



PROYECTO FIN DE CARRERA

“EFECTO DE LA ADICIÓN DE TITANIO EN LAS PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES Y MECÁNICAS DE ALEACIONES METAMAGNÉTICAS CON MEMORIA DE FORMA EN BASE Ni-Mn-Sn”

Departamento de Física

Escuela Técnica Superior de Ingenieros
Industriales y de Telecomunicaciones

Alumno: Ekaitz Rubio Alcaiza

Tutores: Vicente Sánchez-Alarcos Gómez
Iñaki Pérez de Landazábal

Pamplona, 29 de Junio del 2012

ÍNDICE

1. Introducción

1.1. Introducción de las aleaciones con memoria de forma.....	4
1.2. La transformación martensítica.....	5
1.3. Propiedades de las aleaciones con memoria de forma.....	9
1.3.1. Efecto memoria de forma.....	9
1.3.2. Superelasticidad.....	10
1.4. Aleaciones con memoria de forma magnéticas.....	11
1.5. Aleaciones metamagnéticas.....	13
1.5.1. Aleaciones Ni-Mn-Sn.....	14
1.6. Objetivos.....	15
1.6.1. Influencia de la adición de titanio como cuarto elemento.....	15

2. Técnicas experimentales

2.1. Elaboración y preparación.....	17
2.2. Técnicas de caracterización.....	19
2.2.1. Técnicas de análisis térmico.....	19
2.2.1.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	19
2.2.1.2. Magnetómetro SQUID.....	22
2.2.1.3. Difracción de rayos X.....	22
2.2.2. Técnicas de análisis mecánico, medida de la microdureza.....	23
2.2.3. Técnicas de análisis microestructural.....	24
2.2.3.1. Microscopio electrónico de barrido.....	24
2.2.3.2. Microscopio óptico.....	25

3. Elaboración y caracterización microestructural

3.1. Introducción.....	27
3.2. Elaboración.....	27
3.3. Caracterización microestructural.....	28
3.3.1. Microscopio electrónico de barrido y microscopio óptico.....	29
3.4. Optimización microestructural: Eliminación de la 2ª fase.....	31

3.5. Análisis del tamaño de grano y precipitados en las juntas de grano.....	37
3.6. Difracción de rayos X.....	40
3.7. Observación de la transformación martensítica.....	41
4. Resultados	
4.1. Introducción.....	43
4.2. Análisis calorimétrico.....	43
4.2.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	43
4.2.2. Medidas magnéticas: Magnetómetro SQUID.....	50
4.3. Técnicas de análisis mecánico.....	54
4.3.1. Maquina de ensayos a compresión.....	54
4.3.2. Maquina de ensayos de micro roturas.....	54
4.4. Conclusión.....	56
5. Bibliografía.....	57

1. INTRODUCCIÓN

El proyecto que se presenta a continuación se va a centrar en el estudio de la influencia del titanio en la transformación martensítica, propiedades magnéticas y mecánicas en una aleación con memoria de forma. Para facilitar la comprensión del mismo, se detallan a continuación los aspectos más importantes en este tipo de aleaciones.

1.1. Introducción de las aleaciones con memoria de forma

Las aleaciones con memoria de forma son aleaciones metálicas que, después de una deformación, vuelven a su forma original tras un calentamiento. Los mismos materiales, dentro de un rango de temperaturas, pueden ser deformados hasta casi un 10% volviendo a recuperar su forma original al ser descargados. Las primeras investigaciones sobre materiales con memoria de forma se llevaron a cabo en el año 1932 por A. Ölander, en aleaciones binarias Au-Cd [1]. Sin embargo, no se despertó un gran interés por este tipo de aleaciones hasta 1963, cuando se encontró el efecto de memoria de forma en Ti-Ni una aleación que presentaba a su vez excelentes propiedades [2]. Muchos investigadores se aventuraron en la búsqueda de un nuevo material con propiedades semejantes al Nitinol, tales como, resistencia a la corrosión, biocompatibilidad, estabilidad al ciclado y sobre todo la capacidad de recuperar grandes tensiones. Hasta el momento no se ha encontrado ningún material a la altura del Nitinol, el cual, sigue siendo el más extendido y comercializado. Estos inusuales efectos son llamados efectos de memoria térmica (memoria de forma) y memoria de forma elástica (superelasticidad) respectivamente. Ambos efectos son debidos a un cambio de fase denominado transformación martensítica termoelástica.

Las aleaciones con memoria de forma están ubicadas en el contexto de materiales funcionales, que hacen referencia a aquellos materiales capaces de responder a cambios del entorno de una forma totalmente reversible. Las respuestas del material vienen a ser macroscópicas y controladas por la variación de las propiedades físicas del entorno. En particular las aleaciones con memoria de forma (Shape Memory Alloys – SMA) presentan la capacidad de responder ante estímulos externos diferentes, como variaciones de temperatura, aplicación de tensión mecánica o incluso de campos magnéticos. Esto hace a este material multifuncional un candidato inmejorable para las aplicaciones más exigente del ámbito industrial.

El origen de tales propiedades en las SMA estriba en la transformación martensítica termo-elástica, una transformación sólido-sólido reversible que da lugar a propiedades como la memoria de forma, la superelasticidad o la pseudoelasticidad [3-5]. El descubrimiento de estas aleaciones ha suscitado grandes estudios y desarrollos experimentales para su comprensión y utilización. En la actualidad se conocen muchos dispositivos basados en la transformación martensítica, como pueden ser actuadores y sensores, aunque la mayoría son aleaciones binarias de Ni-Ti [6], ya que el resto de aleaciones presentan dificultades por su fragilidad o por su escasa deformación.

1.2. La transformación martensítica

La transformación martensítica posee unas características muy particulares, las cuales, se detallan a continuación.

En este caso la transformación ocurre sólo en estado sólido, por lo que se trata una transformación de sólido a sólido.

Las transformaciones de los sólidos son de dos tipos: de difusión o sin difusión (displacivas) [7]. Las transformaciones por difusión son aquellas en las que sólo se puede formar una nueva fase moviendo átomos a distancias relativamente grandes. Se requiere un amplio campo de difusión porque la nueva fase es de diferente composición química que la matriz de la que se forma. Dado que se requiere una migración atómica, la transformación depende del tiempo y de la temperatura. Sin embargo la transformación displaciva no requieren un amplio rango de movimientos y en este caso los átomos se reordenan para llegar a una nueva estructura cristalina más estable pero sin cambiar la naturaleza química de la matriz. Dado que no es necesario migración atómica, estas transformaciones por desplazamiento son generalmente independientes del tiempo y el movimiento de la interfase es muy rápido, estando limitado sólo por la velocidad del sonido en el material. Se suelen llamar transformaciones atérmicas, debido a que la cantidad de nueva fase creada sólo depende de la temperatura y no de la cantidad de tiempo a esa temperatura [4]. Las transformaciones martensíticas son generalmente del segundo tipo. Por lo tanto, como la transformación es displaciva, los desplazamientos atómicos son menores que las distancias interatómicas, lo que conlleva un desplazamiento coordinado y, en consecuencia, que la fase transformada mantenga la misma composición y orden atómico que la fase inicial [7].

Por otro lado se trata de una transformación de primer orden; la transformación martensítica lleva asociada un cambio de entalpía que provoca la liberación de calor, histéresis térmica, y la coexistencia de las fases de alta y de baja temperatura en el intervalo de temperaturas en el que tiene lugar la transformación [8]. La transformación tiene lugar entre una fase de alta temperatura (austenita) y una fase de baja temperatura (martensita). La fase de alta temperatura tiene una simetría mayor que la fase de baja temperatura, por lo que la transición de fase conlleva una disminución de simetría [9].

Desde el punto de vista cristalográfico, la transformación martensítica se puede entender como la superposición de dos procesos: deformación homogénea de la red cristalina y cizalladura invariante de la red. La deformación de la red se puede producir por el proceso de cizalladura de la fase austenítica, aunque la cizalladura, por sí sola, no produzca ningún tipo de deformación. En la figura 1.1 se puede apreciar en dos dimensiones el proceso de deformación por cizalladura homogénea, por el cual, a partir de una estructura completamente austenítica pasa a ser una estructura completamente martensítica. El proceso avanza mediante pequeños desplazamientos de cada capa de átomos. Esta deformación del material implica la aparición de energías elásticas y superficiales en el entorno de la zona transformada, que condicionan el proceso de transformación.

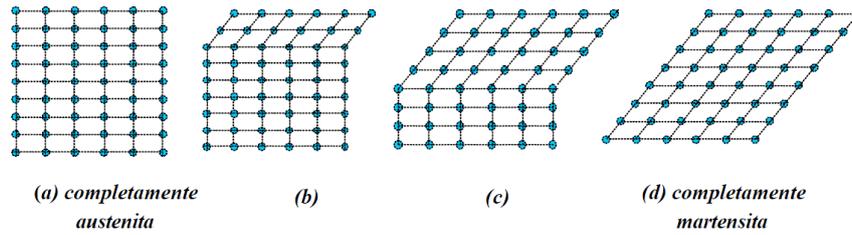


Figura 1.1: Representación esquemática en dos dimensiones, de la transformación de austenita a martensita. (a) completamente austenita y (d) completamente austenita. En (c) y (b) se puede ver el avance de la interfase, en donde se observa el pequeño desplazamiento de cada capa de átomos.

Para acomodar la nueva estructura y minimizar las energías emergentes se produce el segundo proceso nombrado anteriormente, que consiste en una deformación de la nueva red mediante una segunda cizalladura invariante. Éste es un proceso de acomodación que puede producirse mediante dos mecanismos: deslizamiento o maclado [16,17].

El hecho de que la fase de alta temperatura posea una mayor simetría que la fase de baja temperatura implica la aparición de placas de martensita con diferentes orientaciones respecto a la fase austenítica, denominadas dominios o variantes. Para disminuir la deformación macroscópica global, y por lo tanto la energía de deformación, se produce una distribución autoacomodante de variantes en el cristal. Esta autoacomodación tiene lugar mediante el mismo proceso, ilustrado para una sola orientación, representado en la figura 1.2. y, por lo tanto, las fronteras entre distintas variantes son, en realidad, límites de macla.

Por consiguiente, la transformación martensítica se puede definir como una cizalladura con diversas posibilidades de orientación de la martensita, que a su vez, corresponde a las diferentes orientaciones de los planos de acomodo.

Por lo tanto, dicho todo esto, una definición válida sería la siguiente: La transformación martensítica es una transformación sólido-sólido de primer orden, displaciva y acompañada por una deformación homogénea de red controlada por un mecanismo de cizalla de planos atómicos, que tiene lugar entre dos fases con diferente estructura cristalográfica [7-15].

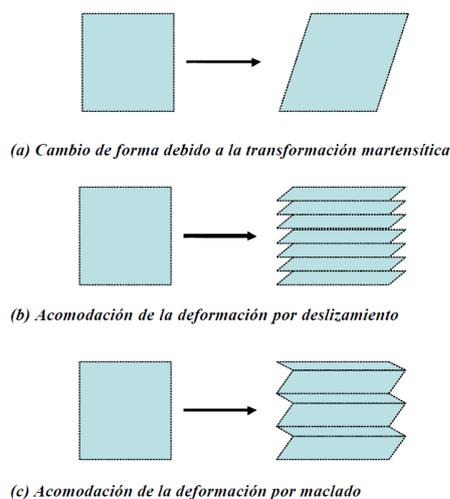


Figura 1.2: Representación de los dos mecanismos de acomodación.

En las dos situaciones, cada celda individual o paralelogramo contiene la nueva estructura martensítica pero la forma en conjunto es la de la austenita inicial. El deslizamiento es un proceso permanente mientras que el maclado no. El maclado es incapaz de acomodar cambios de volumen pero sí que puede acomodar cambios de forma de manera reversible. Para que la memoria de forma ocurra, el maclado debe ser el proceso de acomodación predominante. En la figura 1.2 se observa los dos casos de acomodamiento en dos dimensiones, en donde el deslizamiento provoca una acomodación por corte atómico irreversible mientras que el maclado la acomodación es reversible sin variaciones de volumen.

El proceso de maclado para la acomodación es un factor importante para el efecto de memoria de forma [17-18]. Como se puede observa en la figura 1.3, la frontera de maclado es un plano especular, es decir, si nos situamos en la frontera y observamos las diferentes direcciones, los átomos situados en esa frontera, ven el mismo número y tipo de enlaces en las dos direcciones, por lo que posee mismas condiciones que un átomo fuera de la frontera. Las fronteras contienen una energía muy baja y son bastante móviles, por lo que la estabilidad de la fase martensítica no se ve afectada por el número de fronteras que se localicen.

