido de 800°C.

Posteriormente al tratamiento térmico realizado, todas las muestras han sido lijadas para eliminar la pequeña capa de óxido que podrían tener

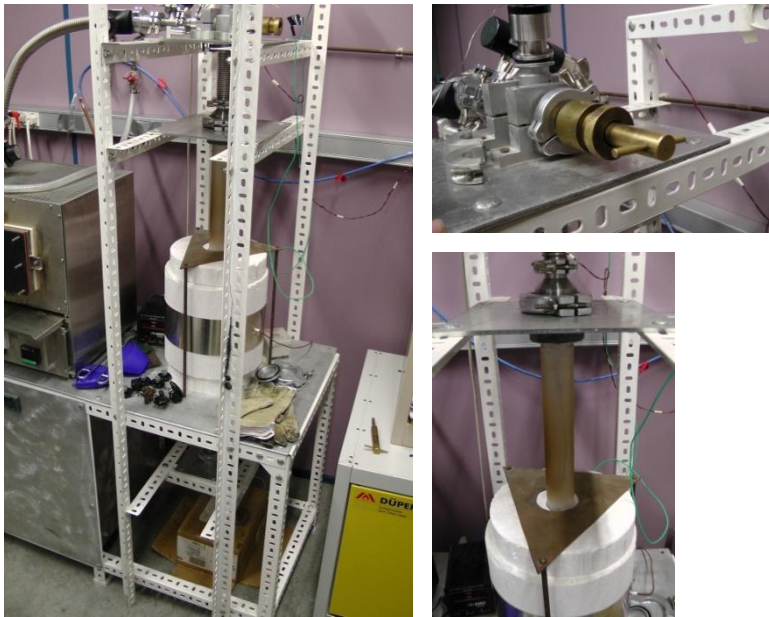


Figura 2.3: *Imágenes del horno vertical de alto vacío utilizado.*

Preparación de muestras:

La preparación de las muestras ha sido distinta dependiendo del estudio que se iba a realizar a posteriori. Para asegurar un buen contacto térmico con los pans del DSC, se ha lijado la cara plana de la muestra que se iba a estudiar. Para realizar la difracción de rayos X, se ha realizado una pulverización de la muestra a estudiar en un mortero de ágata. Para realizar los prismas que requerían los ensayos mecánicos, se ha utilizado una técnica de pulido que se explicara en la sección de ensayos mecánicos de compresión.

2.2. Caracterización microestructural (óptico, MEB y difracción de rayos X)

Microscopio Óptico

Para poder caracterizar la microestructura de las diferentes muestras (tamaño de grano, variantes producidas en la transformación martensítica, fases,..) se ha utilizado un Microscopio óptico de luz polarizada (OLYMPUS BX51X) e interferometría Nomarski con pletina calentamiento-enfriamiento (Linkam THMS600) (figura 2.4).

Este microscopio está dotado de cuatro objetivos de 50, 100, 200 y 500 aumentos absolutos. A su vez dispone de una cámara conectada a un ordenador, capaz de sacar fotos y grabar videos que luego pueden ser observados en dicho ordenador. También permite ver en el ordenador, lo que se está enfocando justo en el momento.

La pletina permite bajar a temperaturas de hasta -177°C , ya que usa como refrigerante nitrógeno líquido. El nitrógeno se hace circular a través de la pletina para reducir su

temperatura y a su vez la de la muestra. El calentamiento de la pletina y de la muestra, se basa en el efecto Joule, mediante un bobinado por el que circula una determinada intensidad.



Figura 2.4: Imagen de el microscopio óptico y pletina utilizados.

Ataque Químico MARBLE

Para poder ver las juntas de grano de una forma más notoria se ha realizado un ataque químico sobre la superficie pulida anteriormente de las diferentes muestras.

La composición de la sustancia química es:

- 20 g de CuSO_4
- 100 ml de H_2O
- 100 ml de HCL

La mezcla puede realizarse utilizando diferentes cantidades de cada sustancia, pero siempre siguiendo la proporción anterior, dependiendo de la cantidad de disolución que quieras obtener.

Se ha utilizado un recipiente de vidrio, ya que el ácido (HCL) no ataca el vidrio. Se ha vertido primero el agua y después el ácido, ya que si se realiza a la inversa, el ácido puede saltar y si entra en contacto con la piel, producir quemaduras. Por último se ha vertido el CuSO_4 .

Para evitar cualquier lesión se ha dispuesto de un equipamiento compuesto de:

- Mascarilla
- Gafas
- Bata
- Guantes
- Pinzas

Se han sumergido las diferentes muestras en la disolución en repetidas ocasiones durante varios segundos, hasta conseguir la visibilidad de las juntas de grano deseada.

MEB (Microscopio electrónico de barrido)

Para poder realizar un microanálisis composicional de cada muestra elaborada, se han mandado las aleaciones al laboratorio del SAI donde han realizado dicho microanálisis con la ayuda de un microscopio electrónico de barrido. Además, en dicho laboratorio se han realizado fotografías de las superficies atacadas de las muestras, por lo que se ha podido medir realmente el tamaño de grano.

Para mandar las muestras al laboratorio del SAI y que allí pudieran trabajar con ellas, se han encapsulado previamente en una resina epoxi con la adición de un endurecedor. Una vez desencapsuladas las muestras, se ha pulido la cara de la capsula en la que se encontraban las muestras para que el operario que las fuera a manejar después lo hiciera sin ningún problema.

Un microscopio electrónico de barrido (figura 2.5), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz. Tiene una gran profundidad de campo, lo cual permite enfocar al mismo tiempo a una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución.



Figura 2.5: Imagen de un microscopio electrónico de barrido.

Difracción de rayos X

La estructura atómica de las aleaciones estudiadas se ha determinado mediante difracción de rayos X.

Los rayos X consisten en radiación electromagnética colimada en un haz con longitudes de onda variables entre 0.5 y 2.5 Å.

Para producir rayos X para fines de difracción, se debe aplicar un voltaje de unos 35-40 kV entre un ánodo y un cátodo que estén en el vacío. Cuando el cátodo se calienta, libera iones que se aceleran a través del vacío debido a la gran diferencia de voltaje existente entre el ánodo y el cátodo, aumentando su energía cinética. Sin embargo, gran parte de esta energía se transforma en calor, por lo que se debe refrigerar el metal en el que hacen blanco los electrones. En este impacto de los electrones con el metal blanco es cuando se emiten los rayos X.

Dado que las longitudes de onda de algunos rayos X son aproximadamente iguales a la distancia entre planos de los átomos en los sólidos cristalinos, son muy apropiados para experimentos de difracción.

Consideremos un haz de rayos X monocromático que incide en un cristal. Para simplificar trataremos al cristal como un conjunto de planos. Si el haz de rayos X incide en el conjunto de planos con un ángulo tal que las trayectorias de ondas que abandonan los diferentes planos no están en fase, no se producirá reforzamiento del haz. Sin embargo, si las trayectorias de las ondas reflejadas por los diferentes planos están en fase, tiene lugar un reforzamiento en el haz (figura 2.6).

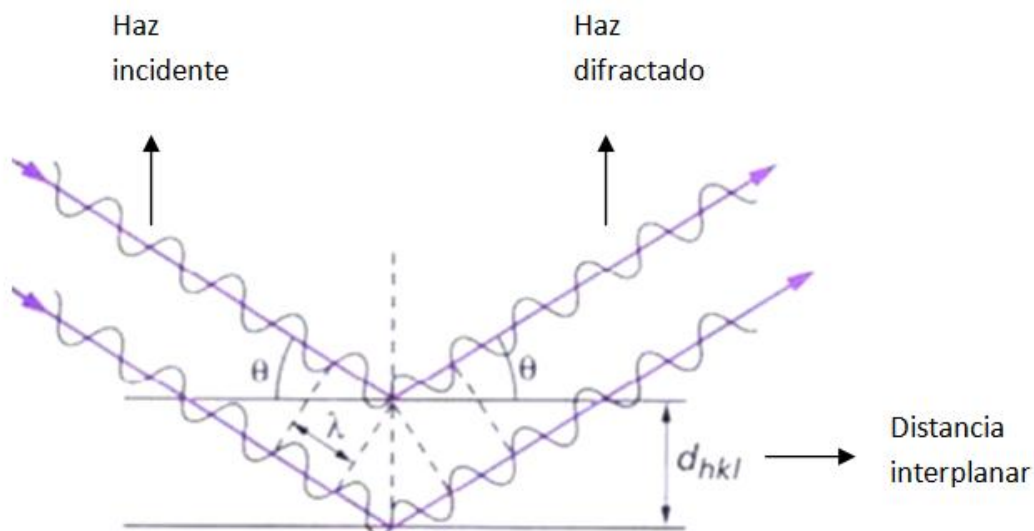


Figura 2.6: Ilustración del funcionamiento de la difracción de rayos X.

La condición para que se dé una interferencia constructiva viene determinada por la ley de Bragg.

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

Solo difractarán aquellos planos atómicos que formen un ángulo θ con la dirección del haz incidente.

La técnica que se ha utilizado para realizar los ensayos de rayos X es el método del polvo. Para ello se ha utilizado muestras pulverizadas, que aseguran una orientación cristalográfica promedio evitando la rugosidad.

Se ha utilizado un Difractómetro de rayos X (SIEMENS D5000) (figura 2.7), que tiene un contador de radiación que detecta el ángulo y la intensidad del haz difractado. Un registro se encarga de graficar automáticamente la intensidad del haz difractado mientras el contador se desplaza por un goniómetro circular que esta sincronizado con la muestra en un intervalo de valores 2θ .



Figura 2.7: Imagen del difractómetro utilizado.

2.3 Técnicas de análisis termo-magnéticas

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica termoanalítica, que se basa en la medición del calor requerido para que no exista diferencia de temperaturas entre la muestra que analizamos y una referencia durante los procesos de rampas térmicas o medidas a temperatura constante. El principio en el que se basa esta técnica es que cuando la muestra experimenta un cambio de fase o una reacción térmica, se necesitará que fluya más o menos calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura, ya que la temperatura suele estar programada para que aumente linealmente en función del tiempo. Si el proceso es exotérmico se

requerirá un menor flujo de calor en la muestra que en la referencia, mientras que si el proceso es endotérmico el flujo de calor en la muestra será mayor que en la referencia. Está claro pues, que mediante esta técnica es posible detectar las diferentes transformaciones que experimenta un material, las temperaturas a las que tienen lugar, y los cambios de entalpía relacionados. El resultado de un experimento DSC es una curva de flujo calorífico frente a temperatura o frente a tiempo (figura 2.8).

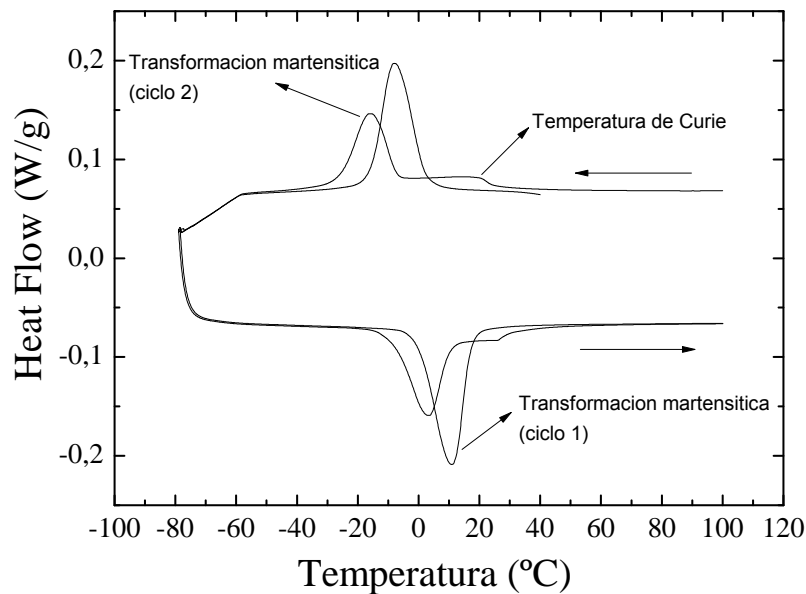


Figura 2.8: Termograma de una muestra que ha sido ciclada. Se pueden observar las transformaciones martensíticas y las temperaturas de Curie.

Como la transformación martensítica es una transformación de primer orden, se pueden obtener las temperaturas de transformación y las variaciones de entalpía o entropía mediante los termogramas obtenidos en el DSC.

El DSC también detecta cambios de tipo magnético, debido al cambio de la capacidad calorífica que conllevan. Esto se puede observar en las transiciones paramagnético-ferromagnético y viceversa, que provocan un cambio en la línea base del termograma DSC (Temperatura de Curie).

El equipo utilizado ha sido un DSC modelo TAQ100, con un sistema de refrigeración que permite trabajar entre -90°C y 400°C (Figura 2.9).

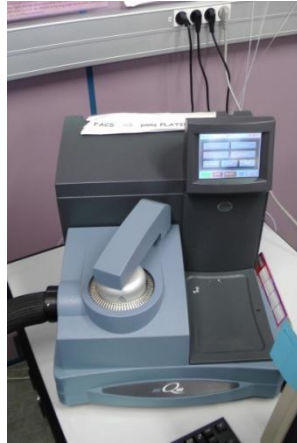


Figura 2.9: Imagen del DSC utilizado.