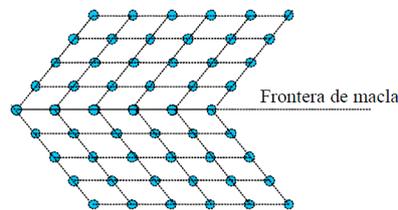


Figura 1.3: Vista esquemática de una frontera de maclado. Un átomo situado en la frontera es especular a derecha e izquierda. Los átomos de la frontera están enlazadas muy similarmente a aquellos que no lo están, teniendo el mismo número de átomos vecinos. Esto hace que las fronteras de maclado tengan una energía de interfase muy baja y sean muy móviles.

Si retrocedemos a la figura 1.2 y nos fijamos en las diferencias entre el acomodamiento por deslizamiento y por maclado, concluiremos que para el caso del deslizamiento, es necesaria la ruptura de los enlaces atómicos mientras que para el maclado permanecen intactos. Un aspecto importante del maclado es que al no sufrir una ruptura de los enlaces atómicos, es posible volver a inducir un cambio de forma mediante una tensión externa. Al someter a la estructura de maclado a dicha tensión las fronteras de maclado se moverán produciendo una forma que se acomoda mejor a la tensión aplicada. El resultado de mover una frontera de maclado es convertir una orientación en otra. Las variantes que se encuentren mejor orientadas respecto a la tensión aplicada, serán las que sufran dicha reorientación. El caso ideal, se obtendrá una única variante si la tensión aplicada es lo suficientemente grande.

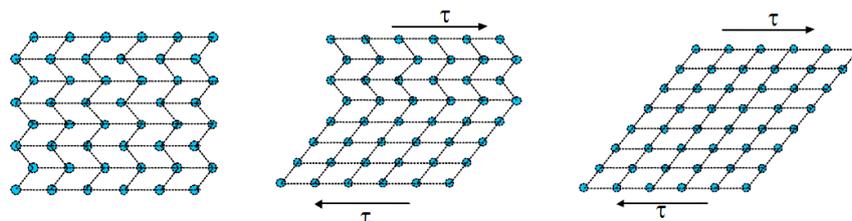


Figura 1.4: las fronteras de maclado en la martensita pueden moverse fácilmente ante la aplicación de una tensión cortante. Este movimiento de maclas produce una inestabilidad en la acomodación, y por ello, la forma de la red cambia.

La transformación martensítica se considera como reversible si la variación de las redes cristalinas de la fase austenítica y martensítica son mínimas y la acomodación de la nueva fase no produce deformaciones permanentes. La acomodación que mejor encaja en este perfil de reversibilidad es el maclado, que además puede facilitar la acomodación de las deformaciones propias de la transformación martensítica si los módulos elásticos de las fases son pequeños y su límite elástico es elevado.

Por tanto, si tenemos estas condiciones, la estructura de la fase austenítica puede ser recuperada tras pasar a la fase martensítica mediante la transformación inversa. A esta forma de transformación se le denomina transformación martensítica termoelástica, y es la que se produce en las aleaciones con memoria de forma. El hecho de que sea termoelástica, supone un equilibrio para cualquier esfuerzo aplicado en el rango de temperaturas en las que ocurre la transformación martensítica. Este equilibrio termoelástico viene dado por un balance local de las fuerzas que actúan sobre la interfase que separa las dos fases de alta y de baja temperatura.

En el hipotético caso de que el equilibrio termoelástico fuese total, la transformación martensítica sería ideal, en donde la histéresis tendería a cero y todos los elementos disipadores que provocan irreversibilidades desaparecerían.

Como se ilustra en la figura 1.5, La transformación directa es el paso de la fase austenítica a la fase martensítica al disminuir la temperatura, viene caracterizada por varias temperaturas significativas. La transformación comienza a la temperatura M_s (martensite start) y el proceso sigue hasta que finaliza cuando se ha transformado toda la austenita en martensita a la temperatura, M_f (martensite finish). En calentamiento, se produce la transformación inversa; la fase martensita aparece a una temperatura llamada A_s (austenite start) y finaliza cuando nos encontramos otra vez con toda la fase de austenita en A_f (Austenite finish). Por lo tanto, la transformación martensítica no ocurre a una temperatura fija, si no que se produce en una rango de temperaturas definida por los puntos comentados anteriormente.

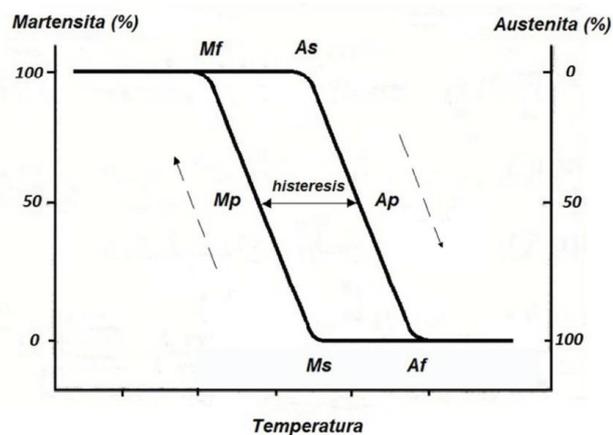


Figura 1.5: Representación de los puntos fundamentales en la transformación martensítica con la fracción de fase transformada en función de la temperatura en un proceso de transformación martensítica real.

De la figura 1.5 también se hace evidente que los procesos de transformación de austenita a martensita y viceversa siguen diferentes caminos como consecuencia de la histéresis de la transformación, que se suele caracterizar por el ancho de histéresis o diferencia entre el pico de martensita y el pico de austenita. Debido a este motivo se cumplirá que $A_s > M_f$

y que $A_f > M_s$. La magnitud de la histéresis depende de la aleación, pero normalmente son típicos los rangos de valores entre 20-40 °C para materiales con memoria de forma.

En las aleaciones con memoria de forma, el carácter reversible de la transformación martensítica y la elevada movilidad entre las distintas variantes confieren a estos materiales propiedades peculiares tales como la memoria de forma y la superelasticidad, que se explican a continuación.

1.3. Propiedades de las aleaciones con memoria de forma

Las aleaciones con memoria de forma poseen, gracias a las características peculiares de la transformación martensítica termoelástica anteriormente expuestas, unas propiedades termo-magneto-mecánicas únicas, como son el efecto memoria de forma y la superelasticidad.

1.3.1. Efecto memoria de forma

La aplicación de una tensión en la fase martensítica en una aleación con memoria de forma produce una deformación de la estructura, ya sea por procesos de maclado, por crecimiento de variantes orientadas favorablemente respecto a esta tensión, etc. Tras haber obtenido una estructura deformada atómicamente, si se le somete a un calentamiento superando la temperatura de A_f se producirá la transformación martensítica inversa, por lo que el material recobrará la orientación de la fase austenita y su respectiva forma. Si continuamos ahora con un enfriamiento por debajo de M_f de modo que inducimos la transformación martensítica directa y se consigue la fase martensítica, en este proceso no ha ocurrido ningún cambio de forma ya que el cambio de forma solo se activa deformando la martensita. Este efecto de recuperación por calentamiento de la forma de un material deformado se denomina Efecto memoria de forma simple del inglés "Shape Memory Effect" (SME) [13].

La dinámica de este proceso viene expresada gráficamente en la figura 1.6 en donde se puede apreciar la transformación martensítica directa a causa del descenso de la temperatura por debajo de M_f , en la cual no existe variación de forma, debido a que dicha transformación ocurre mediante el proceso de acomodación. Seguidamente se presenta la deformación de la estructura atómica del material debido a una tensión externa, conocido también como "efecto goma", que produce una deformación elástica de la martensita, y una reorientación favorable de las variantes en el sentido del esfuerzo externo. En el caso de retirar la tensión del material se conserva una deformación residual, que se podrá eliminar a través de la transformación inversa mediante la elevación de la temperatura por encima de A_f , recuperando así la forma original.

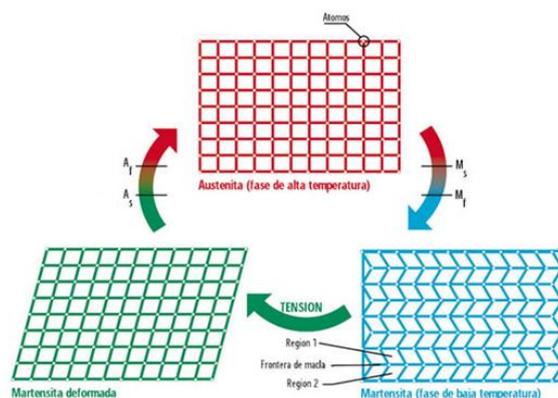


Figura 1.6: Representación gráfica del efecto memoria de forma mediante la variación de temperaturas y la aplicación de un esfuerzo externo.

Este último proceso de elevar la temperatura para deshacer la deformación residual, también se da en algunas transformaciones martensíticas no termoelásticas, aunque en este caso el grado de recuperación de forma es mucho menor, por lo que tiene menor relevancia desde un punto de vista práctico [8]. En aleaciones con transformación termoelástica las deformaciones de recuperación rondan el 7% pero pueden llegar al 10% para algunos monocristales.

Como se sabe que la formación de núcleos de martensita es inhomogénea, la creación de sitios preferenciales de nucleación, como defectos de red, precipitados, dislocaciones, etc pueden determinar la secuencia de aparición de la martensita. El proceso mediante el cual se puede controlar la nucleación de martensita se denomina educación o entrenamiento, y puede realizarse de diferentes maneras:

- Deformando por encima de los límites de deformación reversible en cualquiera de las fases.
- Realizando múltiples ciclos de enfriamiento, deformación y calentamiento como el que se ha explicado en la figura 1.6.
- Sometiendo al material a numerosas repeticiones de ciclos de carga en la fase austenita, y enfriando hasta la fase martensita y volviendo a subir a la fase de alta temperatura.
- Creando precipitados en la muestra mediante tratamientos térmicos.

Por lo tanto, la creación y anclaje de centros de nucleación posibilita el control del proceso de transformación martensítica bajo variaciones cíclicas de temperatura, pudiéndose llegar a controlar el camino de transformación martensítica durante el calentamiento y el enfriamiento. Este efecto se conoce como Efecto memoria de forma doble.

1.3.2. Superelasticidad

A temperaturas mayores que A_f también es posible inducir la transformación martensítica mediante la aplicación de un esfuerzo externo [19]. Esto es debido a que el trabajo realizado por dicho esfuerzo supone una contribución adicional a la fuerza responsable de la transformación, haciendo posible que ésta tenga lugar fuera de su rango habitual de temperaturas.

El aumento de la temperatura de transformación está restringido a tensiones inferiores al límite elástico, por encima del cual se produce deformación plástica del material.

Por debajo de ese límite se puede obtener una transformación termoelástica reversible a temperaturas mayores que M_s . En este caso, al aumentar la tensión por encima de cierto valor, se produce la transformación martensítica, siendo las variantes inducidas preferencialmente por tensión aquellas que deforman el material en dirección del esfuerzo externo. Una vez que el esfuerzo externo es retirado se produce la transformación inversa, por excitación térmica de los átomos, y la deformación desaparece, restaurando la forma inicial. Este fenómeno que se ilustra en la figura 1.7 se conoce como “superelasticidad”.

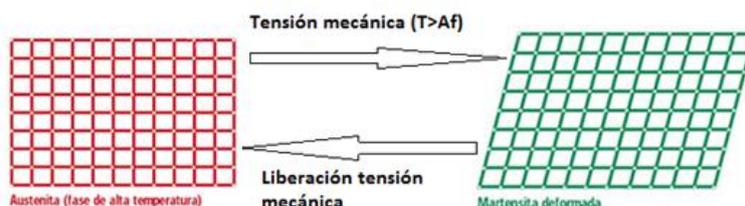


Figura 1.7: Representación gráfica de la propiedad superelástica de una SMA mediante la aplicación de una tensión mecánica en la fase de alta temperatura.

La deformación producida es completamente recuperable, y además es mucho mayor que para los materiales convencionales, en los cuales se obtienen unas deformaciones cercanas al 1%, frente al 10% de las aleaciones con memoria de forma.

1.4. Aleaciones con memoria de forma magnéticas

En algunas aleaciones con memoria de forma que son además ferromagnéticas (FSMA - Ferromagnetic Shape Memory Alloys) es posible inducir una deformación macroscópica mediante la aplicación de un campo magnético, propiedad conocida como MFIS (Magnetic Field Induced Strain). Este tipo de aleaciones que poseen el efecto de memoria de forma y superelasticidad, además son sensibles a campos magnéticos. Tienen la propiedad del efecto magneto-calórico que es la variación de temperatura al aplicar un campo magnético [20-22]. Esto aporta un mayor campo de utilización como refrigeradores magnéticos.

Las FSMA y el efecto de la transformación mediante un campo magnético y sus aplicaciones han sido estudiadas en el sistema Ni-Mn-Ga, donde se ha demostrado que la transformación martensítica, la entalpía de transformación, la anisotropía magnetocristalina y la imanación de saturación dependen fuertemente de la composición [23]. Esta aleación ternaria presenta una deformación macroscópica inducida por campo magnético mucho más grande, pero la transformación a bajas temperaturas y por otro lado la elevada fragilidad representa serios inconveniente para la implementación en dispositivos prácticos. De tal forma que es necesaria la búsqueda de la optimización de las propiedades de estas aleaciones con un cuarto elemento o simplemente con nuevas aleaciones ternarias o cuaternarias. En la actualidad se conoce ya un gran número de aleaciones con MFIS, destacando las aleaciones Ni-Mn-Ga, Co-Ni-Ga, Co-Ni-Al, Ni-Fe-Ga [23-26] y las basadas en Fe (Fe-Pt, Fe-Pd) [27-28] y se ha demostrado que la adición de un cuarto elemento aleante en el sistema Ni-Mn-Ga puede aumentar la temperatura de Curie y mejorar las propiedades mecánicas [29-34].

Esta propiedad tiene como origen la transformación martensítica, que provoca una estructura de dominios magnéticos ligada a la estructura de variantes. Por lo tanto, en fase martensítica, una aplicación de un campo magnético en la fase de baja temperatura puede provocar la redistribución de los momentos magnéticos, y por consiguiente, la redistribución

de variantes, figura 1.8. La deformación inducida por campo magnético 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).

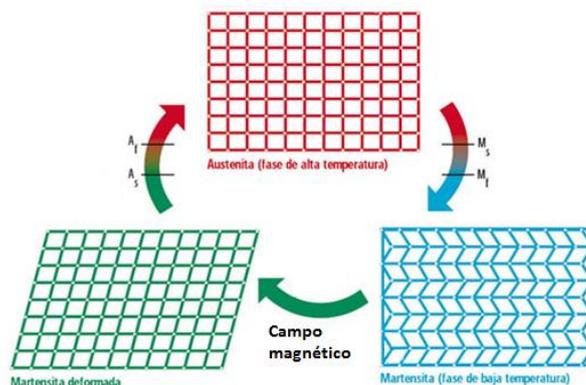


Figura 1.8: Representación gráfica de la deformación obtenida mediante la aplicación de un campo magnético (efecto MFIS) enmarcado en el ciclo que representa el efecto memoria de forma.

La deformación inducida por campo magnético depende fuertemente de la tensión de demaclado, de la anisotropía magnetocristalina, y de la imanación de saturación.

Para que se produzca el efecto MFIS, es decir para que se pueda inducir una deformación bajo campo magnético, es necesario conocer la relación entre los dominios magnéticos y la tensión en las fronteras de las variantes. Si la energía de anisotropía es elevada, las imanaciones están fuertemente ligadas a las orientaciones cristalógráficas de cada variante. Por este motivo, si dicha energía de anisotropía es mayor que la energía de movimiento de las fronteras de cada variante, la aplicación de un campo magnético creará una presión en la frontera que provocará el crecimiento de las variantes orientadas en la dirección del campo externo, figura 1.9. Si se da este suceso, en donde se redistribuyen los dominios magnéticos, se produce un movimiento de variantes que implica la deformación macroscópica del material.

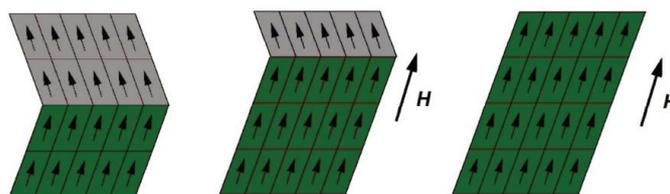


Figura 1.9: Representación de una reorientación de variantes de martensita termoelástica a causa de la aplicación de un campo magnético (H).

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

La deformación inducida por campo magnético (MFIS) obtenida en las FSMA ha sido muy estudiada en estos últimos años. En principio se desconocía el nivel de deformación que se podía obtener mediante este efecto. Bajo aplicación de campo magnético, se esperaba llegar a un nivel de deformación en martensita ferromagnéticas similar al de las deformaciones asociadas al efecto de memoria de forma [35]. Este se pudo conseguir de forma experimental en el año 1996 [23], lo que motivó un gran trabajo de caracterización y optimización de efecto

MFIS, ya que las altas magnitudes de deformación combinadas con la rápida respuesta al campo magnético en comparación con la respuesta térmica, hacen muy interesante este fenómeno de cara a una utilidad práctica. Las máximas deformaciones conseguidas mediante este fenómeno han sido obtenidas experimentalmente en el sistema Ni-Mn-Ga, siendo mucho mayores que las conseguidas por magnetostricción.

Existen una gran cantidad de aleaciones ferromagnéticas, destacando las aleaciones Ni-Mn-Ga, Co-Ni-Ga, Co-Ni-Al, Ni-Fe-Ga [23-26] y las basadas en Fe (Fe-Pt, Fe-Pd) [27-28]. El momento magnético se atribuye principalmente a los átomos de Mn y que dependiendo del tercer elemento X, la aleación ternaria muestra diferentes propiedades, se va a utilizar la aleación Ni-Mn-Ga de forma comparativa con la aleación a estudiar Ni-Mn-Sn.

En el caso de la aleación compuesta por Ni-Mn-Ga, los momentos magnéticos en la fase martensítica son mayores que los momentos en la fase austenítica. Por lo que, la transformación martensítica se produce entre una fase de austenita ferromagnética y una fase de martensita 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, lo cual las hace muy interesantes para el desarrollo de sensores.

1.5. Aleaciones metamagnéticas

Recientemente se ha descubierto una nueva propiedad en las aleaciones ferromagnéticas que es el metamagnetismo. Se ha demostrado que, en estos sistemas de aleaciones, los momentos magnéticos en la fase martensítica son menores que los momentos en la fase austenítica [36]. Esto conlleva que la transformación martensítica se puede producir entre una fase de austenita ferromagnética y una fase de martensita paramagnética, como se puede observar en la parte izquierda de la figura 1.10. Como consecuencia, se produce el efecto contrario al explicado anteriormente, al someter a la aleación a un campo magnético externo se puede disminuir la temperatura de la transformación martensítica. Asimismo, asociado a la inducción magnética de la transformación, se ha observado un efecto magnetocalórico inverso gigante (la aleación se enfría al aplicar campo magnético) [37], potencialmente útil para el desarrollo de sistemas de refrigeración magnética.

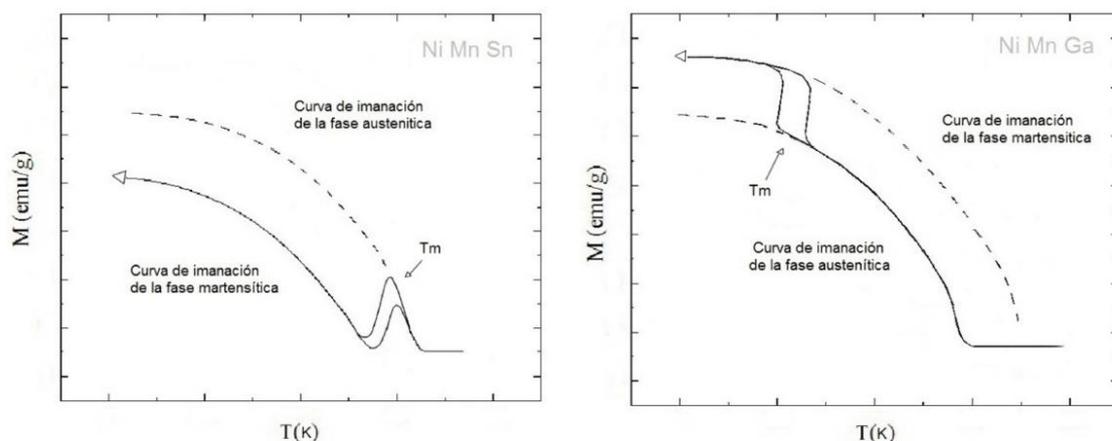


Figura 1.10: Representación de la transformación martensítica entre las curvas de imanación austenítica y martensítica en un sistema Ni-Mn-Sn (austenita ferromagnética-martensita paramagnética) y en un sistema Ni-Mn-Ga (austenita ferromagnética-martensita ferromagnética).

Hoy en día se conocen tres aleaciones ternarias que presenta metamagnetismo, Ni-Mn-In, Ni-Mn-Sb y Ni-Mn-Sn [38]. Se han realizado diversos estudios acerca de las aleaciones Ni-Mn-In y Ni-Mn-Sb, sobre las propiedades magnéticas y mecánicas con la adición de un cuarto elemento. Sin embargo, todavía no se han realizado estudios acerca de la aleación Ni-Mn-Sn, es por todo esto que no centraremos en las propiedades de la aleación metamagnética Ni-Mn-Sn.

1.5.1. Aleaciones Ni-Mn-Sn

Se han realizado diversos estudios acerca de aleaciones ternarias, como por ejemplo, Ni-Mn-Ga, Ni-Mn-In o incluso Ni-Mn-Sn, presentando propiedades similares, pero jamás se ha estudiado las propiedades microestructurales de la aleación Ni-Mn-Sn dopada con Titanio. Es por ello que en este documento se va a analizar dicha aleación, y por consiguiente se considera imprescindible la explicación de varios conceptos acerca de la aleación base Ni-Mn-Sn.

Las aleaciones tipo Heusler, que son las basadas en los compuestos intermetálicos Ni-Mn-X, han sido ampliamente estudiadas debido a la diversidad de propiedades que presentan. El motivo de este interés, se asocia a que las aleaciones tipo Heusler exhiben ferromagnetismo dentro de las variantes de martensita, por lo que se puede inducir el efecto de memoria de forma mediante aplicación externa de un campo magnético. Este fenómeno otorga a estas aleaciones una ventaja respecto a los materiales más utilizados actualmente como el mencionado Nitinol.

En una región considerable alrededor de la composición estequiometría Heusler, la estructura de Ni_2MnSn de la fase de alta temperatura posee una estructura cúbica $L2_1$, mientras que la fase de baja temperatura tiene una estructura ortorrómbica [39-42]. Además, en este tipo de aleaciones se ha establecido que solidifican en una fase intermedia ordenada B2.

Por tanto se sabe que cuando la aleación se encuentra a una temperatura relativamente baja, la estructura de la fase austenítica posee una forma de tipo $L2_1$, denominada de orden a segundos vecinos. En la figura 1.11 se puede observar esta estructura, en la que los átomos de Manganese están representados de color verde y los átomos de Níquel de color negro. En esta imagen no se puede diferenciar, pero al haber un mayor porcentaje de Manganese que de Estaño, en los correspondientes átomos representados de color rojo, existiría una parte de Manganese junto al resto de Estaño, ya que el estaño no podría estar separado a menos que la composición fuera la misma para los dos elementos.

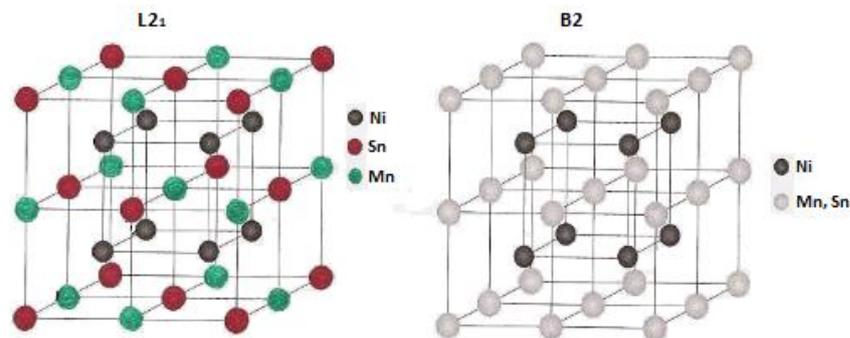


Figura 1.11: Representación de las estructuras $L2_1$ y B2 de las fase austenítica.