Magnetómetro SQUID

Las propiedades magnéticas de las muestras, han sido estudiadas mediante un magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) Quantum Design MPMS XL-7 (Figura 2.10). Este magnetómetro permite el estudio de la imanación y de la susceptibilidad de pequeñas muestras, en un rango de temperaturas (1.7K a 300K) y de campos magnéticos (0 a 7T). Cabe señalar que, debido a la complejidad de la técnica, la manipulación del SQUID ha sido realizada por un técnico del departamento.

Con él se ha calculado la imanación de saturación de las diferentes muestras, así como las temperaturas de Curie en martensita y en austenita.



Figura 2.10: Imagen del magnetómetro utilizado.

El resultado de un experimento SQUID, para calcular los tres datos anteriores, es una curva que representa la imanación (emu/g) frente a temperatura (K).

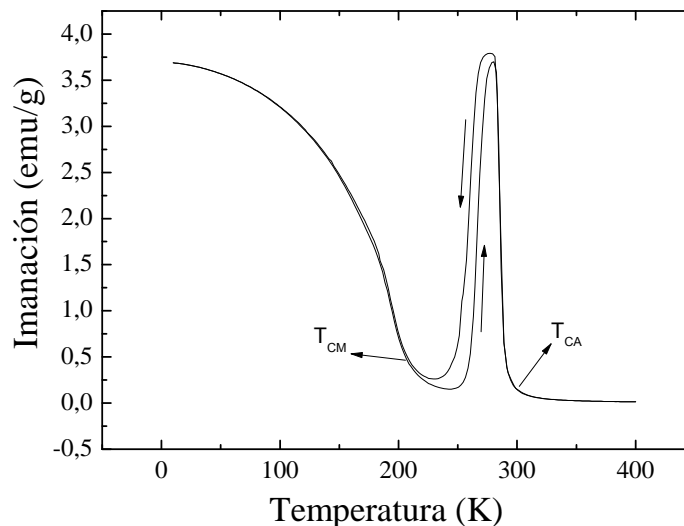


Figura 2.11: Curva de imanación frente a temperatura a 100 Oe, de una muestra de titanio 0% ciclada. Se observa existencia de histéresis en la transformación martensítica, mientras que ésta es inexistente en las dos temperaturas de Curie en martensita (T_{CM}) y en austenita (T_{CA}).

En la figura 2.11, la muestra está sometida a un campo magnético de 100 Oe. Se observa que si se va enfriando la muestra, se produce un incremento de la imanación en torno a 300K. Este incremento está ligado con el ordenamiento magnético de la austenita a T_{CA} . Debido a la presencia de la transformación martensítica a una fase martensítica paramagnética, la imanación cae al disminuir la temperatura. Por último, el incremento de la imanación que se observa en torno a 200K es debido al incremento magnético de la fase martensítica. La histéresis propia de la transformación martensítica es la responsable de la histéresis en la respuesta magnética observada en torno a 250K.

2.4 Ensayos mecánicos

Ensayo de dureza

La dureza es una medida de la resistencia de un metal a la deformación permanente. Se ha calculado la dureza Vickers de cada muestra mediante un durómetro (MITUTOYO). La dureza de las muestras se ha medido forzando la indentación del penetrador del durómetro en la superficie del metal. El penetrador que en este caso es una pirámide, está fabricado de diamante, un material mucho más duro que el material a ensayar. Se ha aplicado una carga conocida que presiona el penetrador

contra la superficie de la muestra de forma perpendicular a esta. Posteriormente se han medido las diagonales del área del corte transversal de la huella producida. Estas diagonales deben ser iguales, porque la sección transversal es un cuadrado. El durómetro indica directamente el dato numérico de la dureza Vickers, basándose en la siguiente ecuación,

$$VHN = \frac{1.72P}{d^2}$$

donde P es la carga aplicada, que es conocida, y d es la diagonal del área del corte transversal de la huella.

Ensayo de compresión

Para realizar los ensayos mecánicos de compresión, hemos utilizado una máquina de ensayos mecánicos (SHIMADZU AG-X-50). Esta máquina estaba pensada para realizar ensayos de tracción sobre piezas normalizadas, pero se ha adaptado para realizar ensayos de compresión mediante la incorporación de un soporte de muestras especial.

Para medir la deformación de las muestras ensayadas, el equipo dispone de un sistema óptico de dos cámaras, que miden el desplazamiento que se produce entre las dos placas del soporte. Este sistema ha tenido que ser modificado debido a que las piezas a ensayar eran demasiado pequeñas y provocaban un efecto cuña en las palcas, por lo que se falseaba la medida. Para ello se ha pintado una superficie de la pieza de negro y a continuación se han dibujado dos líneas blancas paralelas sobre la misma superficie, simulando a las dos que disponían las placas del soporte. Aun y todo no se ha conseguido obtener una medida fiable de las deformaciones de las muestras, por lo que se ha decidido contrastar únicamente las tensiones de rotura de las muestras ensayadas.

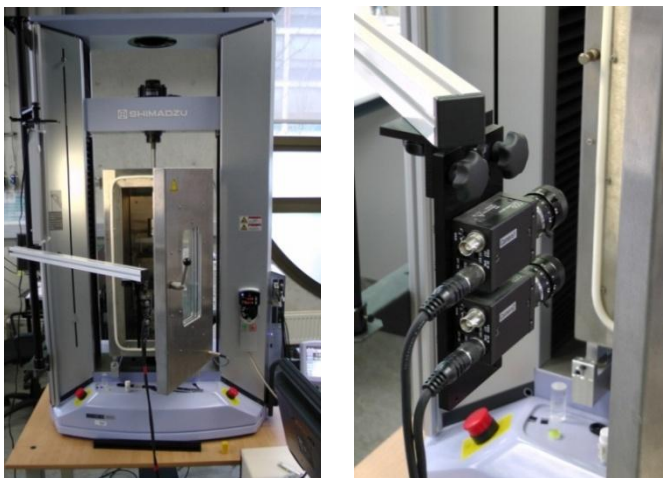


Figura 2.12: Imagen de la máquina de ensayos mecánicos de compresión utilizada.

Para poder realizar los ensayos de compresión, las diferentes muestras han requerido de una preparación específica, que asegura que las caras del cubo a ensayar son paralelas, ya que sino se estaría falseando la medida.

Lo primero es realizar dos cortes paralelos en la pieza en bruto. La distancia entre cortes será la que determinemos como lado del cubo o prisma. Perpendicularmente a estos cortes se realizan otros dos paralelos. Estos cortes, lejos de ser perfectos, dejan entrantes y salientes sobre la superficie del corte, debido a la fragilidad de las muestras. Por ello es necesario realizar un lijado de las caras de forma que se consiga un paralelismo perfecto. Para ello se han utilizado unas galgas de diferentes tamaños, que colocadas según la figura 2.13.

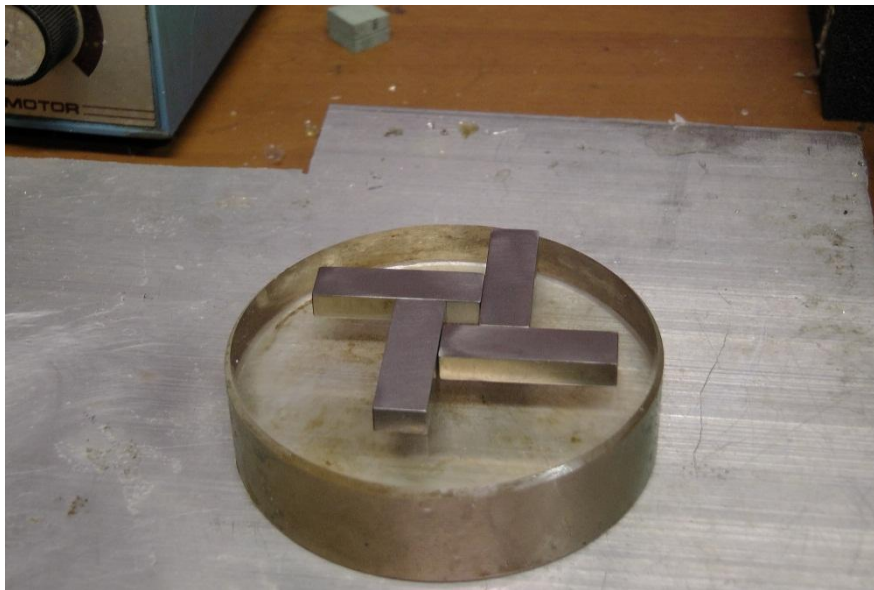


Figura 2.13: Imagen que muestra la colocación de las galgas para realizar el lijado

Para fijar las galgas y muestra a la base, se ha utilizado una resina especial, que es sólida a temperatura ambiente, pero se licua progresivamente al aumentar su temperatura. Por ello, tanto para colocar las galgas y las muestras como para retirarlas se ha tenido que calentar tanto la resina como la base, para que no solidifique rápido la resina al verterla. Si el cubo o prisma es demasiado alto, se colocan las galgas necesarias de forma superpuesta, ya que la galga de mayor tamaño es de 5cm. Se lija la parte sobresaliente de muestra hasta que quede totalmente enrasada con las galgas. Se realizará el mismo procedimiento tanto con la cara que apoyaba en la base, como con el resto de caras del prisma. Los lingotes obtenidos varían en tamaño, unos con respecto a otros, pero todos oscilan entre los 4mm y los 10mm de arista, dependiendo de la arista elegida.



3. Elaboración y caracterización

3.1 Elaboración

Para la realización de este proyecto se han elaborado cuatro muestras de cuatro composiciones diferentes cada una, realizando los procesos de pesaje, lijado, corte y fundición explicados en el apartado de técnicas experimentales.

Las composiciones teóricas elegidas han sido Ni₅₀Mn₃₄In₁₆, Ni₅₀Mn₃₄In_{15.5}Ti_{0.5}, Ni₅₀Mn₃₄In₁₅Ti₁ y Ni₅₀Mn₃₄In₁₄Ti₂, ya que con ese pequeño incremento del 2% en titanio se esperaba obtener variaciones importantes en las distintas propiedades del material, y así ha sido. A partir de ahora las aleaciones serán denominadas Ti0, Ti0.5, Ti1 y Ti2 respectivamente.

La tabla 3.1 indica el porcentaje de masa y el peso real de cada elemento componente de cada aleación antes de la fundición:

Ti0		
% atómico	% masa	Pesos reales (g)
Ni 50%	29,35	6,081
Mn 34%	18,68	3,861
In 16%	18,3712	3,7975

Ti0.5		
% atómico	% masa	Pesos reales (g)
Ni 50%	29,35	6,5996
Mn 34%	18,68	4,2002
In 15,5%	17,8	4,0015
Ti 0,5%	0,24	0,0541

Ti1		
% atómico	% masa	Pesos reales (g)
Ni 50%	29,35	5,7125
Mn 34%	18,68	3,6358
In 15%	17,22	3,3518
Ti 1%	0,48	0,0932

Ti2		
% atómico	% masa	Pesos reales (g)
Ni 50%	29,35	5,0757
Mn 34%	18,68	3,2285
In 14%	16,07	2,7797
Ti 2%	0,96	0,16516

Tabla 3.1: Tabla que indica las composiciones reales y teóricas antes de la fundición



En la fundición, debido a las grandes temperaturas alcanzadas, puede darse una pérdida de material que se gasifica y se pierde por el conducto de ventilación.

Para poder determinar la composición real, se han enviado las muestras al laboratorio del SAI, donde han calculado la composición de las muestras, mediante un microscopio electrónico de barrido.

Para calcular el número de electrones por átomo de cada muestra se ha utilizado el número de electrones que tiene cada elemento componente de la muestra en su última capa. Se multiplica dicho número por el porcentaje, en tanto por uno, de cada material puro en cada composición, utilizando los datos obtenidos en los microanálisis. El número de electrones que tiene cada elemento en su última capa es:

- Níquel → 10 electrones
- Manganeso → 7 electrones
- Indio → 3 electrones
- Titanio → 4 electrones

Muestra	Ni (%)	Mn (%)	In (%)	Ti (%)	e/a
Ti 0	50,9	32,2	16,9	0	7,85112
Ti 0,5	49,5	34,2	16,2	0	7,83665
Ti 1	51,1	31,4	16,4	1,1	7,8444
Ti 2	49,9	34,5	13,8	1,8	7,8923

Tabla 3.2: Tabla que recoge los porcentajes reales de las cuatro muestras

La muestra de Ti0.5 no indica porcentaje de titanio porque el microscopio electrónico de barrido, no puede detectar cantidades tan pequeñas de un elemento debido a la anchura del haz de electrones. Sin embargo, podemos asegurar que si existe un porcentaje de titanio y no se ha evaporado todo porque tal y como veremos se ha producido una disminución del tamaño de grano considerable.

Se observa que en todas muestras ha habido desviaciones en el porcentaje de varios elementos con respecto al teórico.

3.2 Caracterización microestructural

Una vez elaboradas las muestras se ha procedido a caracterizar la microestructura de cada una de ellas. En primer lugar llama la atención una considerable reducción del tamaño de grano como consecuencia de la adición de titanio. El titanio actúa como punto de nucleación, a partir del cual comienza a crecer el grano, por lo que han aparecido algunos precipitados del mismo en las juntas de grano. Pese a todo, la transformación martensítica se ha producido sin ningún problema.