Sin embargo, cuando la aleación se encuentra a mayor temperatura esta posee una estructura cúbica del tipo B2, denominada de orden a primeros vecinos. Al igual que en el anterior caso puede verse su representación en la figura 1.11, con los átomos de Níquel representados de color negro en el centro de las celdas, y una mezcla aleatoria de los átomos de Manganeso y Estaño representados de color gris.

El sistema Ni-Mn-Sn no ha sido muy estudiado todavía en comparación con otros sistemas ternarios como el Ni-Mn-Ga o el Ni-Mn-In, pero se han hecho estudios mediante microscopia óptica y rayos X en los que se comprueba que la temperatura de la transformación martensítica depende fuertemente de la composición de Sn [43]. Además también se ha estudiado que la temperatura de la transformación martensítica, así como otras variables relacionadas con ella varían con la adición de un cuarto elemento como puede ser el Cobalto o el Hierro [44]. En particular, no hay estudios de optimización de las propiedades mecánicas en Ni-Mn-Ga y Ni-Mn-In, es por ello que nos centraremos en la optimización de la muestra mediante un cuarto elemento.

En estos estudios se puede observar como el incremento de un mayor porcentaje atómico de estaño en las aleaciones Ni₅₀Mn_{50-x}Sn_x disminuye la temperatura de transformación, por disminución del valor de electrón por átomo (e/a), mientras que el incremento de un mayor porcentaje atómico de manganeso en lugar del estaño incrementa la temperatura de la transformación martensítica, por aumento del valor e/a. Este efecto ocurre tanto para la temperatura de transformación martensítica como para otras variables como la temperatura de la transición magnética (en menor grado) o la imanación de saturación del material.

Es interesante la apreciación de que el ferromagnetismo en el estado austenítico es necesario para que se produzca un efecto de memoria de forma magnética, y este es encontrado en las aleaciones de este tipo con x=13 y x=15 [43]. Es por ello que en este estudio va a tener como base una aleación de composición Ni₅₀ Mn₃₇ Sn₁₃, la cual tiene un número de electrones de valencia por átomo de 8.11.

1.6. Objetivos

En base a lo expuesto anteriormente, se va llevar a cabo una serie de objetivos para la caracterización completa de la aleación.

1.6.1. Influencia de la adición de titanio como cuarto elemento

El futuro de las FSMA se debe dirigir siempre hacia la aplicación práctica. Por ello, todo estudio se debe orientarse hacia la mejora de sus propiedades, con el fin de conseguir aleaciones comerciales.

El siguiente proyecto se va a centrar en mejorar las propiedades mecánicas de la aleación ternaria Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃ mediante el dopaje de titanio como cuarto elemento. Se sabe que la aleación base presenta las propiedades de las FSMA pero como contrapartida posee una fragilidad que le impide tener una vida útil similar a cualquier otro sensor-actuador comercial de su competencia.

Por tanto, se va a llevar a cabo una caracterización de la transformación martensítica en función de las diferentes composiciones de titanio. Se va a caracterizar de forma estructural y magnética para definir parámetros influyentes como la imanación de saturación o la transición magnética entre los estados ferromagnético y paramagnético. Se finalizará con un análisis de la red cristalina y unos ensayos mecánicos a compresión de microdurezas.

En base a lo anterior, los objetivos del presente proyecto son los siguientes:

- Elaboración de 4 aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13-x}\text{Ti}_x$ con $x=0, 0.5, 1$ y 2 con memoria de forma. Este primer objetivo se basa en la elaboración de las 4 muestras a partir de elementos puros ya que no existen aleaciones de este tipo comerciales.
- Caracterización microestructural. Estudio y análisis de la influencia de la adición de Ti en los parámetros microestructurales de las aleaciones elaboradas; tamaño de grano, presencia de fases precipitadas, estructura atómica y verificación de la existencia de la transformación martensítica.
- Estudio calorimétrico: Análisis de la influencia del titanio en las temperaturas y entalpías de transformación.
- Estudio magnético: Determinación las propiedades magnéticas y su evolución frente a la composición de titanio.
- Estudio mecánico. Determinación de las propiedades mecánicas mediante ensayos de compresión y medidas de microdureza.

2. TECNICAS EXPERIMENTALES

Para alcanzar los objetivos anteriormente expuestos se han empleado los siguientes equipos y técnicas experimentales.

2.1. Elaboración y preparación:

Todas las aleaciones estudiadas en este trabajo de investigación han sido elaboradas en Laboratorio de Materiales del Departamento de Física de la Universidad Pública de Navarra.

En primer lugar, se ha partido de los materiales puros, para esta aleación se emplean níquel, manganeso, estaño y titanio. Se elaboran cuatro muestras en las que hay diferencias entre el estaño y titanio. El níquel y el manganeso se mantienen constantes, en los porcentajes de 50 y 37% respectivamente. La primera muestra no tiene titanio porque el estaño será un 13%. La segunda tiene un 12,5% de estaño y un 0,5% de titanio. La tercera un 12% de estaño y un 1% de titanio y la última un 11% y 2% respectivamente. Por lo tanto se elaboran cuatro aleaciones cuaternarias con los siguientes porcentajes atómicos:



La masa de cada componente que se deba alear para cumplir dichos porcentajes, vendrá estipulada por la masa atómica de cada material puro.

Todos los componentes puros se pesan en las dos básculas disponibles:

- METTLER TOLEDO MX5: para medir pesos con una precisión del orden de 10^{-3} mg.
- PRECISA XT120A: con precisión de 10^{-1} mg.

Posteriormente, se funden las muestras en el horno de arco Edmund Bühler MAM-1, a partir de los elementos puros.

- Horno de arco:

El horno de arco es un horno en el cual se pueden fundir piezas de 10 a 20g. Su funcionamiento se basa en la producción de un arco eléctrico, regulable de intensidad, entre un electrodo móvil y el material a fundir. El arco eléctrico se crea al descargar electrones entre los dos electrodos, mediante una corriente muy alta (máximo 200 A). La corriente se suministra a los electrodos mediante un transformador que regula el voltaje. El electrodo superior consiste en una varilla que puede orientarse a voluntad mediante una rotula esférica. Se inicia el proceso de fundición poniendo en contacto el electrodo móvil con una clavija fija de tungsteno situada en la base o crisol, produciendo un cortocircuito, lo que generará un arco eléctrico. Se estima que el horno es capaz de alcanzar hasta los 3500°C, más que suficiente para la fusión de los materiales puros. El horno está preparado para fundir en una atmosfera inerte de argón, para ello dispone de una bomba de vacío y otra válvula para el conducto del argón, tal y como se muestra en la figura 2.1.



Figura 2.1: Horno de arco. Formado por el sistema de vacío y la cámara hermética donde se realiza la fusión.

- **Tratamientos térmicos:** Como en el horno de arco el enfriamiento es direccional y no homogéneo, es necesario someter la muestra a tratamientos térmicos de alta temperatura para conseguir una homogeneidad composicional adecuada. Por otro lado, el grado de orden atómico tiene gran influencia en la temperatura de transformación, por lo que es conveniente realizar un templado desde altas temperatura para tener el orden atómico identificado. Se han realizado dos tipos de tratamientos térmicos homogeneización y templado en un horno vertical de cuarzo.

Homogeneización: El proceso de homogeneización ha consistido en un tratamiento a 1000°C durante 2 horas con enfriamiento lento en el horno vertical.

Templado: Después de homogeneizar la muestra han sido recocidas durante 1 hora a 1000°C con un enfriamiento rápido en agua a 0°C en el horno vertical.

Todos los tratamientos térmicos de este trabajo se han realizado en un horno vertical de vacío de diseño propio.

- Horno vertical de vacío:

El horno vertical de vacío está formado por un tubo de cuarzo y un aislante térmico. Dispone de una entrada superior y otra inferior, las cuales, se pueden cerrar manualmente, figura 2.2. En la entrada superior se encuentra un pasador de metal que llega hasta el interior del tubo. La muestra se cuelga en un alambre de Kanthal (Fe-Al-Ni) y este en el pasador. Los templados se ejecutan tirando del pasador y dejando caer la pieza dentro de un vaso de agua a 0°C situado en la salida inferior. Se acompaña a la estructura con una bomba para conseguir el vacío dentro del tubo de cuarzo. Los tratamientos se realizaran bajo atmosfera inerte de argón a pequeña presión. Dentro del aislante térmico se dispone de un arrollamiento eléctrico, el cual, es el encargado de calentar la muestra. La medición de la temperatura se realiza mediante dos termopares. Una de ellas tiene la función de determinar la temperatura que queremos alcanzar y la otra mostrará la temperatura en el interior del tubo. El horno está limitado a la temperatura de fusión del tubo de cuarzo, por lo que se pueden hacer tratamientos térmicos de hasta 1000°C sin problema.

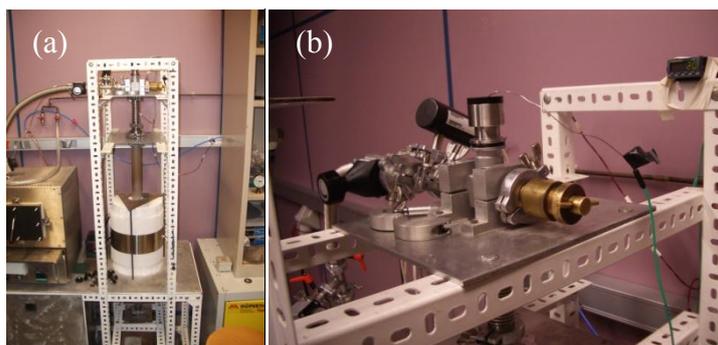


Figura 2.2: (a) Totalidad del horno de vacío, con su estructura y el tubo de cuarzo que lo atraviesa. (b) Detalle de la parte superior del horno, en donde se puede ver el pasador y la entrada superior.

Preparación de muestras: En la preparación de los elementos puros no será necesario hacer ningún tipo de tratado ya que vienen en buenas condiciones desde el proveedor, salvo en el caso del manganeso. El problema con el manganeso puro, se encuentra con una película de óxido de color más oscuro. Para preparación de este elemento es necesario eliminar completamente el óxido que contiene, parte oscura y rugosa. Para ello, se utilizará preferencialmente lijas BUEHLER Grit P240 para un desgaste más rápido. Una vez que se obtienen los pesos de los componentes puros y se hace el proceso de fundición es necesario lijar impurezas y óxido que se genera en la muestra después de cada fundición.

Después de cada proceso térmico, homogeneización o templado, se ha procedido a la eliminación de la película de óxido que se forma mediante lijas BUEHLER Grit P240.

2.2. Técnicas de caracterización

Las composiciones de las muestras elaboradas han sido determinadas mediante Espectroscopia de Energía de rayos-X Dispersados (EDS) en un microscopio de barrido JSM-5610LV del Servicio de Apoyo a la investigación de la Universidad de Navarra. A lo largo del trabajo de investigación se han empleado diversas técnicas de caracterización estructural, microestructural y magnética de las diferentes muestras con composiciones diferentes de Titanio.

2.2.1. Técnicas de análisis térmico

2.2.1.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica de análisis termoanalítico capaz de ir calentado lentamente. En este trabajo de investigación se ha usado un DSC modelo TAQ100, con un sistema de refrigeración mediante nitrógeno que permite trabajar entre -90°C y 400°C . Cambiando el sistema de refrigeración se puede trabajar entre temperatura ambiente y 700°C .

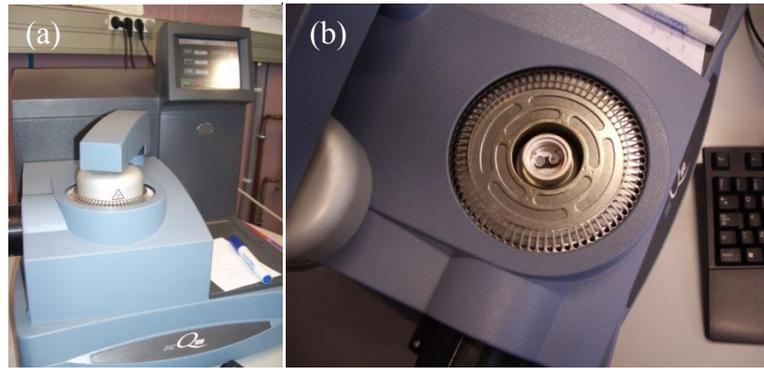


Figura 2.3: Calorímetro DSC. (a) conjunto DSC y (b) dos capsulas, una vacía y otra con una muestra.

Se usa para detectar cambios de fase u otras transformaciones dependientes de la temperatura, quedando definidas o caracterizadas térmicamente. El calorímetro mide la potencia necesaria para ir calentando la muestra de forma continua, trabajando en modo diferencial, es decir, muestra la diferencia de potencia entre dos capsulas. Una de ellas vacía, y en la otra se colocará la muestra. De tal forma que al ir aumentando la temperatura en la dos capsulas simultáneamente, llega un punto que la muestra cambia de fase, y como sabemos en la transición de cambio de fase, no varía su temperatura a pesar de suministrarle calor, con lo que el DSC marcará esa diferencia adicional de potencia necesaria, para que la muestra también experimente el mismo aumento de temperatura que la capsula vacía. Si el proceso es exotérmico se requerirá un menor flujo de calor en la muestra que en la referencia vacía, mientras que si el proceso es endotérmico el flujo de calor en la muestra será mayor que en la referencia.

Con el termogrma del DSC se pueden obtener varios datos, la temperatura de pico, entalpia (H), austenita start (A_s), austenita finish (A_f), martensita start (M_s), martensita finish (M_f), histéresis, anchura pico austenita y martensita. M_p corresponde a la temperatura del pico en la transformación martensítica directa (austenita-martensita) y A_p a la temperatura del pico en la transformación inversa. La entalpia (H) es el área del pico de transformación. Martensita start y finish se definen como las temperaturas de inicio y final de la transformación directa y austenita start y finish son las temperaturas correspondientes para la transformación inversa. La histéresis mide la diferencia de temperaturas entre los máximos de cada pico de austenita y martensita. Y por último la anchura del pico es la resta entre $A_f - A_s$ para la anchura del pico en austenita y para la anchura del pico de martensita sería $M_f - M_s$.

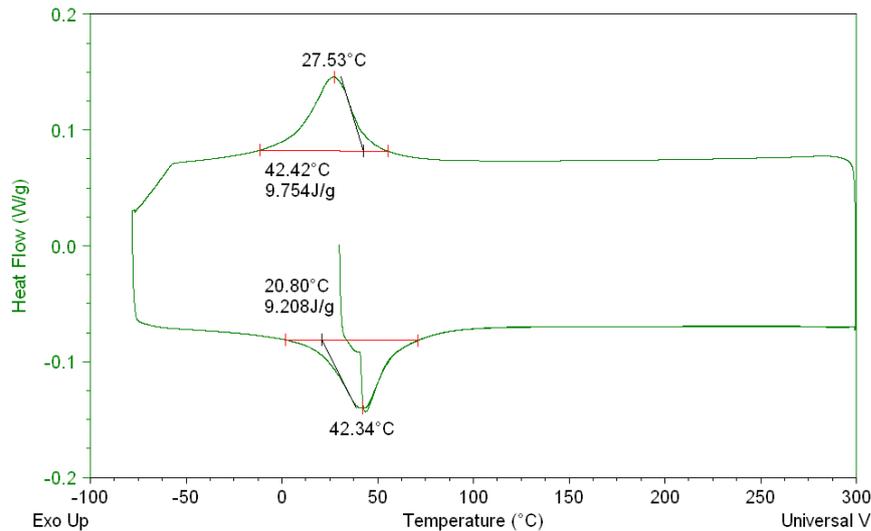


Figura 2.4: Termograma de una muestra ciclada en temperatura ($40^{\circ}\text{C} \rightarrow 300^{\circ}\text{C} \rightarrow 80^{\circ}\text{C} \rightarrow 300^{\circ}\text{C}$). Se representa las transformaciones martensíticas, las temperaturas de los picos y las entalpías de transformación.

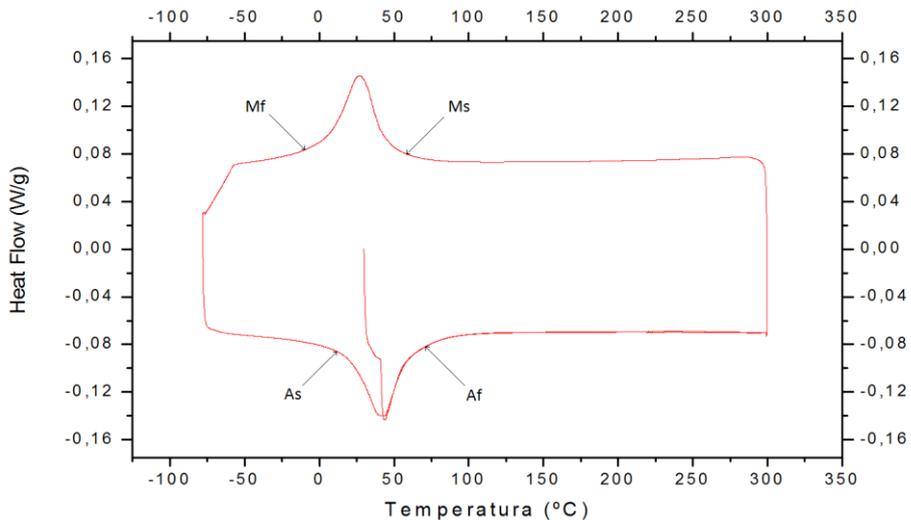


Figura 2.5: Determinación de las temperaturas de martensita start y finish y austenita start y finish en el mismo ciclo de la figura anterior.

Por lo tanto, con esta técnica es posible detectar las diferentes transformaciones que experimentan los materiales y su temperatura de transformación, así como los cambios de entalpía asociados. Las transiciones magnéticas paramagnético-ferromagnético y ferromagnético-paramagnético también se detectan en las medidas del DSC debido a que un cambio de entropía magnética provoca un cambio en la capacidad calorífica del material. Este cambio en la capacidad calorífica conllevará un cambio en la línea del termograma DSC. Los procesos exotérmicos de precipitación y ordenamiento también es posible detectar mediante este análisis térmico.

La obtención de muestras pequeñas para las medidas calorimétricas se ha realizado mediante una sierra de diamante de baja velocidad. Con un posterior lijado de una cara para un buen contacto con la base de la capsula del DSC. La maquina DSC no admite lingotes muy grandes por su espacio reducido de las capsulas, por lo que habrá que cortar el lingote consiguiendo una muestra con un peso relativamente bajo inferior a 150mg.

2.2.1.2. Magnetómetro SQUID:

El estudio de las propiedades magnéticas de las muestras se ha llevado a cabo en un magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) Quantum Design MPMS XL-7. Con este equipo es posible caracterizar la imanación y la susceptibilidad de pequeñas muestras, en un amplio rango de temperaturas (1.7K a 300K) y de campos magnéticos (-7T a 7T).

No requiere preparación para poder realizar este ensayo, simplemente se deberá introducir una muestra muy pequeña. Para ello se ha utilizado una sierra de diamante de baja velocidad.



Figura 2.6: Se muestra el conjunto del equipo magnetómetro SQUID.

2.2.1.3. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X se han realizado en el equipo disponible en el laboratorio, (SIEMENS D5000).

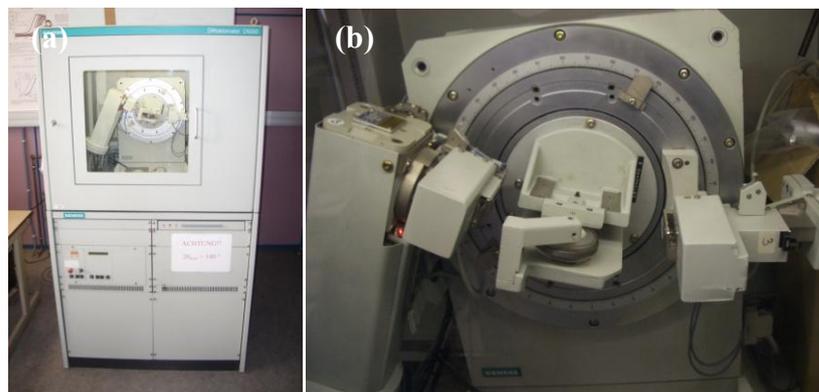


Figura 2.7: (a) Vista general del difractómetro y (b) detalle del porta muestras, la fuente y el detector de rayos X.

La ley de Bragg explica el fenómeno de la difracción observado en los cristales. Supone que los planos paralelos de átomos actúan como espejos para el haz incidente, de forma que cada familia de planos refleja una fracción de la radiación incidente, y transmite el resto. La ley de Bragg es la siguiente:

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

n : número entero que indica el orden de difracción.

d_{hkl} : distancia interplanar.

θ : ángulo del haz incidente respecto la muestra, también denominado ángulo de Bragg.

λ : amplitud de onda del haz incidente.

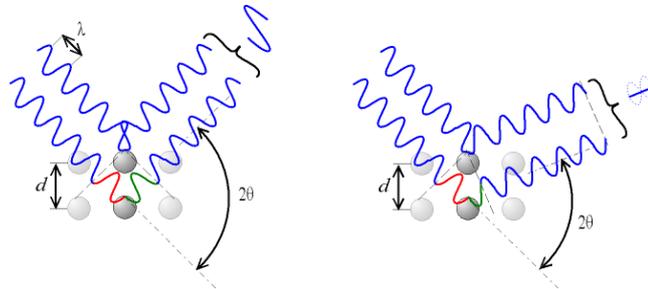


Figura 2.8: La primera figura corresponde a una difracción por el cumplimiento de la ley de Bragg, las ondas se encuentran en fase (constructiva), mientras que la segunda no obedece la ley, se encuentran en desfase y se anulan (destructiva), por lo que no se detecta ningún espectro.

Mediante esta técnica es posible determinar la estructura atómica de un material. Se obtiene información sobre la ubicación de los átomos, así como la distancia interatómica y el tipo red cristalina, cúbica, ortorrómbica etc.

Para la medición de rayos-X se ha hecho polvo mediante un mortero de ágata. Debido a las deformaciones producidas por el proceso de molienda es preciso hacer un recocido en el horno vertical de vacío. El lingote hecho polvo se introducirá en papel de aluminio para realizar un recocido a 500°C durante 2 horas.

2.2.2. Técnicas de análisis mecánico, medida de la microdureza

Todas las medidas han sido realizadas en el laboratorio situado en el Departamento de Ingeniería Mecánica y Materiales de la Universidad Pública de Navarra.

El ensayo de medición de dureza se ha realizado con el equipo Hardness Testing Machine, Microwizhard de la marca Mitutoyo.



Figura 2.9: Durómetro con sus dos manillas de posicionamiento, otra de enfoque y un único objetivo.

Se basa en un punzonamiento superficial de la muestra, en el cual, se medirá la marca o huella después del indentado y de forma automática, a través de la misma máquina, se hallará la dureza.

La herramienta indentadora dispone de un cabezal con forma piramidal, con el cual, se consigue marcar la superficie de la muestra con forma de cuadrado y con las diagonales bien

definidas. El dispositivo contiene un conjunto de lentes donde se puede enfocar la marca y a través de unas plantillas se puede ajustar las diagonales de la huella mediante dos rectas paralelas móviles. Con este método se calcula la distancia de las diagonales e implícitamente la dureza de la superficie. En todos los muestreos se ha utilizado una fuerza de indentado equivalente a 3 Newton.

Se realiza un encapsulamiento de resina, para facilitar el amarre de los lingotes tan pequeños al durómetro. La resina está compuesta por 3 líquidos diferentes que al mezclarlos y dejándolos reposar durante varias horas, se obtiene un compuesto duro. La mezcla está formada por una resina (epoxicure resin) un endurecedor (epoxicure hardener) y un tipo de aceite o lubricante (release agent), los tres componentes son de la marca BUEHLER. La composición deberá de ser de un quinto de endurecedor por cada unidad de resina que utilicemos. Se dispondrá de un molde pequeño con una tapa en donde se impregnará las paredes con el aceite y se verterá el compuesto. El lubricante facilitará la retirada del molde una vez solidificada la resina. Es aconsejable el posterior lijado para obtener una superficie plana, para que las medidas se puedan medir de forma más exactas.

2.2.3. Técnicas de análisis microestructural

2.2.3.1. Microscopio electrónico de barrido:

La estimación del porcentaje atómico, así como las imágenes de las muestras elaboradas en este proyecto, se han medido mediante el microscopio electrónico de barrido JSM-5610LV. Disponer de este microscopio significa una ayuda tremenda ya que gracias a su gran capacidad, podremos obtener unas imágenes de muy alta resolución y además permite realizar microanálisis porcentuales de la composición de la muestra.



Figura 2.10: Imagen del microscopio electrónico de barrido JSM-5610LV del Servicio de Apoyo a la Investigación utilizado para la caracterización microestructural de la aleación.