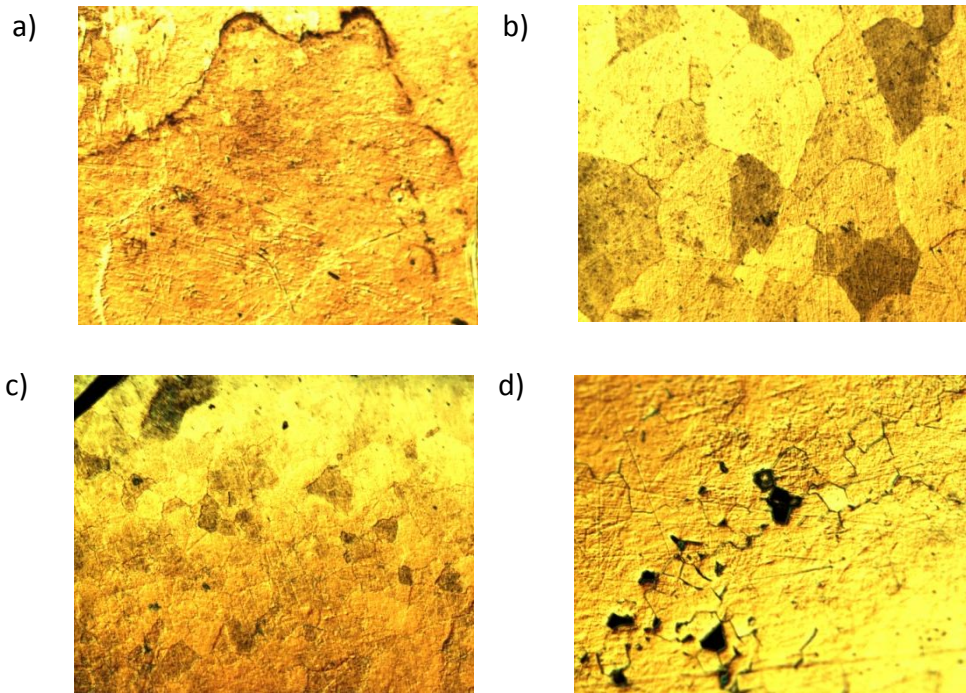


Figura 3.3: Imágenes de las muestras obtenidas mediante microscopio óptico en las que se observa el tamaño de grano. a) Ti0, b) Ti0.5, c) Ti1, d) Ti2.

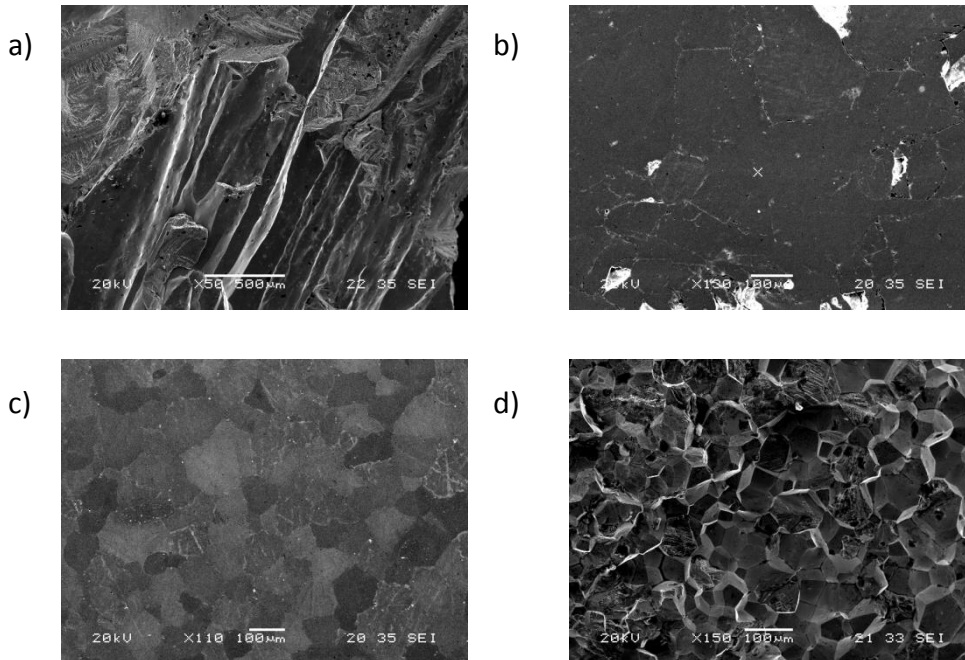


Figura 3.4: Imágenes de las muestras obtenidas mediante MEB en las que se aprecia el tamaño de grano. a) Ti0, b) Ti0.5, c) Ti1, d) Ti2.

De acuerdo con la técnica de ataque químico con Marble solution descrita en el apartado de técnicas experimentales, se han resaltado las juntas de grano observando claramente la disminución del tamaño del mismo, a excepción de la muestra que no tiene titanio, que presenta un grano tan grande que es difícil observarlo con el microscopio óptico.

A su vez, también se han realizado observaciones en el microscopio electrónico de barrido. A partir de las microfotografías obtenidas se ha podido estimar el tamaño del grano.

En la figura 3.3 se puede observar la evolución del tamaño de grano que se produce conforme se aumenta la concentración de titanio en las muestras. Todas las imágenes han sido realizadas a temperatura ambiente, por lo que las muestras se encuentran en fase austenítica. En la muestra de Ti0 (figura 3.3a) el tamaño de grano es tan grande que no se puede ver en su totalidad. Como ya se ha comentado, esto se debe al sistema de refrigeración del horno de arco eléctrico que produce un enfriamiento direccional de abajo hacia arriba. Este grano direccional ha pasado a ser equiaxial conforme se aumentaba la concentración de titanio. En la muestra de Ti0.5 algunos granos todavía mantienen la forma direccional, aunque no se observe en la imagen correspondiente (figura 3.3b), pero en la muestra de Ti1 todos los granos son equiaxiales. En la figura 3.3d se aprecia la facilidad con la que se desprenden los granos de la superficie lijada y atacada, debido a su tamaño tan pequeño. A simple vista parece que se ha conseguido una reducción del tamaño de grano importante.

La figura 3.4 muestra la evolución del tamaño de grano observada desde un microscopio electrónico de barrido. Al igual que con el microscopio óptico, se ha trabajado a temperatura ambiente, por lo que las muestras se encuentran en fase austenítica. Tanto la figura 3.4a como la figura 3.4d han sido tomadas sobre fracturas interplanarias, lo que muestra el comportamiento frágil de estas muestras. Las otras dos imágenes (figura 3.4b y 3.4c) han sido atacadas con disolución marble, para resaltar las juntas de grano. En la imagen de Ti0 se observa la forma direccional de los granos y su gran tamaño. En las otras tres imágenes (figura 3.4b, 3.4c y 3.4d) se observa que el grano ha pasado a ser equiaxial y que el tamaño de grano va disminuyendo a medida que aumenta el porcentaje de titanio en las muestras. Aunque la reducción más drástica se produce en el paso de Ti0 a Ti0.5, en las demás muestras también se observa dicha reducción. Esta reducción del tamaño de grano podría deberse a la presencia de algunos precipitados de titanio que actuarían como puntos de nucleación. De hecho en las imágenes se aprecian puntos blancos situados en las juntas de grano que posteriormente veremos que son precipitados de titanio.

A partir de las fotografías del microscopio electrónico de barrido, se ha medido y promediado el tamaño de grano de cada muestra y se ha elaborado la gráfica de la figura 3.5. En ella se observa una tendencia clara a ir disminuyendo el tamaño de grano

conforme aumenta la concentración de titanio. Como ya se ha dicho, la reducción más drástica se produce con la muestra de Ti0.5, y posteriormente se va reduciendo el tamaño del grano pero de forma más suave. Parece que el tamaño de grano va a tender a estabilizarse para concentraciones mayores a las estudiadas, aunque no se sabe con seguridad.

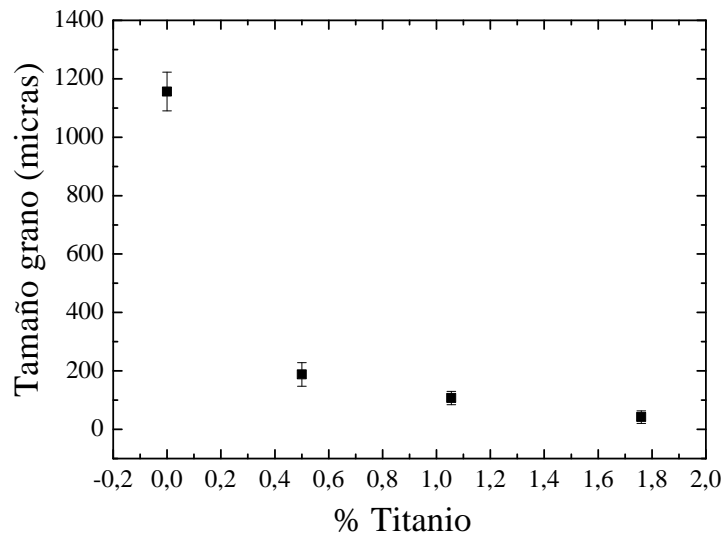


Figura 3.5: Gráfica refleja la existencia de una reducción del tamaño de grano en la medida que se añade titanio a la muestra ternaria.

Como se ha dicho anteriormente la existencia de precipitados de titanio en las juntas de grano puede ser la causante de la reducción de grano conseguida. Los precipitados actúan como puntos de nucleación en los que los granos comienzan y finalizan su crecimiento.

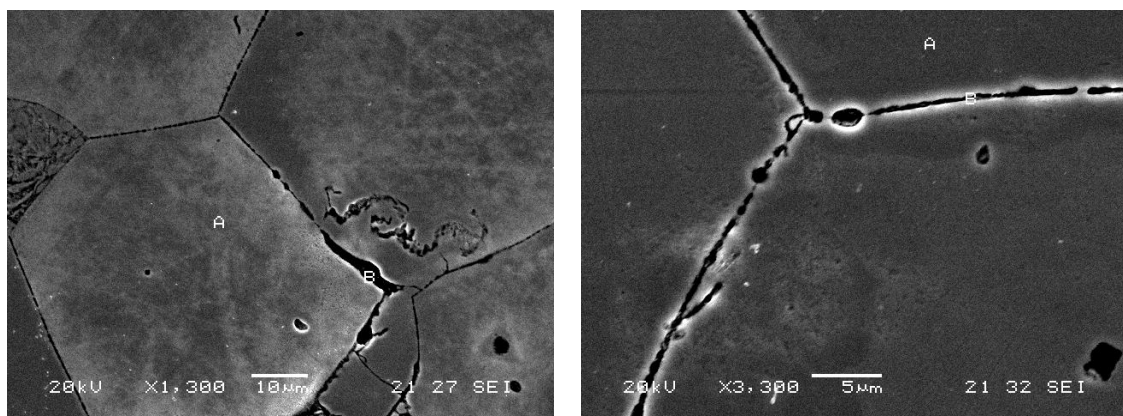


Figura 3.6: Imágenes de Ti2 (izquierda) y Ti0.5 (derecha), que muestran la existencia de precipitados en las juntas de grano.

En la figura 3.6 puede observarse que los precipitados ricos en titanio tienden a aparecer en las juntas de grano. Con el microscopio electrónico de barrido, se han analizado las juntas que vienen marcadas con la letra B, para estudiar su composición. Aunque el índice de titanio obtenido en las juntas no es muy superior al de la matriz, se podría pensar que si lo es, ya que el microscopio electrónico de barrido, realiza un promedio de todas las composiciones que alcanza con su haz, que tiene un diámetro mayor que la junta de grano. De esta manera, el microscopio indica un índice de titanio en la junta menor que el real. A su vez, puede que la existencia de precipitados sea la causante del carácter frágil de las muestras, que ha persistido aunque se haya introducido titanio.

Mediante la ayuda del microscopio óptico y la pletina Linkam, cuyo funcionamiento está explicado en el apartado de técnicas experimentales, se ha podido bajar la temperatura de las muestras por debajo de la de transformación. Se ha estudiado el cambio microestructural asociado a la transformación martensítica en todas las muestras mediante la obtención de fotos y videos. Cabía la posibilidad de que un exceso de titanio, sometiera a las variantes a demasiadas tensiones, impidiendo que se produjera la transformación. Las micrografías obtenidas en las distintas aleaciones se muestran en la figura 3.7.