El funcionamiento del microscopio se basa en la incidencia sobre la muestra con un haz de electrones acelerados, que va barriendo la superficie a analizar. Un detector capta la cantidad de electrones emitidos por la muestra, y forma imágenes con las variaciones de contraste. Cuando el haz incide sobre la muestra la interacción del haz de electrones se produce dentro de un volumen esférico ya que no solo reacciona con la superficie de la muestra. Básicamente se recoge la señal de interacciones con los electrones. Electrones retrodifundidos, que son los electrones del haz que se dispersan elásticamente. Electrones secundarios que son electrones del material extraído por el haz incidente. Además se produce por desexcitación atómica la emisión de rayos X característico de los átomos del material. Los electrones secundarios son sensibles al contraste fotográfico (formación de imágenes del relieve) y los electrones retrodifundidos son sensibles al contraste composicional.

Se realiza un encapsulamiento de resina, como se ha detallado en el apartado 2.2.2. No se necesitara ningún otro preparativo previo, ya que el técnico especializado será el que pula la superficie y realice las medidas en el equipo.

2.2.3.2. Microscopio óptico:

Todas las medidas de visualización de la muestra se han hecho con el Microscopio óptico de luz polarizada (OLYMPUS BX51X) e interferometría Nomarski con pletina calentamiento-enfriamiento (Linkam THMS600), situado en el mismo laboratorio.

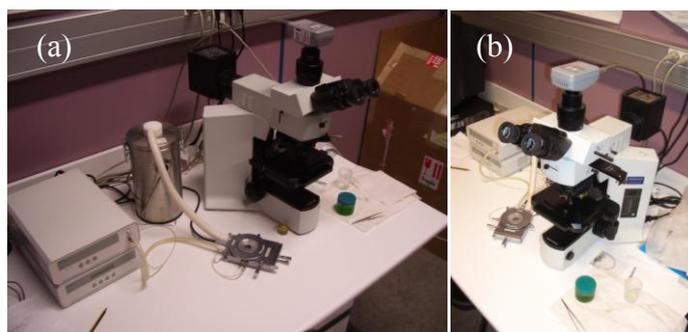


Figura 2.11: (a) Conjunto que compone el microscopio óptico. Los dos aparatos blancos situados a la izquierda, se encargan de calentar la pletina y de bombear nitrógeno a la pletina. (b) microscopio óptico.

Posee tres mandos con los que se podrá regular la intensidad de la luz proyectada, el enfocado mediante una manilla giratoria y cuatro lentes de 50, 100, 200 y 500 aumentos y un porta muestras regulable en altura y posición mediante tres manillas giratorias.

Al microscopio óptico le acompaña un programa de ordenador, en el cual, se visualiza la muestra y se puede trabajar con las imágenes para almacenarlas o incluso para crear videos. Dicho programa viene conectado a otro equipo que será el encargado de calentar o enfriar la muestra a visualizar. Contiene a su vez, dos equipos para cumplir esa doble función que están conectados a una pletina Linkam, en donde se introduce la muestra y se aísla del exterior. La pletina Linkam está conectada mediante un conducto de nitrógeno líquido con entrada y salida, el cual pasa por el equipo de refrigeración en donde bombea el gas y controla la cantidad de flujo. Posee otro conducto mucho más pequeño en donde se desvía un pequeño flujo a la venta de la pletina para evitar que se condense el aire del exterior. El equipo es capaz de disminuir la temperatura hasta la temperatura de nitrógeno líquido, es decir hasta unos -170°C . Para el procedimiento de calentamiento dispone de una entrada eléctrica a la pletina que por efecto Joule se puede calentar la muestra hasta unos 600°C . De la misma forma se puede controlar la velocidad de calentamiento mediante el equipo indicado. Todo el conjunto que forma el microscopio óptico está monitorizado con un programa de ordenador denominado Linksys 32, con él, se podrá definir la rampa de calentamiento o enfriamiento, visualizar la muestra por pantalla, capturar imágenes y crear videos.

La preparación de las muestras consta de un lijado con su posterior pulido. Se comienza por una lija relativamente gruesa con un tamaño de grano y se irá disminuyendo el tamaño de grano de las lijas hasta llegar a 0,05 micras. De esta forma se consigue un pulido fino, semejante a un espejo, de una de las caras. Las lijas de grano muy fino llamadas paños, empiezan a partir de 6 micras (6, 3, 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, y 0,05) con ellas es preciso darles un uso especial para mantenerlas siempre limpias. Los paños contienen micro partículas de diamante, que

actúa como componente limador. En el cambio de paño a otro paño con un grano más fino, se deberá limpiar la muestra con acetona, para evitar el paso de partículas más grandes al paño fino, perdiendo así su utilidad.

Es completamente necesario lograr un pulido casi perfecto para conseguir unas fotos representativas, ya que a la hora de bañar la muestra en la solución ataca en todas las ranuras o microgrietas existentes, se deberá incidir solamente en las juntas de grano.

La caracterización del grano se realizará mediante la solución “marble”, ya que con esta solución ácida atacamos la superficie previamente pulida para resaltar cualquier tipo de desviación composicional. La solución ataca a la juntas del grano, dando una mayor claridad al tamaño del grano. También es válida para la visualización de otras fases como las dendritas, las cuales, junto con los granos, se detallan en el apartado de caracterización. La proporción exacta para conseguir la mezcla ácida es la siguiente:

- 20g de Sulfato de Cobre (CuSO_4)
- 100ml de agua destilada (H_2O)
- 100ml ácido clorhídrico (HCl)

3. ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

3.1. Introducción:

En esta sección se ha estudiado el proceso de elaboración y optimización de la muestra Ni-Mn-Sn-Ti, con diferentes porcentajes de titanio. Se ha trabajado con las siguientes composiciones atómicas:



3.2. Elaboración:

En primer lugar, se deberá elaborar en el laboratorio la aleación, debido a que no se encuentra disponible en el mercado la compra de este tipo de material. Por lo tanto, se compraran materiales puros Ni, Mn, Sn y Ti para su posterior fusión.

El proceso de elaboración consistirá en hallar los pesos exactos de cada componente puro para cumplir la composición atómica prefijada. Posteriormente se fundirán todos los elementos puros en un horno de arco, obteniendo una sola pastilla.

El primer paso, consiste en realizar los cálculos porcentuales atómicos para la obtención de los pesos exactos de cada componente puro, que formaran la muestra a tratar. Los cálculos porcentuales vendrán en función de la cantidad de Níquel que se quiera introducir, ya que, todos los demás componentes se hallarán a raíz de él. Por lo que, se elaborará una muestra relativamente grande, con la que se pueda hacer los sucesivos ensayos, estará entorno a los 5 gramos de Níquel, en total unos 11gr de muestra. En la tabla 3.1 se puede ver todos los datos necesarios, como el porcentaje atómico, la masa atómica da cada componente, porcentaje en masa y masa empleada. La masa empleada se ha obtenido al pesar y aproximar manualmente.

Sn Ti 0%	<i>% atómico</i>	<i>M.atómica</i>	<i>% en masa</i>	<i>Masa empleada</i>
Ni	50	58,71	45,08	6,2433
Mn	37	54,94	31,22	4,324
Sn	13	118,71	23,7	3,2825

Sn Ti 0,5%	<i>% atómico</i>	<i>M.atómica</i>	<i>% en masa</i>	<i>Masa empleada</i>
Ni	50	58,71	45,33	5,6462
Mn	37	54,94	31,39	3,9092
Sn	12,5	118,71	22,91	2,8551
Ti	0,5	47,88	0,37	0,046242

Sn Ti 1%	<i>% atómico</i>	<i>M.atómica</i>	<i>% en masa</i>	<i>Masa empleada</i>
Ni	50	58,71	45,58	5,0913
Mn	37	54,94	31,56	3,526
Sn	12	118,71	22,12	2,4698
Ti	1	47,88	0,74	0,08311

Sn Ti 2%	% atómico	M.atómica	% en masa	Masa empleada
Ni	50	58,71	46,08	5,002
Mn	37	54,94	31,91	3,46498
Sn	11	118,71	20,5	2,2259
Ti	2	47,88	1,5	0,1633

Tabla 3.1: Cálculos necesarios para estimar de forma exacta la cantidad de masa de cada elemento puro que hay que introducir en el horno de arco para su posterior fusión.

Una vez calculado la masa, nos disponemos a realizar el proceso de fusión el horno de arco. Concluimos la elaboración mediante el horno de arco con el siguiente microanálisis en las composiciones atómicas, tabla 3.2.

	Ni (% at)	Mn (% at)	Sn (% at)	Ti (% at)
SnTi 0	50,2	36,34	13,47	-
SnTi 0,5	49,9	36,74	13,35	-
SnTi 1	49,99	36,91	12,48	0,62
SnTi 2	50,27	36,46	11,63	1,64

Tabla 3.2: Porcentajes atómicos obtenidos después de la fusión en el horno de arco, medido con un microscopio electrónico de barrido procedente del SAI.

Como se puede apreciar la composición no se ha desviado excesivamente respecto a las composiciones nominales, siendo el error del 0,5%. Cabe destacar que, en el caso de Titanio 0,5%, el porcentaje de Ti no se ha podido caracterizar con las técnicas disponibles.

A continuación se realizan dos procesos térmicos, homogeneizado y templado. De esta forma se obtendrá una muestra composicionalmente homogénea y con un orden atómico definido, necesarios para dotar a la aleación las propiedades de la transformación martensítica.

3.3. Caracterización microestructural

Cuando concluimos el proceso de elaboración de la muestra se somete a un homogeneizado para obtener una muestra homogénea liberando de esa forma posibles segundas fases producidas por el enfriamiento rápido y direccional en el horno de arco. De esta forma se da tiempo a los átomos a que se posicionen libremente al sufrir un enfriamiento lento y gradual.

El siguiente tratamiento es el templado, en donde conseguimos desordenar las posiciones de los átomos y conseguir una muestra metaestable a temperatura ambiente. El templado es imprescindible porque una muestra templada presenta mejores propiedades en cuanto a utilidades prácticas.

3.3.1. Microscopio electrónico de barrido y microscopio óptico

Se ha caracterizado la composición de la aleación mediante microscopio electrónico de barrido y se ha obtenido el siguiente resultado:

	Ni % (50)	Mn % (37)	Sn % (13)
zona 1	49,19	36,67	14,14
zona 2	49,49	37	13,51
zona 3	49,26	37	13,74
zona 4	49,5	36,65	13,85
zona 5	49,62	37,07	13,32

Tabla 3.3: Corresponde a 5 puntos al azar con un haz de electrones grueso, los números entre paréntesis es el porcentaje nominal.

La conclusión es que se ha conseguido una muestra homogénea, al no representar grandes desviaciones respecto a la composición nominal. Con este resultado se descarta la posibilidad de errores en los anteriores cálculos porcentuales.

Dado que la composición es la adecuada, nos centraremos ahora en visualizar el aspecto superficial que presenta esta aleación.

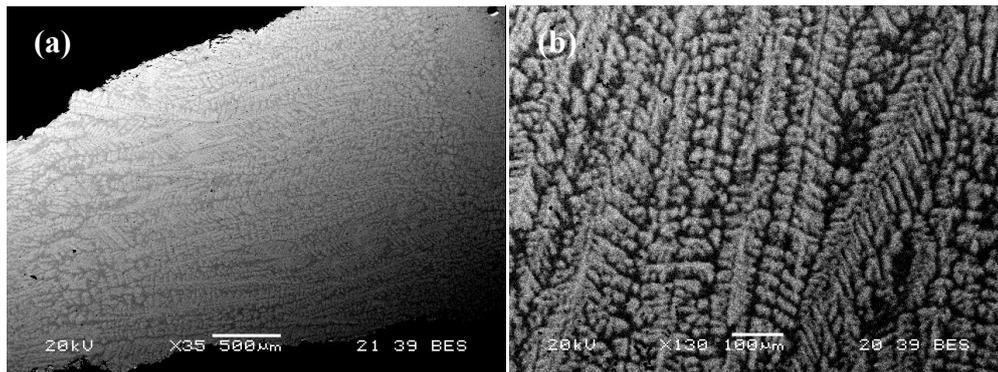


Figura 3.1: Micrografía a 35 aumentos (a) y 130 (b).

Como se puede observar en la figura 3.1, encontramos una anomalía, que probablemente sea el causante del problema. En la imagen de la izquierda se puede ver la muestra de forma más general y en la derecha más enfocada a mayor aumento. Gracias a estas imágenes se pueden deducir claramente que existe una segunda fase.

Una vez observado los resultados de los microanálisis, podemos concluir en que existe un tipo de precipitado denominado dendrita. Tienen la fisonomía análoga a una ramificación y generalmente, como en este caso, se producen al enfriar un metal fundido. El precipitado dendrítico puede ser el causante de estos resultados, ya que estos mismos, por si solos, son capaces de alterar las propiedades de una aleación.