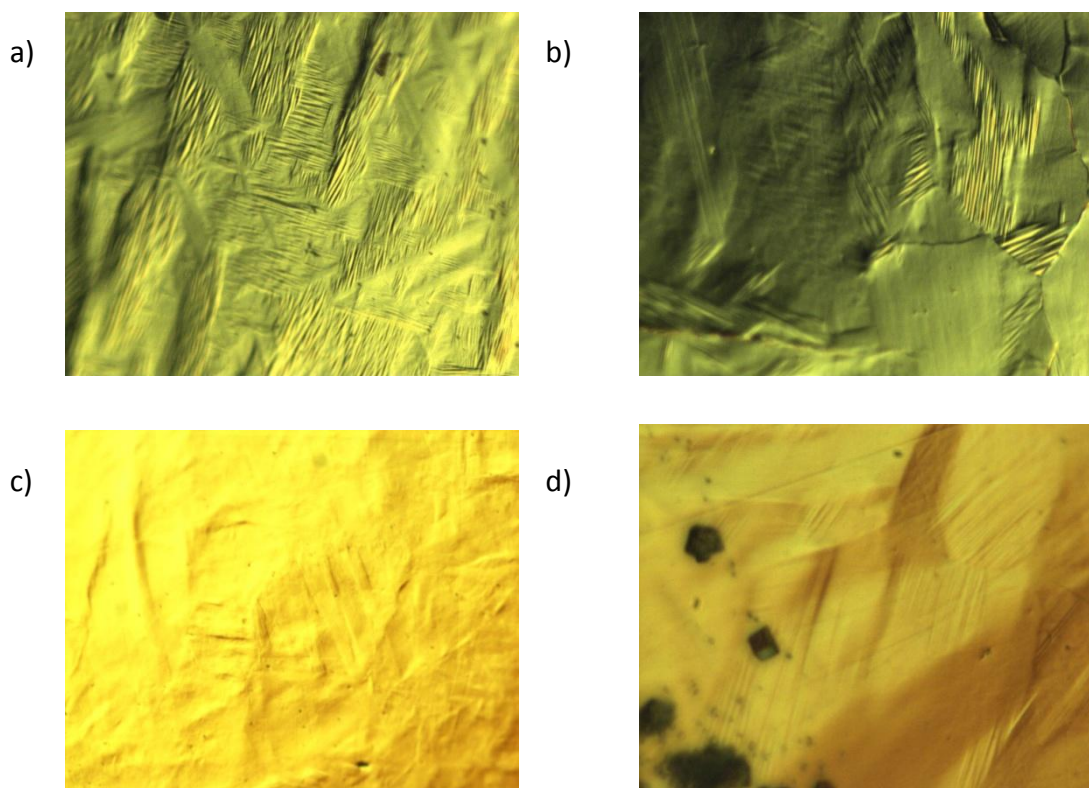


Figura 3.7: Micrografías de las diferentes aleaciones. a) Ti0, b) Ti0.5, c) Ti1, d) Ti2.

Todas las micrografías de la figura 3.7, están realizadas en fase martensítica, por lo que se puede apreciar el relieve martensítico característico de este tipo de aleaciones. Las micrografías de las figuras 3.7a, 3.7b, 3.7c y 3.7d han sido realizadas a -40°C , -10°C , -35°C , -65°C . La micrografía de Ti2 está realizada a 50 aumentos, mientras que el resto están realizadas a 20 aumentos. En todas se observan las variantes martensíticas, indicativas de que se ha producido la transformación. En las figuras 3.7a y 3.7b se observa mejor la formación de variantes que en las otras dos. Esto puede ser debido a que la reducción del tamaño de grano conseguida por la introducción del titanio genere unas tensiones que dificulten la formación de variantes.

Se observan puntos negros representativos de la formación de hielo en las micrografías de Ti2 sobre todo y en la de Ti0. Estos son debidos a que el sellado de la pletina no es perfecto y permite la entrada de aire en el interior.

3.3 Difracción de rayos X

Las medidas de difracción de rayos X han sido realizadas sobre las muestras cuando estas se encontraban en fase austenita, ya que no se disponía de un difractómetro de rayos X que pudiera variar la temperatura de la muestra.

Este ensayo de rayos X ha servido para comprobar que en fase austenita las muestras se encuentran en la estructura atómica cúbica $L2_1$. Así mismo se ha calculado el parámetro de red, y se ha comprobado que dicho parámetro no varía en la medida que se añade titanio, ya que para todas las muestras su valor es de 6 \AA .

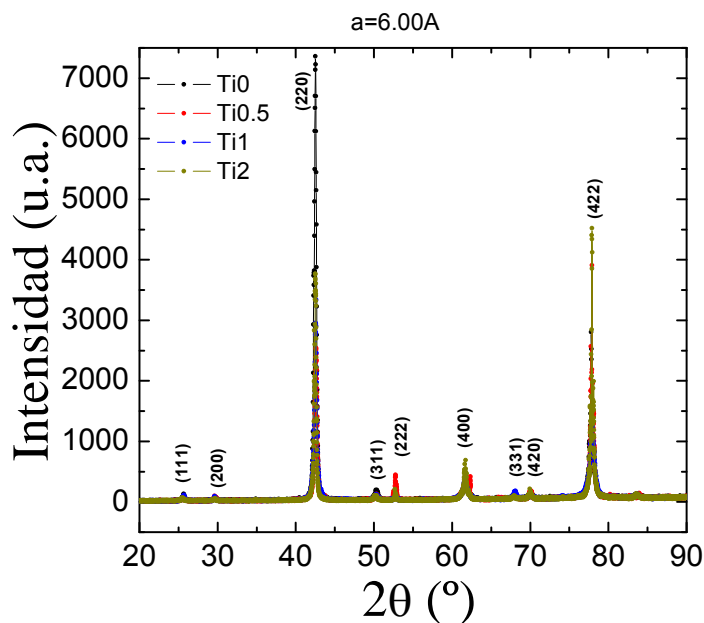


Figura 3.8: Difractograma de rayos X de las cuatro muestras elaboradas



La figura 3.8 muestra el difractograma de rayos X de las cuatro muestras. Como se puede apreciar, los planos en los que existe interferencia constructiva o reforzamiento del haz, son los mismos para las cuatro muestras, lo que indica la no existencia de precipitados. Si hubiera existencia de precipitados por ejemplo en la muestra de Ti2, se observaría un reforzamiento del haz en un plano determinado, únicamente para esa muestra, cosa que no ocurre.

La existencia de precipitados en las muestras demostrada mediante microanálisis, ha sido casi imperceptible, porque en los resultados de rayos X no se ha detectado la existencia de los mismos.

En conclusión, en este apartado se ha estudiado el papel del titanio en la reducción del tamaño de grano así como su dependencia a la adición de titanio y la fragilidad de las muestras, la composición de las mismas, la evolución de las muestras con la temperatura y el parámetro de celda calculado con difracción de rayos X.

Se ha visto que el titanio actúa como reductor del tamaño de grano de manera muy eficiente, ya que con la más mínima adición del mismo, se afina mucho el grano. A medida que se va introduciendo más titanio, el tamaño de grano disminuye pero no en las mismas proporciones. Se ha visto que esta reducción podría ser debida a la presencia de precipitados de titanio en las juntas de grano.

El titanio no afecta al parámetro de celda cuando nos encontramos en fase austenita, en la estructura cúbica $L2_1$, ya que este permanecía constante de valor 6 Å. En el difractograma de rayos X no se aprecia la presencia de precipitados, pero se sabe de su existencia por el análisis microestructural realizado.

4. Resultados experimentales

4.1 Medidas Calorimétricas

En este apartado se van a exponer los resultados obtenidos en las pruebas realizadas con la calorimetría diferencial de barrido (DSC), sobre las cuatro muestras.

Tal y como se ha dicho en el apartado de técnicas experimentales, el resultado de un experimento DSC es una curva de flujo calorífico frente a temperatura o frente a tiempo, aunque en este caso será únicamente frente a temperatura. La figura 4.1 muestra los elementos o parámetros que se pueden diferenciar en un experimento DSC.

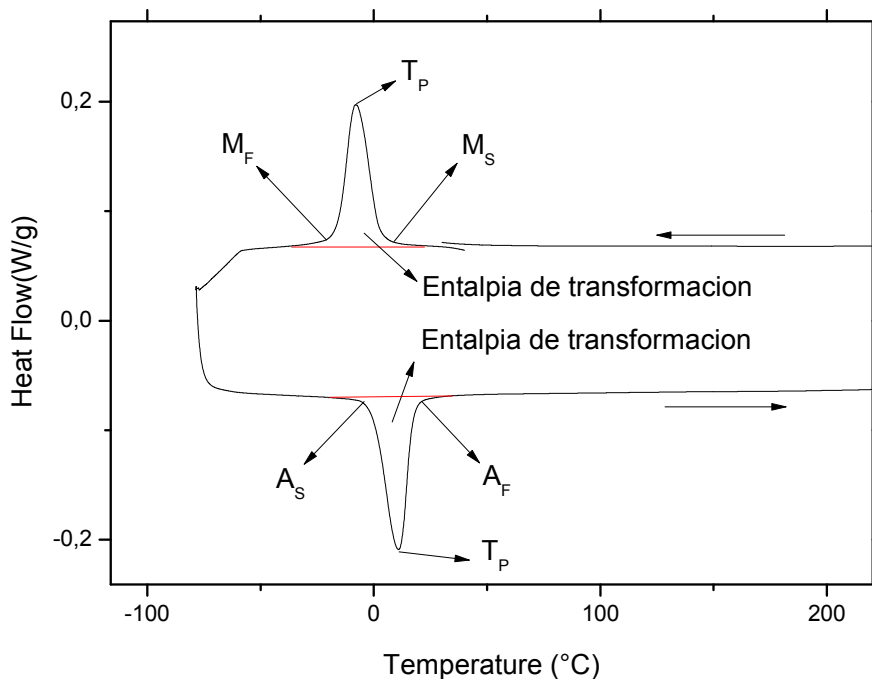


Figura 4.1: Figura que representa los parámetros más importantes y a tener en cuenta en la transformación martensítica.

Este proyecto se ha centrado en el comportamiento de aleación recién templada (AQ). Los termogramas obtenidos para las cuatro muestras elaboradas (en calentamiento/enfriamiento entre -60 y 400 °C a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) se muestran de forma conjunta en la figura 4.2.

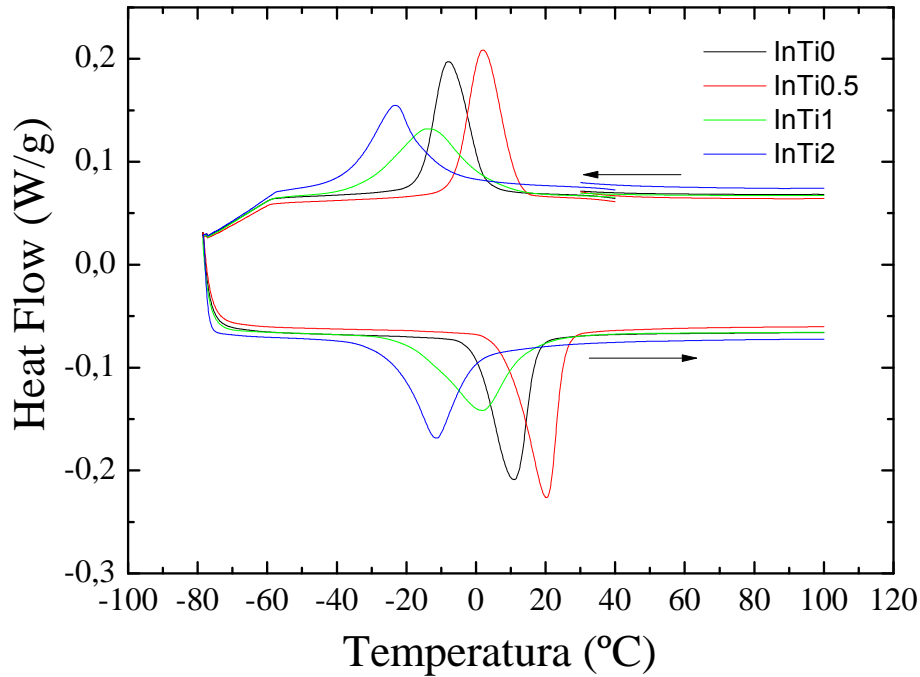


Figura 4.2: Termogramas de las cuatro muestras elaboradas.

En la figura 4.2 se puede observar como la temperatura de transformación tiende a disminuir conforme aumenta la concentración de titanio en las muestras.

Los datos obtenidos a partir de esta gráfica se muestran en la tabla 4.3

C	T_{pd} (°C)	T_{pi} (°C)	ΔH_d (J/g)	ΔH_i (J/g)	M_S (°C)	M_F (°C)	A_S (°C)	A_F (°C)	A_P (°C)	e/a	Hist (°C)
Ti0	-8	10,9	9,6	9,9	4,2	-16,7	-0,47	17,7	20,9	7,851	18,9
Ti0,5	2,3	19,8	10,5	10,7	12	-7,1	7,94	25,5	19,2	7,836	17,5
Ti1	-13,8	1,3	9,8	10	6,4	-32,8	-20,2	15,4	39,3	7,844	15,2
Ti2	-22,8	-12,2	8,4	8,8	-11,3	-35,7	-25,4	-0,3	24,4	7,892	10,6

Tabla 4.3: Tabla que recoge los parámetros más importantes de la transformación martensítica en las cuatro muestras elaboradas.

Con estos datos se han realizado una serie de gráficas comparativas que ayudan a entender el comportamiento del material base al añadirle titanio. Se han realizado dos tipos de gráficos; en función del porcentaje de titanio y en función del número de electrones por átomo.