Este tipo de estructura se forma dentro del horno de arco al enfriarse desde la base (punto más frío) hacia arriba. Al no estar homogeneizada, la pieza empieza enfriarse por zonas; primero donde tiene la composición óptima para producirse el cambio de fase de líquido a sólido, mientras que en las otras zonas (fase líquida) no tiene la composición óptima para el cambio de fase, por lo que no se solidifica, dando lugar a esas ramificaciones. Dicho de otra

forma la dendrita se forma por una solidificación lenta y direccional siguiendo la ley de la composición, que genera tensiones, dando lugar a este precipitado en forma de ramas.

Se ha visto la existencia del precipitado dendrítico pero no se ha incidido en él de forma composicional. Los anteriores resultados composicionales hacían referencia a la muestra de una forma más general, con un haz incidente más grueso. Veamos lo que ocurre si se centra el haz en el precipitado dendrítico, figura 3.2.

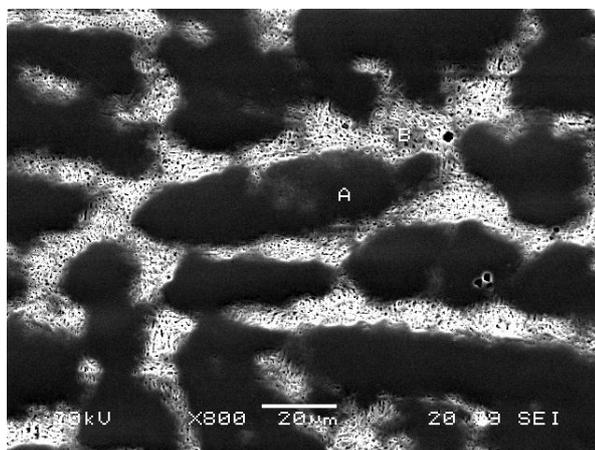


Figura 3.2: Detalle de la estructura dendrítica a 800 aumentos.

	Ni % (50)	Mn % (37)	Sn % (13)
zona A	48,7	34,62	16,69
zona B	50,29	40,47	9,24

Tabla 3.4: Composición atómica entre la matriz (zona A) y la fase dendrítica (zona B).

Como conclusión observamos que las composiciones de cada componente son cercanas a la nominal, con lo que podemos afirmar que la pieza es homogénea y no representa desviaciones en la composición porcentual. Destacamos la aparición de dos fases en la muestra, la nominal y el estructura dendrítica. Comprobamos que la estructura dendrítica posee mayor porcentaje de Manganeso, un 40,47, frente al esperado 37,00, donde se ve afectado, o mejor dicho disminuido el porcentaje de estaño en aproximadamente en un 3% con un valor de 9,24 frente al nominal de 13%. De tal forma que si comparamos con los porcentajes nominales, la estructura dendrítica parece ser rica en manganeso y pobre en estaño.

Con este nuevo dato aproximado de la composición de la fase dendrítica, se puede intuir la aparición de ese segundo pico a altas temperaturas en termograma del DSC, Figura 3.3. A pesar de poseer una composición dentro del rango en la que ocurre la transformación martensítica, la transformación aparece a diferentes temperaturas. Como posible justificación a este resultado nos basaremos en la relación electrón/átomo.

La obtención del valor del porcentaje del cociente electrón átomo (e/a), se ha partido de la composición atómica y del valor de la cantidad de electrones por átomo de cada elemento puro. En la tabla 3.5 se puede ver de forma intuitiva todos los calculos realizados.

Fuera den.	Ni % (50)	Mn % (37)	Sn% (13)	
zona A (%)	48,7	34,62	16,69	
electrones	10	7	4	
e/a (%)	2,4234	4,87	0,6676	7,961

Dendrita	Ni % (50)	Mn % (37)	Sn% (13)	
zona B (%)	50,29	40,47	9,24	
electrones	10	7	4	
e/a (%)	2,8329	5,029	0,3696	8,2315

Tabla 3.5: Se compara el valor e/a entre la fase neutra y la fase dendrítica:

Los resultados apuntan a que el precipitado dendrítico tiene una relación e/a más elevada (8.2315) que la fase normal (7.961). Se sabe que la relación e/a es directamente proporcional a la temperatura en la que se produce la transformación martensítica [22-24], por lo tanto podremos deducir que pico corresponde a cada fase. Por lo consiguiente, un valor elevado en la relación e/a conduce a una temperatura mayor de transformación. Así que, la fase dendrítica al poseer un valor mayor e/a también tendrá una temperatura mayor de transformación. De esta forma, se intuye que el segundo pico a altas temperaturas corresponde a la transformación de la fase dendrítica.

Puesto que se requiere de una única fase, se ha procedido a la eliminación de esta estructura dendrítica, partiendo de diferentes procesos térmicos. La eliminación de la estructura dendrítica se consigue con mayor energía, o dicho de otra forma, sometiendo la pieza a mayor tiempo de recocido o a mayores temperaturas. La fase dendrítica está compuesta por una estructura atómica determinada, por lo que es necesario deshacer dicha estructura con una mayor energía, para que los átomos vibren lo suficiente como para perder su posición.

3.4. Optimización microestructural: Eliminación 2ª fase

La dinámica consiste en someter una muestra a un tratamiento térmico, con su posterior verificación en el equipo Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). En el caso de que no se viera el pico de transformación, o que no esté bien definido se someterá a más tratamientos hasta conseguirlo. Para poder ver de forma más fácil el proceso de eliminación de la dendritas, se representará una gráfica del DSC junto con la correspondiente micrografía. La muestra de la imagen está previamente atacada con la solución “marble”, de tal forma que se podrá comparar la fisonomía de las dendritas con el proceso de medición DSC.

Por lo consiguiente después de cada tratamiento térmico se visualizará el resultado del equipo DSC con una breve explicación del resultado obtenido. Todos los resultados expuestos a continuación proceden de la muestra $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}Ti_0$.

Comenzamos sometiendo la totalidad de la muestra a un homogenizado y un templado con la composición titanio 0%. En la figura 3.3 se ilustra el termograma de la muestra homogeneizada 2 horas y templada 1 hora a 800°C y su correspondiente imagen de la estructura dendrítica en la figura 3.4.

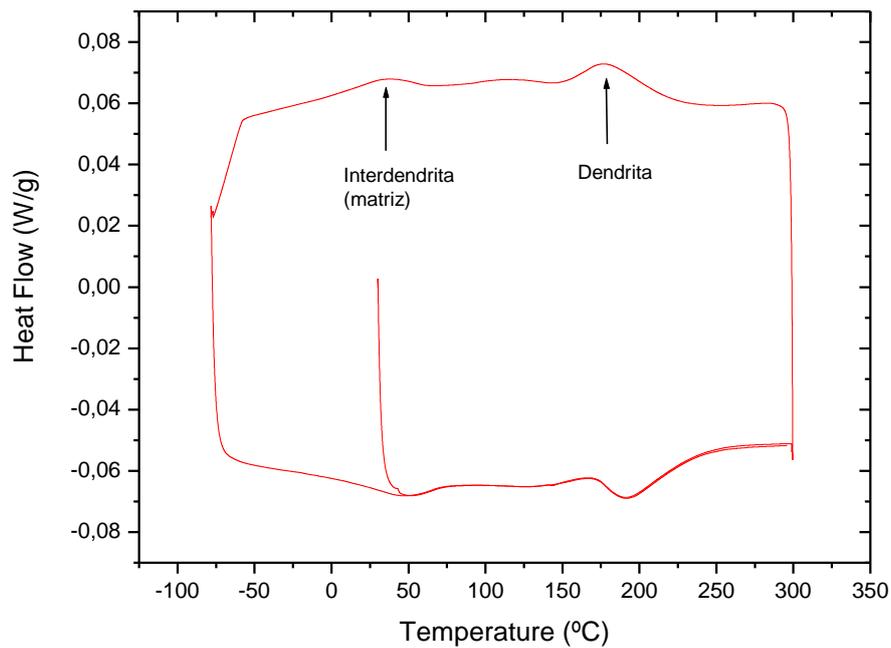


Figura 3.3: Termograma de la muestra homogeneizada y templada.

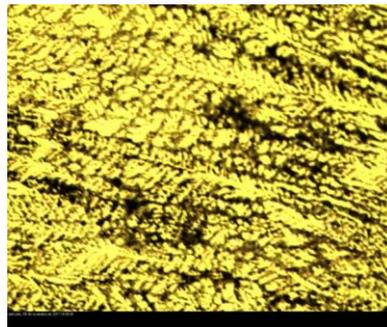


Figura 3.4: Observación de la estructura dendrítica.

No se observa un pico claro y definido, por lo que no se ha producido la transformación esperada. No se ha obtenido los picos de la transformación de la martensita esperados, es más, se ha dividido en dos picos de similar entalpia, lo cual contradice todos los resultados esperados. Se descarta el pico de alta temperatura (entre 175 y 200°C) a una transición magnética o temperatura de Curie por el hecho de que se observa una histéresis térmica, que como ya sabemos las transiciones magnéticas no poseen histéresis.

Como se puede apreciar en la figura 3.4 la mayor parte de la aleación está ocupada por la fase dendrítica, que se puede ver su transformación martensítica a mayores temperaturas que la matriz en la figura 3.3.

En el proceso de eliminación de las dendritas se va llevar un orden en la ejecución de los tratamientos térmicos de tal manera que podamos ir descartando los posibles tratamientos inmunes para las dendritas. Por lo consiguiente, se realiza un homogeneizado de 24 horas y su respectivo templado a la anterior muestra, de esta forma el factor tiempo toma importancia y podremos ver si afecta a dicha fase, como se observa en la figura 3.5 y 3.6.

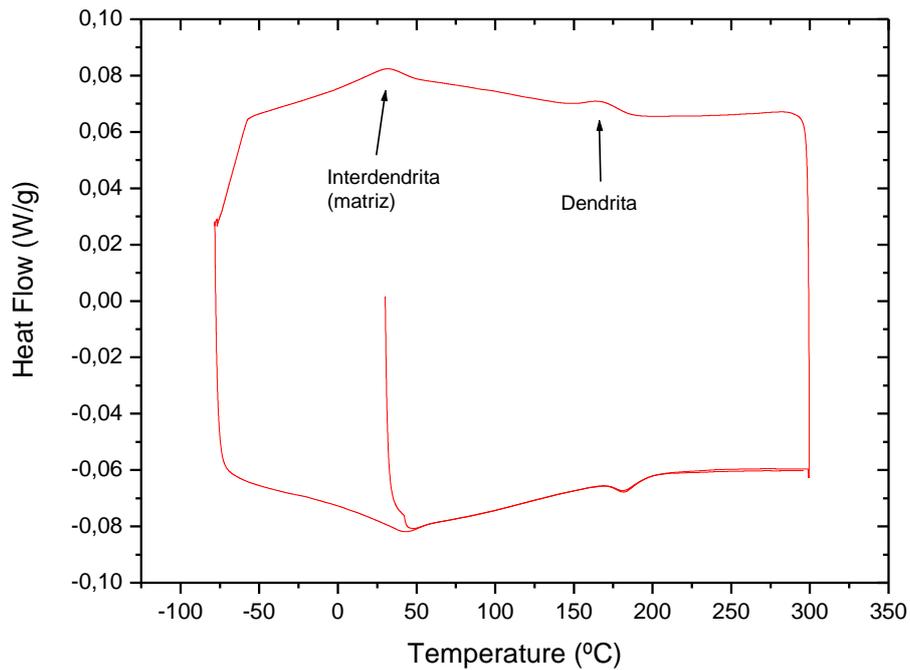


Figura 3.5: Termograma después de homogeneizar a 800°C durante 24 horas y un templar a 800°C durante 30 minutos.

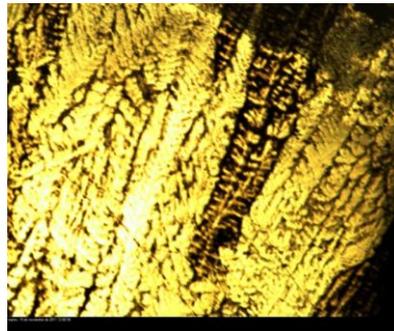


Figura 3.6: Observación de la estructura dendrítica.

La gráfica sigue sin ser la esperada, al aparecer dos picos, es decir dos fases, por lo que se descarta la posibilidad de eliminar el precipitado dendrítico mediante el factor tiempo. La imagen de la figura 3.6 sigue existiendo la estructura dendrítica.