Representaciones en función de la concentración de titanio

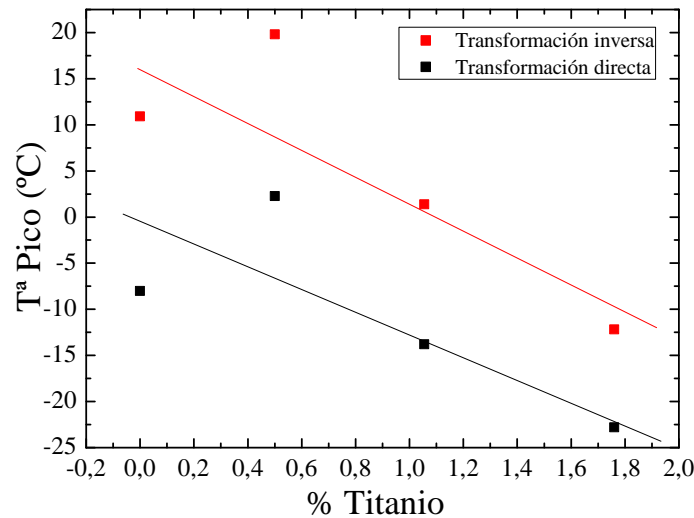


Figura 4.4: Gráfica de la temperatura del pico de transformación frente a la concentración de titanio, tanto para la transformación directa como para la inversa.

La figura 4.4 representa la temperatura de la transformación martensítica, tanto la directa como la inversa frente al porcentaje de titanio presente en cada muestra. Se observa que dicha temperatura tiende a decrecer conforme aumenta la concentración de titanio en la muestra. El hecho de que inicialmente, aumente la temperatura de transformación, podría deberse a la incertidumbre en la composición de la muestra de Ti 0.5, ya que la composición real no es conocida. Se observa la histéresis perfectamente, ya que ambas transformaciones tienen un comportamiento similar pero con un salto de temperaturas constante en las diferentes composiciones.

La figura 4.5 representa la anchura del pico de transformación en °C frente a las diferentes concentraciones de titanio presentes en las diferentes muestras. Se puede apreciar una cierta tendencia a aumentar la anchura del pico de transformación martensítica conforme aumenta la concentración de titanio. Este incremento puede deberse a la reducción del tamaño de grano conseguida gracias a la adición de titanio. Los precipitados de titanio pueden generar tensiones internas que dificultan la formación de variantes martensíticas, provocando que aumente el rango en el que se produce la transformación martensítica. Por eso se observa un incremento en la anchura del pico de transformación.

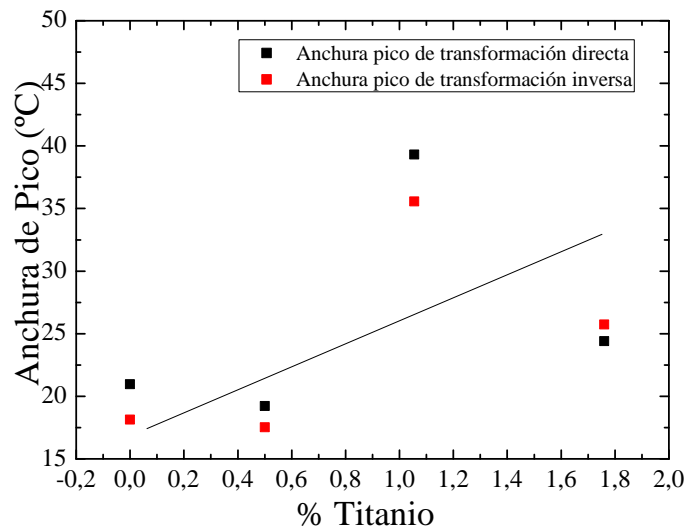


Figura 4.5: Gráfica de la anchura del pico de transformación en función de la concentración de titanio, tanto para la transformación directa como para la inversa.

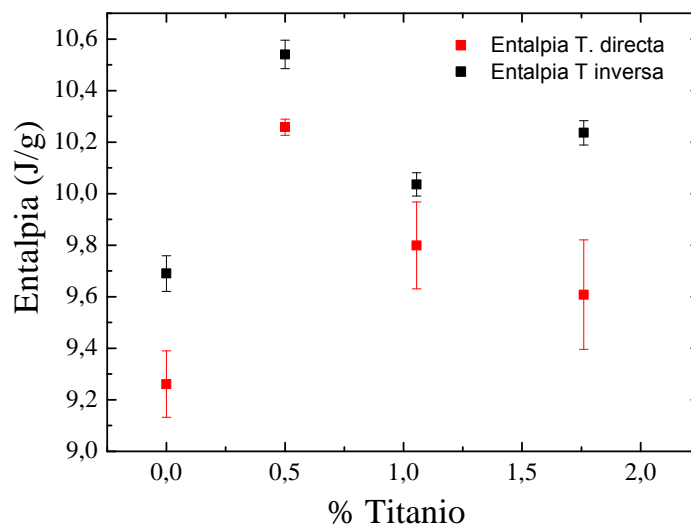


Figura 4.6: Gráfica de la entalpía de transformación frente a la concentración de titanio, tanto para la transformación directa como para la inversa.

La figura 4.6 representa la entalpía de la transformación martensítica frente al porcentaje de titanio presente en las diferentes muestras. No se observa ninguna tendencia monótona clara. Puede intuirse una tendencia a aumentar la entalpía de transformación conforme aumenta la concentración de titanio, ya que se desconoce la concentración real de la muestra de Ti0.5 y carece de fiabilidad. Esta gráfica muestra medidas de error que reflejan la dificultad de su medición en las curvas obtenidas en el DSC. Podría decirse que conforme aumenta la concentración de titanio va aumentando el intercambio de calor de la muestra con su entorno.

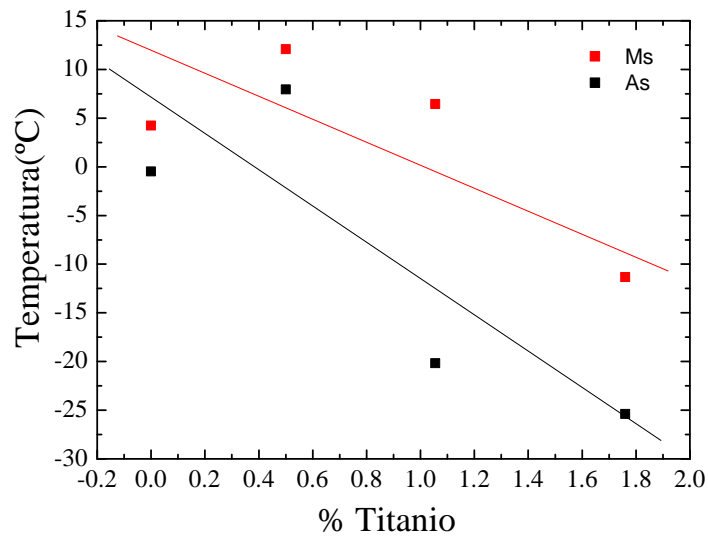


Figura 4.7: Gráfica que representa Martensite start y Austenite start frente a la concentración de titanio.

La figura 4.7 representa los puntos de M_s y A_s en las diferentes muestras elaboradas. Se observa que las temperaturas a las que se inician las temperaturas de transformación directa e inversa, tiende a disminuir conforme aumenta la concentración de titanio en las muestras. El hecho de que la anchura del pico de transformación tienda a aumentar con la concentración de titanio, hace que este gráfico tenga alguna pequeña variación morfológica con respecto al de la temperatura de transformación, sobre todo en la muestra de 1% de titanio, ya que aumenta las temperaturas de M_s y disminuye las de A_s de las muestras con altas concentraciones de titanio con respecto a si la anchura del pico de transformación permaneciera constante.

La figura 4.8 representa la histéresis existente entre la transformación directa y la inversa, frente a las diferentes concentraciones de titanio de las cuatro muestras. Se observa una tendencia clara a reducir la histéresis existente conforme aumenta la concentración de titanio.

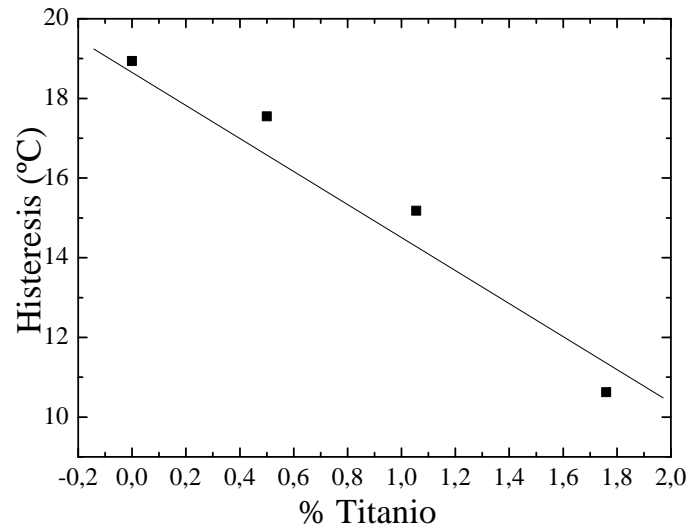


Figura 4.8: Gráfica de la histéresis en función de la concentración de titanio.

Representaciones en función de e/a

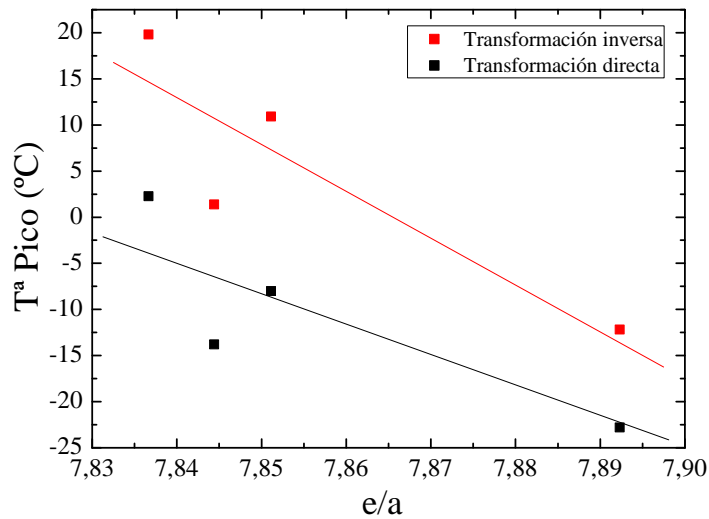


Figura 4.9: Gráfica que representa la temperatura del pico de transformación en función de e/a , tanto para la transformación directa como para la inversa.

La figura 4.9 representa la temperatura de transformación martensítica frente al número de electrones por átomo. Se observa una tendencia monótona clara a disminuir la temperatura de transformación conforme aumenta el número de electrones por átomo. Se observa claramente la histéresis existente entre ambas transformaciones, debido al salto de temperaturas que esta provoca.

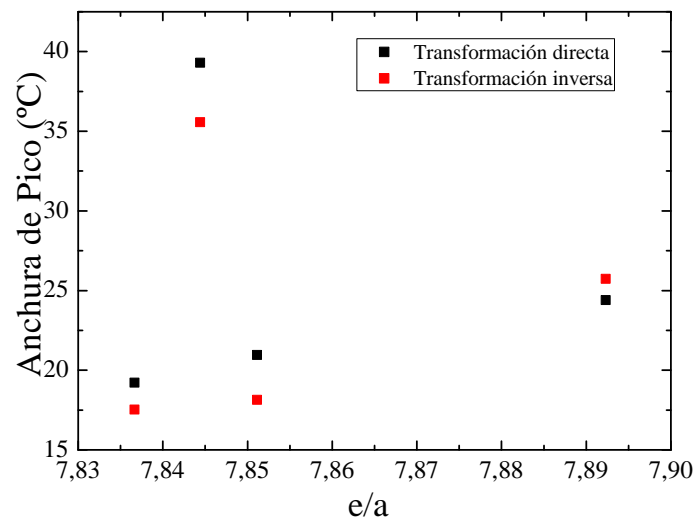


Figura 4.10: Gráfica de la anchura de pico frente al número de electrones por átomo.

La figura 4.10 representa la anchura del pico de transformación frente al número de electrones por átomo, tanto en la transformación directa como en la inversa, de cada muestra elaborada. Aparentemente no se observa ninguna tendencia monótona, pero si se obvia el segundo valor (Ti1) que se separa del resto, se aprecia que la anchura del pico de transformación crece conforme aumenta el número de electrones por átomo.

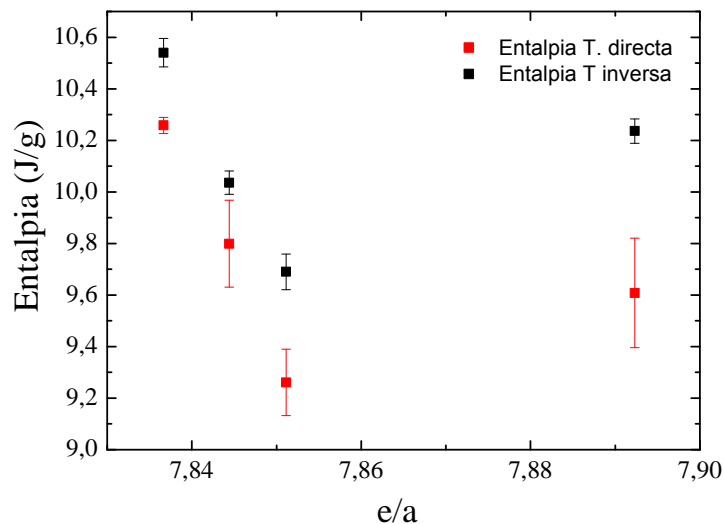


Figura 4.11: Gráfica de la entalpía de transformación frente al número de electrones por átomo.

La figura 4.11 representa la entalpía de la transformación martensítica frente al número de electrones por átomo, tanto en la transformación directa como en la inversa. No se observa ninguna tendencia monótona clara, ya que al principio parece

que la entalpía disminuye conforme aumenta e/a , pero la entalpía de la muestra de Ti2 aumenta su valor en lugar de seguir esa tendencia. Esta gráfica muestra medidas de error que reflejan las dificultades de su medida en las curvas obtenidas en el DSC.

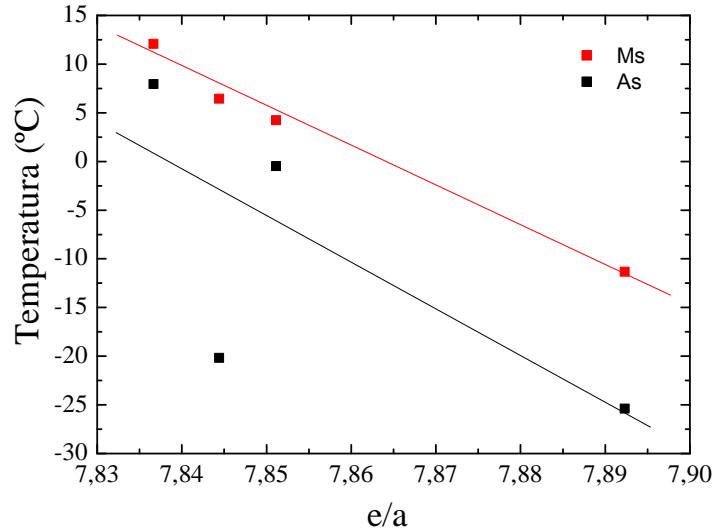


Figura 4.12: Gráfica que representa Martensite start y Austenite start frente a e/a .

La figura 4.12 representa los puntos M_S y A_S frente al número de electrones por átomo. Se observa una cierta tendencia a disminuir la temperatura en la que comienzan las transformaciones martensíticas directa e inversa conforme aumenta el número de electrones por átomo.

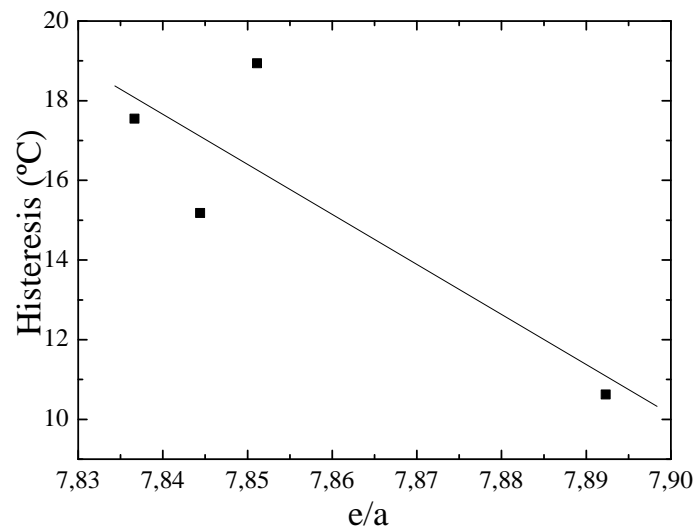


Figura 4.13: Gráfica que representa la histeresis en función de e/a



La figura 4.13 representa la histéresis existente entre la transformación directa y la inversa frente al número de electrones por átomo. En su cómputo global, la histéresis muestra una cierta tendencia a disminuir conforme aumenta el número de electrones por átomo.

En conclusión, la temperatura de transformación muestra una tendencia clara a disminuir conforme aumenta la concentración de titanio y el número de electrones por átomo. Este comportamiento puede ser bueno o malo dependiendo de la temperatura a la que queremos que trabaje el material. Igualmente, tanto M_S como A_S disminuyen conforme aumenta la concentración de titanio y el número de electrones por átomo.

La histéresis también disminuye con el incremento del porcentaje de titanio y del número de electrones por átomo. La entalpía no sigue una tendencia clara en ninguna de las dos representaciones y en la anchura del pico de transformación parece intuirse un incremento conforme aumenta la concentración de titanio y el número de electrones por átomo. Este incremento en la anchura del pico no es beneficioso, ya que interesa que la transformación se produzca lo más rápido posible.

4.2 Medidas Magnéticas

En este apartado se van exponer los resultados obtenidos en las medidas realizadas con el magnetómetro SQUID sobre las cuatro muestras elaboradas.

Como se ha dicho en el apartado de técnicas experimentales, el resultado obtenido de un experimento con el SQUID, es una gráfica que representa la imanación (emu/g), frente a la temperatura (K). Se han realizado dos medidas para cada muestra, aplicando diferentes campos magnéticos. Uno de 100 Oe en el que medimos las temperaturas de Curie tanto en austenita como en martensita, y otro de 60 KOe en el que medimos la imanación de saturación de la martensita (figura 4.14).

Al igual que con las medidas calorimétricas, se representan de forma conjunta las medidas de las diferentes muestras, para poder comparar mejor los resultados. Se han obtenido dos gráficos, de acuerdo con las dos medidas realizadas para cada muestra (figura 4.15).

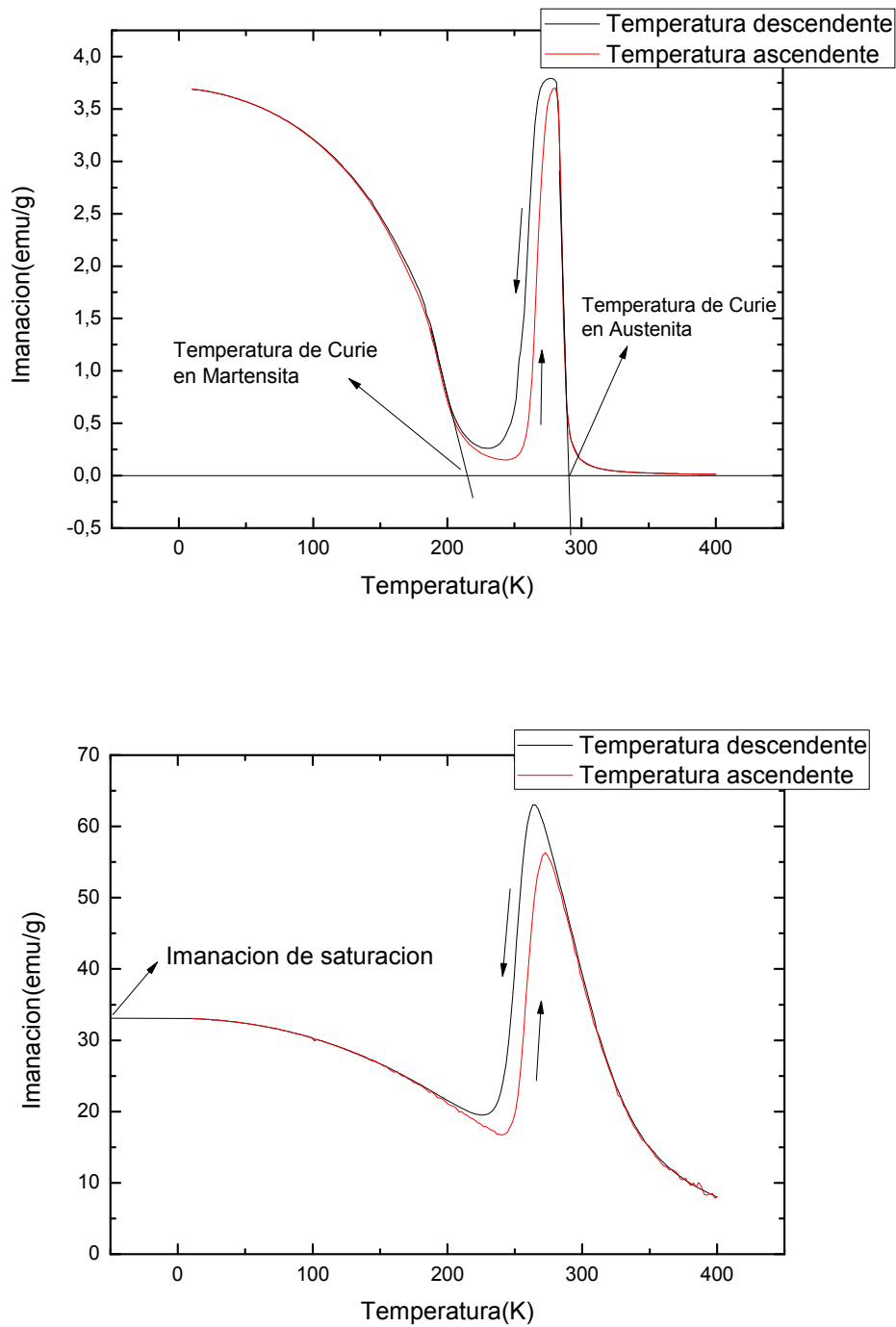
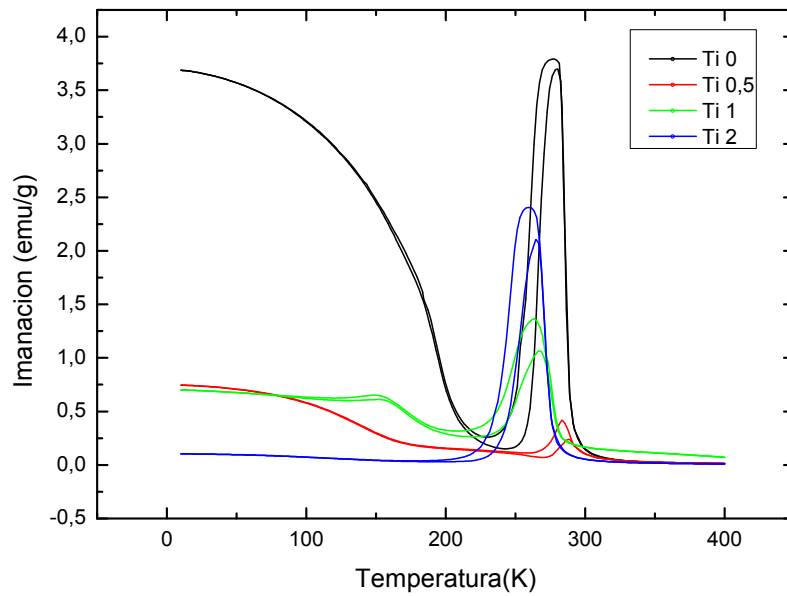


Figura 4.14: Gráficas de imanación (emu/g) frente a temperatura (K):

a) (superior) campo aplicado 100 Oe. Se muestra el método utilizado para determinar las temperaturas de Curie de la austenita (T_C^A) y de la martensita (T_C^M).

b) (inferior) campo aplicado 60 KOe. Se toma el valor de la imanación a baja temperatura como el valor de la imanación de saturación de la martensita.

a) Campo magnético de 100 Oe



b) Campo magnético de 60 KOe

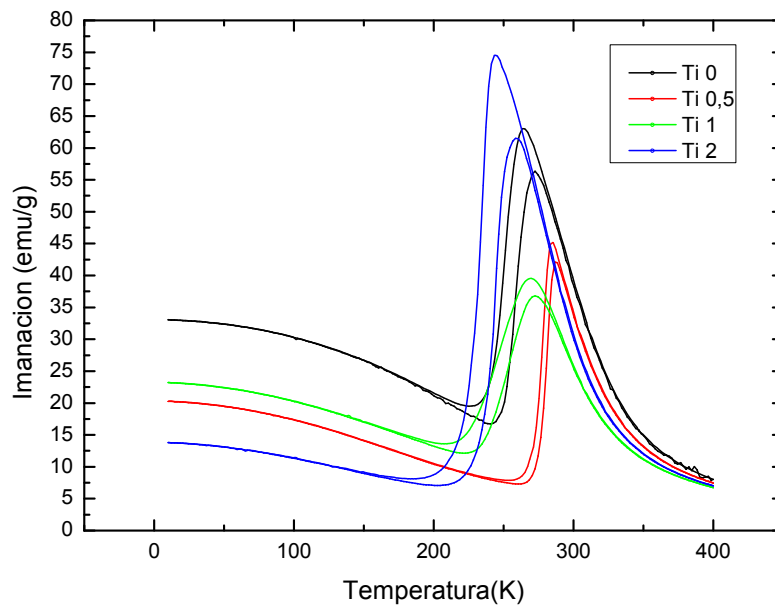


Figura 4.15: Gráficas de imanación (emu/g) frente a temperatura de las cuatro muestras elaboradas; a) campo aplicado 100 Oe, b) campo aplicado 60 KOe.



La figura 4.15a muestra las medidas de imanación a 100 Oe para las cuatro composiciones. El comportamiento general es el mismo para todas las aleaciones. Comenzando el enfriamiento desde 400K, el incremento de la imanación en torno a 300K está ligado con el ordenamiento magnético de la austenita a la temperatura T_{CA} . Debido a la conversión en la transformación martensítica a una fase martensítica paramagnética, la imanación cae al disminuir la temperatura. Por último el incremento de la imanación a $T \approx 200K$ es debido al ordenamiento magnético de la fase martensítica. La histéresis propia de la transformación martensítica es la responsable de la histéresis en la respuesta magnética observada en torno a 250K.

La respuesta magnética a alto campo aplicado, 60 KOe, se muestra en la figura 4.15b. Comparándola con la figura 4.15a el hecho de aplicar un campo magnético alto suaviza los cambios en la imanación de tal forma que las temperaturas de transición magnética no están tan definidas. Por otra parte se puede apreciar claramente el ciclo de transformación martensítica. Tal y como se ha citado, dado que con el campo de 60 KOe se ha alcanzado el estado de saturación del momento magnético, se considera el valor de la imanación a 0K como una estimación de la imanación de saturación de la martensita.

La tabla 4.16 resume los valores de la temperatura de Curie de la austenita y de la martensita (T_{CA} y T_{CM}) y la imanación de saturación (M_S) para las diferentes composiciones de titanio.

Composición	M_S (emu/g)	T_{CA}^a (K)	T_{CM}^a (K)
Ti 0	33	290	215
Ti 0,5	20	297	183
Ti 1	23	284	190
Ti 2	13	277	-

Tabla 4.16: Tabla que muestra los valores de la temperatura de Curie en austenita (T_{CA}) y en martensita (T_{CM}), así como la imanación de saturación (M_S) para las diferentes concentraciones de titanio.

En este apartado se ha precedido de forma similar al de medidas calorimétricas, ya que se han realizado gráficos comparativos de parámetros más significativos. De igual manera, los dos tipos de gráficos son, aquellos que tienen el porcentaje de titanio como abscisa y aquellos que tienen el número de electrones por átomo como abscisa.

Parámetros magnéticos en función del porcentaje de titanio.

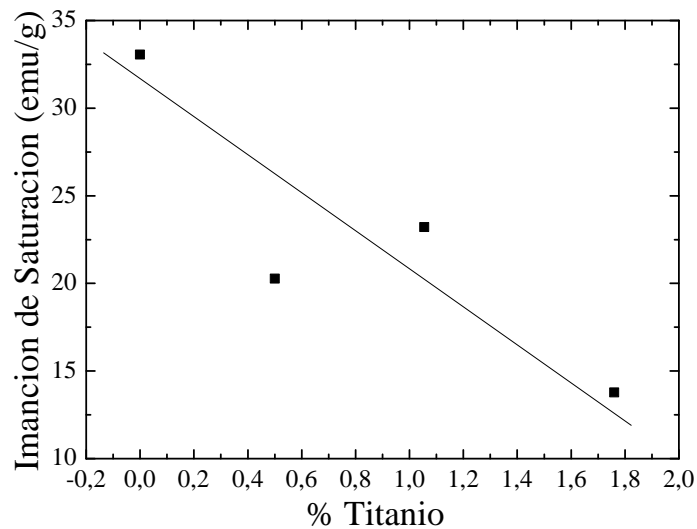


Figura 4.17: Gráfica de la imanación de saturación frente al porcentaje de titanio.

La gráfica 4.17 representa la imanación de saturación frente al porcentaje de titanio. Se observa una tendencia a que la imanación de saturación disminuya conforme aumenta el porcentaje de titanio.

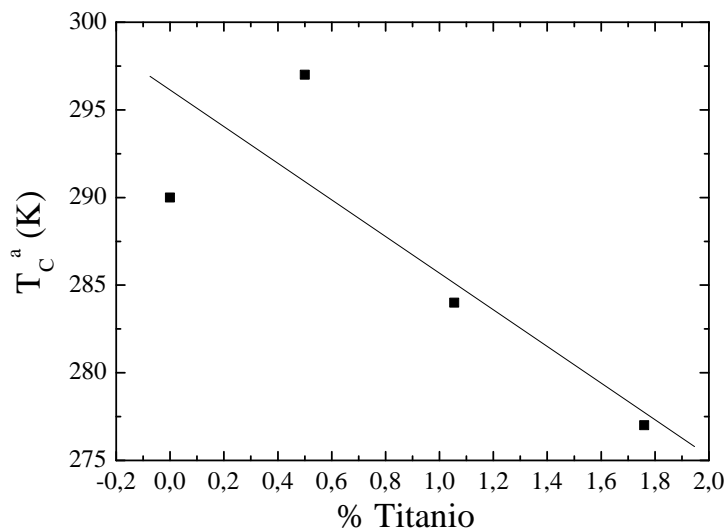


Figura 4.18: Gráfica de la temperatura de Curie de la austenita frente a la concentración de titanio.

La figura 4.18 representa la temperatura de Curie de la Austenita frente al porcentaje de titanio. Se puede apreciar una tendencia a disminuir dicha temperatura de Curie conforme aumenta el porcentaje titanio.

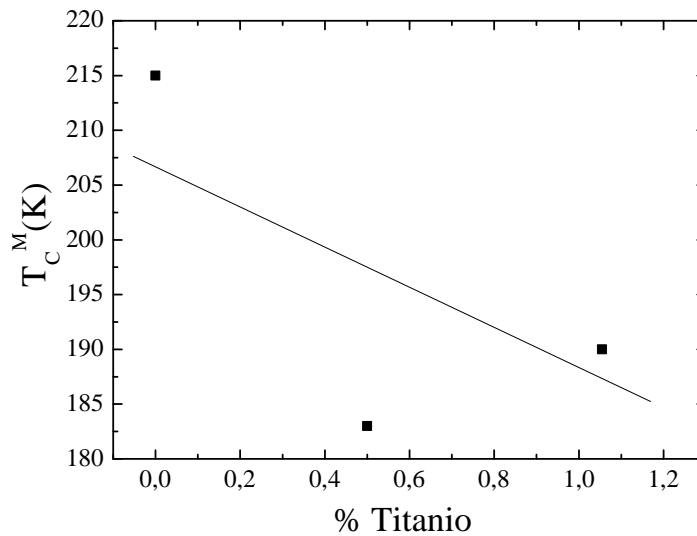


Figura 4.19: Gráfica de la temperatura de Curie en martensita frente a la concentración de titanio.

La figura 4.19 representa la temperatura de Curie de la Martensita frente al porcentaje de titanio. Se intuye una disminución de la temperatura de Curie en martensita conforme aumenta la concentración de titanio. Esta gráfica solo dispone de tres datos por la complejidad que presenta la correcta medición de la temperatura de Curie en martensita, debido a que casi no muestra imanación en fase martensítica. La dificultad en la medición ha tenido lugar en todas las composiciones, por los datos de esta gráfica carecen de fiabilidad.

Parámetros magnéticos frente a la relación electrón-átomo

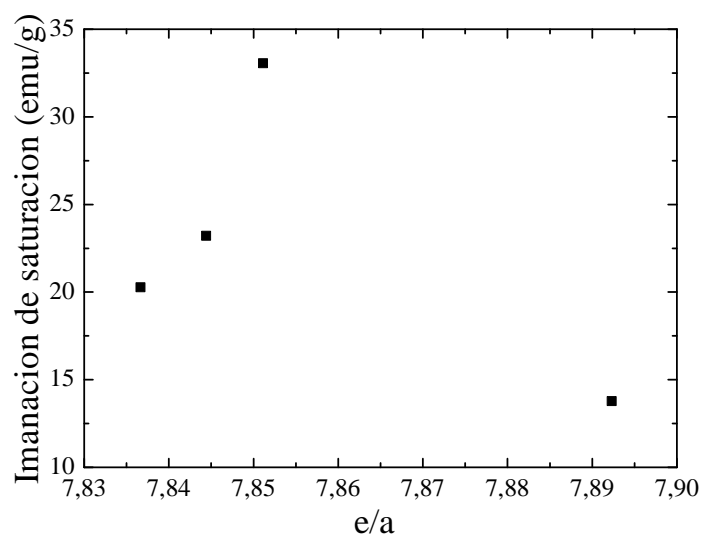


Figura 4.20: Gráfica de la imanación de saturación frente a la relación electrón-átomo

La gráfica 4.20 representa la imanación de saturación frente al número de electrones por átomo. No se aprecia una tendencia clara, pero parece que la imanación de saturación va a tender a disminuir conforme aumenta la relación electrón-átomo porque el último valor decae mucho.

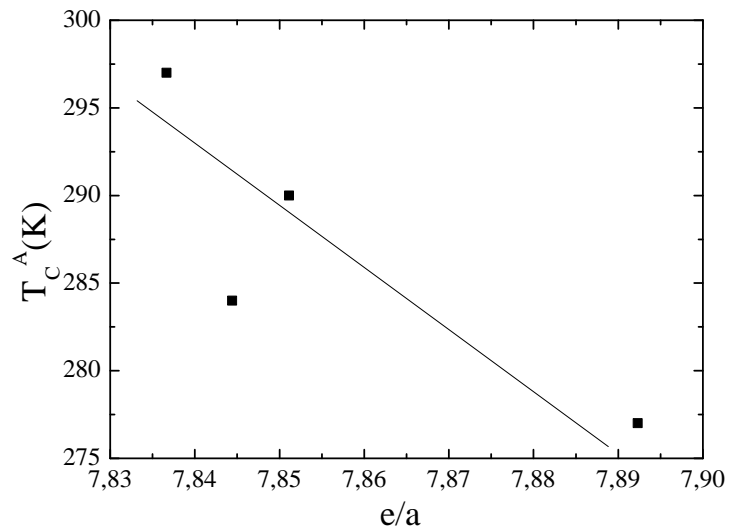


Figura 4.21: Gráfica de la temperatura de Curie en austenita frente a la relación electrón-átomo.

La figura 4.21 representa la temperatura de Curie de la austenita, frente al número de electrones por átomo. Se observa una tendencia monótona clara a dicha temperatura conforme aumenta la relación electrón-átomo.

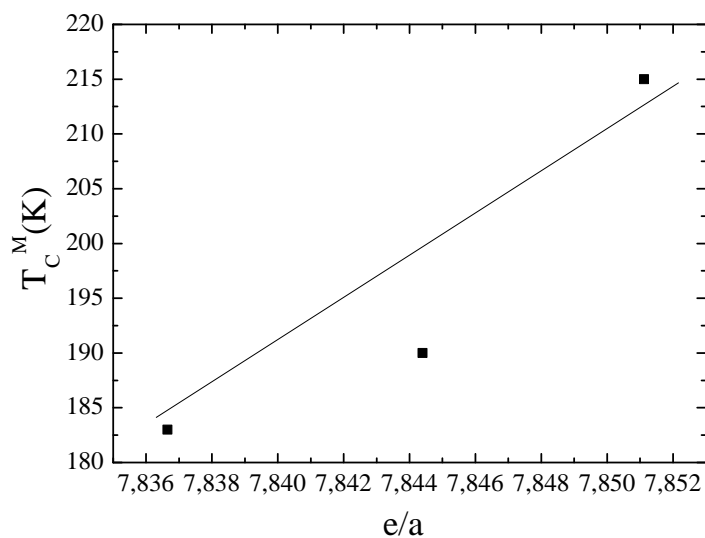


Figura 4.22: Gráfica de la temperatura de Curie en martensita frente a la relación electrón-átomo.

La figura 4.22 representa la temperatura de Curie de la martensita frente al número de electrones por átomo. Se observa una tendencia monótona de crecimiento clara. Al igual que en la representación frente al porcentaje de titanio (figura 4.19), se carece del valor de la temperatura de Curie para la aleación de Ti₂ debido a la dificultad en su medición. Igualmente, estos datos carecen de fiabilidad.

En conclusión, tanto la imanación de saturación, la temperatura de Curie en austenita y la temperatura de Curie en martensita, disminuyen con la adición de titanio. Esto es perjudicial desde el punto de vista magnético, porque como disminuye la imanación de saturación, disminuye la tendencia a rotar de los momentos magnéticos cuando se encuentran bajo la aplicación de un campo magnético.

4.3 Medidas Mecánicas

En este apartado se van a exponer los resultados de los diferentes ensayos de carácter mecánico que se han realizado. Así pues se expondrán los resultados obtenidos en el durómetro, y en el banco de ensayos mecánicos, en el que se han realizado ensayos de compresión.

Medidas del ensayo de dureza

Estas medidas se han realizado en el laboratorio de ingeniería mecánica, energética y de materiales que está ubicado en el edificio de los Pinos de la UPNA.

La siguiente tabla recoge las durezas Vicker de cada muestra elaborada, con sus correspondientes desviaciones típicas.

Composición (% Titanio)	Dureza Vickers (V)	Desviación típica (V)
0	319	6
0,5	321	9
1	380	9
2	347	11

Tabla 4.23: Tabla que recoge los valores de dureza Vickers (V) para las distintas composiciones.

A partir de la tabal 4.23 se ha elaborado una gráfica que muestra de forma más clara y rápida la influencia del titanio en la base ternaria.

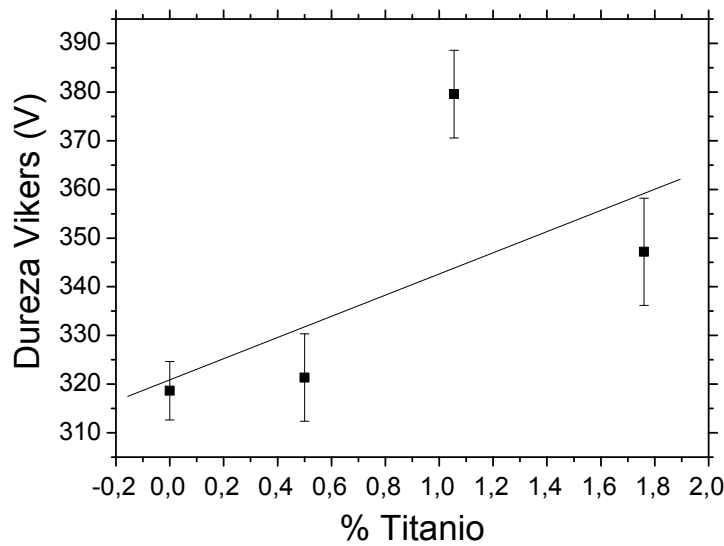


Figura 4.24: Gráfica que representa la dureza Vickers en función del porcentaje de titanio.

Como se puede observar en la figura 4.24, la adición de bajas concentraciones de titanio a la aleación, parece dotar de mayor dureza a la misma. La dureza de la muestra va creciendo conforme aumenta la concentración de titanio, hasta llegar a concentraciones más elevadas, en donde esta disminuye. Esta disminución podría ser debida al incremento del número de juntas de grano presentes en la muestra. Este incremento, eleva a su vez la posibilidad de realizar la indentación justo en una junta de grano. Una indentación en una junta de grano, dará como resultado una dureza vickers mucho menor que la real. Este supuesto se ve respaldado por el aumento de la desviación típica, que indica que existe mayor dispersión de datos en las medidas realizadas. A su vez, el hecho de que tengamos pequeños precipitados en la muestra de mayor índice de titanio, y que estos se encuentren principalmente en las juntas de grano, provoca que si se indenta en una de ellas, y esta posee precipitados, disminuya aun más el valor obtenido de la dureza en esa medida.

Con todo esto, se podría decir, que la adición de titanio a la base ternaria, en lo que se refiere a la dureza de la misma, es buena siempre y cuando no lleguemos a valores elevados, aunque también en estos casos obtendremos una dureza mayor que sin la adición de titanio. Habría que realizar otro estudio para calcular, a partir de que porcentaje, la adición de titanio disminuye la dureza de la muestra con respecto a la muestra sin dopar, siempre y cuando se produzca la transformación martensítica.

Medidas de los ensayos de compresión

Los ensayos de compresión que se han realizado, no se han completado en su plenitud, por diversas causas. Como ya se ha dicho, las muestras son de elaboración propia, por lo que no están normalizadas para esta máquina de ensayos. Tal y como se ha explicado en el apartado de técnicas experimentales, los lingotes a ensayar que se han fabricado son de pequeña magnitud. Esto ha dado lugar a diversos problemas.

Su pequeña magnitud, comparada con la del tamaño de las placas base, provocaba que al someter a los lingotes a grandes presiones, estos dejaban marcadas las placas base. Esto presentaba un problema de cara a las medidas que se iban a realizar a posteriori, ya que podían verse falseadas.

A pesar de haber pintado las rayas que permitían al sistema óptico detectar el desplazamiento, sobre la pieza, no se ha conseguido obtener un valor del desplazamiento que sea fiable.

Otro problema, mucho mas grave, es la holgura que presentaban las placas base. Al someter el lingote a grandes presiones, las placas se movían de forma que realizaban un efecto cuña, falseando totalmente la medida realizada, ya que la pieza se veía sometida a diferentes presiones en diferentes zonas de la misma.

Estos problemas han provocado que no se haya podido ensayar con la muestra de mayor índice de titanio, y que la medida realizada sobre la muestra de 1% de titanio no sea del todo fiable.

Con todo esto, se ha decidido contrastar únicamente, los valores de tensión de rotura de las muestras elaboradas, a expensas de la muestra con mayor índice de titanio, con la que no se ha realizado ningún ensayo de compresión, por temor a romper el equipo de medida.

Los resultados obtenidos se ven reflejados en la tabla 4.25.

Muestra	Fuerza de rotura (N)	Área (mm ²)	Tensión de rotura (MPa)
Titanio 0%	7725	28,3	272,96
Titanio 0,5%	13413	28,7	467,35
Titanio 1%	23878	49,2	485,32

Tabla 4.25: Tabla que recoge los valores de fuerza de rotura, tensión de rotura y dimensiones de la superficie sobre la que se aplica la carga, en los ensayos de compresión

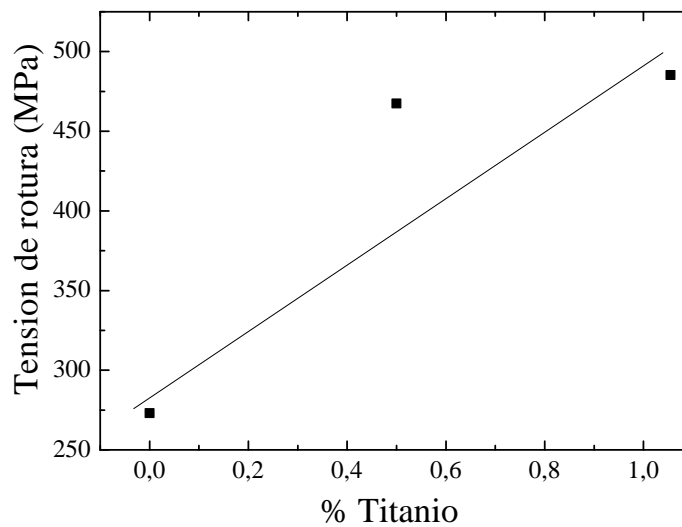


Figura 4.26: Gráfica que representa al tensión de rotura frente al porcentaje de titanio.

La figura 4.26 representa la tensión de rotura de cada muestra elaborada y ensayada. Como se observa, la tensión de rotura presenta una tendencia a ir aumentando conforme aumenta la concentración de titanio. Esto se corresponde con la reducción de grano estudiada en el apartado 3.2. El dato obtenido de tensión de rotura para la muestra con un 1% de titanio no es muy fiable, ya que, debido al problema de efecto cuña explicado anteriormente, la pieza estaba sometida a mayor tensión en un extremo que en el resto de la misma. En consecuencia, fue en esa zona en la que se produjo la fractura. Esto hace pensar que la pieza podría haber soportado más newtones de fuerza aplicados sobre la ella, pero esto es una suposición que carece datos que lo corroboren.

Vemos pues que la adición de titanio a la muestra mejora las propiedades mecánicas de compresión, en los porcentajes estudiados en este proyecto. Esto era lo que se esperaba, una vez visto que se reducía el tamaño de grano. Esto es bueno desde el punto de vista mecánico, porque como ya se ha dicho anteriormente, estas aleaciones tienen muy malas propiedades mecánicas y se rompen con facilidad debido a su fragilidad, por lo que una mejora de las mismas favorece su uso industrial.



5. Conclusiones

Una vez realizado el proyecto se puede decir que se han cumplido todos los objetivos que se han planteado en su inicio.

Para empezar se han elaborado todas las muestras que se habían planteado en un principio (Ti0, Ti0.5, Ti1 y Ti2).

Se ha realizado la caracterización de cada una de las muestras observando principalmente que la temperatura de la transformación martensítica disminuye con la adición de titanio, lo que permite trabajar en un rango de temperaturas inferior al que permite la muestra sin titanio. Lo mismo ocurre para la relación electrón-átomo. También se ha visto que se produce un aumento en la anchura del pico de transformación conforme aumenta el porcentaje de titanio, y que la histéresis característica de la transformación martensítica disminuye con el aumento de la concentración de titanio.

Se ha visto que se produce una fuerte reducción del tamaño de grano con la adición de titanio. Esta reducción se debe a la presencia de precipitados de titanio en las juntas de grano, que actúan como puntos de nucleación. Esta reducción ha hecho posible el paso de un grano con forma direccional alargada a otro de forma equiaxial. Pese a la existencia de estos precipitados, se ha visto que se sigue produciendo la transformación martensítica, por lo que la aleación no pierde sus propiedades características de memoria de forma, Superelasticidad, etc....

Se ha comprobado que la adición de titanio es perjudicial desde el punto de vista magnético. Se ha visto que la adición de titanio, provoca una disminución de la imanación de saturación, o lo que es lo mismo, una disminución de la tendencia a rotar cuando se encuentra bajo la acción de un campo magnético.

Se ha analizado la dureza superficial de las diferentes composiciones, y se ha observado cierta tendencia a aumentar de dicha dureza con la adición de titanio hasta que llega a un punto de inflexión en el cual decae. Esto se debe al aumento de la probabilidad de indentar en una junta de grano rica en titanio, que dará como resultado una medida de dureza menor a la real.

Por último se ha realizado un estudio de la tensión de rotura por compresión de cada muestra elaborada. A pesar de los problemas comentados anteriormente, se ha visto que la adición de titanio mejora las propiedades mecánicas del material.

Con todo, vemos que el titanio mejora las propiedades mecánicas pero no las magnéticas, por lo que su adición limitaría el uso de esta aleación en determinadas funciones (magnéticas), pero mejoraría el mismo en el resto.



6. Bibliografía

- [1] G Kurdjumov, *V. J. of Metal.* 449 (1959) 7.
- [2] L. C. Chang, T. A. Read, *Trans. AIME* 191 (1951) 47.
- [3] C.M. Wayman, *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, ed. T. W. Duering, K. N. Melton, D. Stöckel, C. M. Wayman, Butterworth-Heinemann Ltd. 1990.
- [4] A. Olander, *Z. Kristall.* 83 (1932) 145.
- [5] W.J. Bhueler, F.E. Wang, *Ocean. Eng.* (1967) 105.
- [6] X. Zhou, W. Li, H. P. Kunkel, G. Willians, *J. Phys.: Condens. Matter.* 16 (2004) L39.
- [7] J. Maros, L. Mañosa, A. Planes, F. Casanova, X. Batlle, A. Labarta, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 094401.
- [8] M. Pascuale, C.P. Sasso, L.H. Lewis, L. Giudici, T. Lograsso, D. Schlagel, *Phys. Rev B* 72 (2005) 94435.
- [9] C. M. Wayman, *Introduction to crystallography of martensitic transformations*. New York: MacMillan 1964.
- [10] M. Cohen, *Proceedings of the international conference on martensitic transformations ICOMAT 1979*, Massachusetts Institute of Technology (1979) 1.
- [11] Z. Nishiyama, *Martensitic Transformations*, Ed. M. Fine, M. Meshi y C. Wayman, Academic Press, 1978.
- [12] M. Ahlers, *Progress in Materials Science* 30 (1986) 135.
- [13] K. Otsuka, C.M. Wayman, *Shape Memory Materials*, Ed. K. Otsuka y C. M. Wayman, Cambridge University Press 1999.
- [14] C.M. Wayman, *Physical Metallurgy*, Ed. R. W. Cahn, P. Haasen, Elsevier Science publisher BV 1983.
- [15] C.M. Wayman, en *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, ed. T. W. Duering, K. N. Melton, D. Stöckel, C. M. Wayman, Butterworth-Heinemann Ltd. 1990.
- [16] K. Bhattacharya, *Microstructure of Martensite*, Ed. A. P. Sutton, R. E. Rudd, Oxford University Press 2003.
- [17] J. W. Christian, *The theory of transformations in metals and alloys*, 2nd ed. (Pergamon Press, Oxford, 1975).



- [18] A.L. Roytburd, *Mater. Scie. Eng. A* 127 (1990) 229.
- [19] A.L. Roy burd, *J. Phys. IV France* C8 (1995) C8.
- [20] K. Ullakko, *J. Mater. Eng. Performance* 5 (1996) 405.
- [21] K. Ullakko, J.H. Huang, C. Kantner, R.C. O’Handley, V.V. Kokorin, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 1966.
- [22] F. Heusler, W. Strack, E. Haupt, *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* 5 (1903) 220.
- [23] M. Elfazani, M. De Marco, S. Jha, G. M. Julina, J. W. Blue, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 2043.
- [24] F. A. Hames, *J. Appl. Phys.* 31 (1960) 370S.
- [25] J. Soltys, *Acta Phys. Polonica A* 46 (1974) 383.
- [26] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wasserman, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, *Phys. Rev B* 73 (2006) 174413.
- [27] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wasserman, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, *Phys. Rev B* 72 (2005) 14412.
- [28] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wasserman, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, *Phys. Mater Sci. Eng.* A438-440 (2006) 911.
- [29] V.V. Khovailo, T. Takagai, A.N. Vasil’ev, H. Miki, M. Matsumoto, R. Kainuma, *Phys. Stat. Sol.* 183 (2001) R1.
- [30] Y. Feng, J.H. Sui, Z.Y. Gao, J. Zhang, W.Cai, *Materials Science and Engineering A* 507 (2009) 174-178.
- [31] V. K. Sharma, M. K. Chattopadhyay, S. K. Nath, K. J. S. Sokhey, R. Kumar, P. Tiwari, S. B. Roy, *J. Phys.: Condens Matter* 22 (2010) 486007 (11pp).