Debido a los resultados anteriores obtenidos, se realiza un templado a 1000°C durante una hora, como se ve en la figura 3.7, con el único fin de deshacer la fase dendrítica.

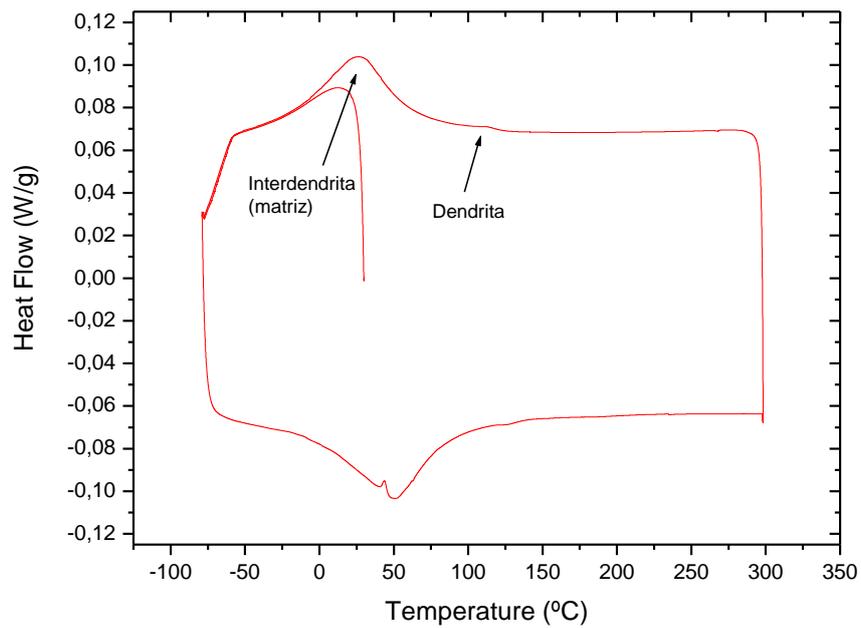


Figura 3.7: Termograma DSC. Se han realizado todos los procesos de la figura 3.3, más un templado a 1000°C durante 1 hora.

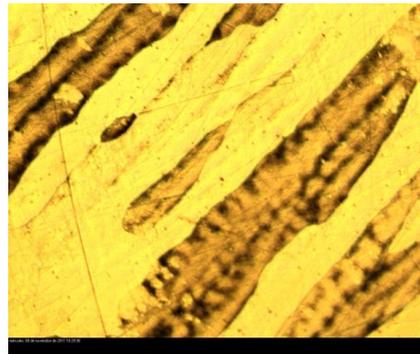


Figura 3.8: Observación de la estructura dendrítica.

Esta gráfica se aprecia un pico exotérmico, debido a la transformación martensítica, más pronunciado y ha desaparecido casi por completo la segunda fase dendrítica o el segundo pico en el termograma. En la figura 3.8 se parecía una menor cantidad de la estructura dendrítica.

Se realizara otro templado de 2 horas de duración a 1000°C, figura 3.9, con el fin de ver si se estrecha el vértice de la transformación y acaba por desaparecer el segundo pico correspondiente a la fase dendrítica.

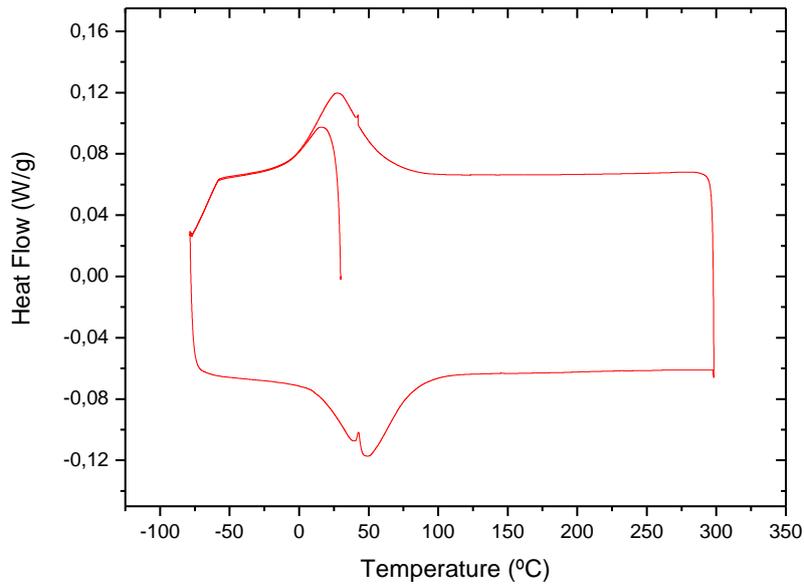


Figura 3.9: Termograma DSC. Se han realizado todos los procesos de la figura 3.5, más un templado a 1000°C durante 2 horas.

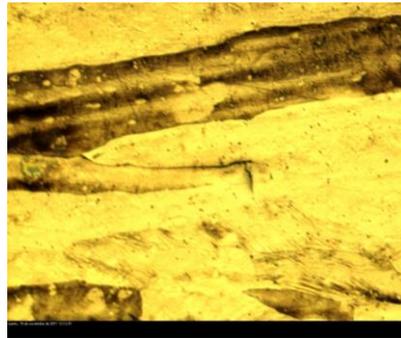


Figura 3.10: Observación de la estructura dendrítica.

La gráfica 3.9 posee la entalpía suficiente en la transformación martensítica y ha desaparecido por completo el segundo pico asociado a la fase dendrítica. Además el pico se ha estrechado y pronunciado obteniendo un vértice con un valor de entalpía de casi 0.12 W/g a diferencia de los 0.103 W/g de la gráfica 3.7. La estructura dendrítica ha disminuido considerablemente como se observa en la figura 3.10.

El lingote después de ser recocido y templado a 800°C, presenta en su mayor parte el precipitado dendrítico como muestra el pico de la figura 3.3. EL recocido de 24h a 800°C si que atenúa y desordena la estructura dendrítica pero no se le aporta la energía suficiente como para deshacerlas. Se eleva y toma una mayor importancia el pico de baja temperatura o el correspondiente a la matriz.

Por otro lado, cabe destacar que las dendritas son inmunes a los tratamientos térmicos de 800°C, siendo necesario elevar la temperatura a 1000°C. Se puede apreciar que el cambio más importante se produce cuando se somete a 1000°C, tanto en la gráfica como en la fase dendrítica como es de esperar. Como se ve la figura 3.10 la imagen muestra una superficie libre de dicho precipitado y en el termograma DSC, figura 3.9 se aprecia un pico aceptable.

Acorde con estos resultados se puede afirmar que para la optimización de la muestra $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ es necesario someterla a tratamientos térmicos de 1000°C .

Se ilustra en la figura 3.11 todo el proceso de optimización.

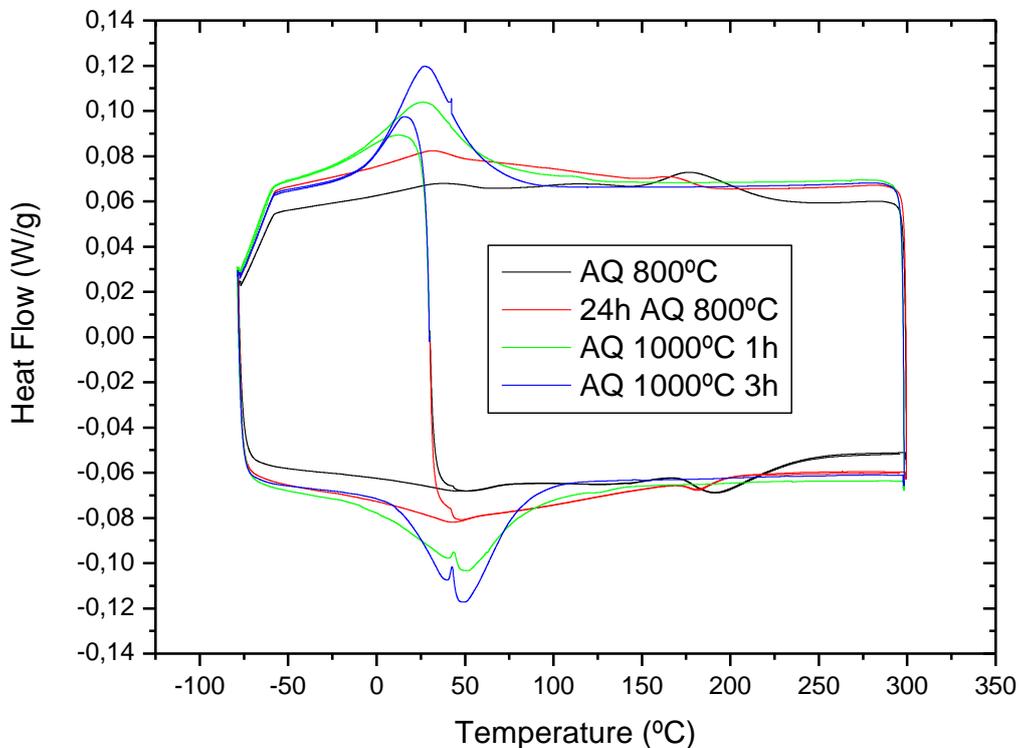


Figura 3.11: Representación de todos los termogramas, en donde se parecía la evolución de las fase dendrítica y de fase matriz.

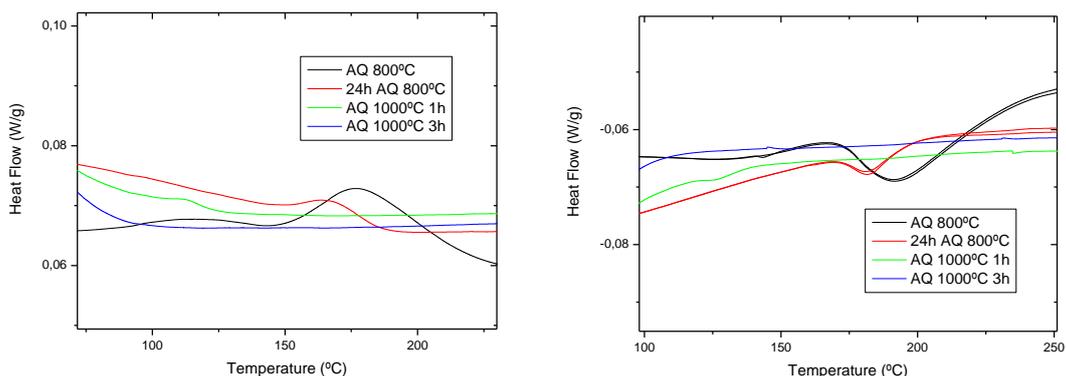


Figura 3.12: Detalle del desplazamiento de la temperatura de transformación de la fase dendrítica a temperaturas menores.

La evolución de la fase dendrítica viene reflejada en las dos figuras 3.11 y 3.12 en donde se observa el desplazamiento de la fase dendrítica hacia la izquierda o a temperaturas menores. La fase dendrítica va desapareciendo o desplazándose hacia la izquierda con el aporte de energía térmica. Con los recocidos de 800°C no se deshacía dicha fase pero sí que se llegaba desordenar la fisonomía de las dendritas (figura 3.6), lo que se traduce en un desplazamiento hacia la izquierda en las gráficas del DSC. Con el recocido de 1000°C se

aceleraba el proceso de eliminación de las dendritas, lo que se tradujo en un desplazamiento mayor hacia la izquierda en los termogramas del DSC. En última instancia, después de volver a recocer a 1000°C la fase dendrítica quedaba disuelta, por lo que la grafica del DSC represento una única transformación con una mayor entalpia.

3.5. Análisis del tamaño de grano y precipitados en juntas de grano

- Tamaño de grano:

Los análisis realizados en esta apartado, tendrán como función la caracterización del tamaño de grano y los precipitados en las juntas de grano. Se dispondrá de imágenes del microscopio electrónico de barrido de donde se aproximará el tamaño del grano y por otro lado se estudiará la composición en las juntas de grano identificando posibles precipitados de Titanio.

La caracterización del tamaño de grano se llevará a cabo mediante imágenes procedentes del microscopio electrónico de barrido y del microscopio óptico Olympus BX51X. Las imágenes originarias del microscopio óptico, proceden de las muestras con el ataque químico, "marble solution". De las cuales, se sumaran a las imágenes del microscopio electrónico de barrido para realizar las mediciones y así conseguir una media más fiable.

En el caso de la muestra con composición 0% titanio, no se estudiará el tamaño de grano, debido a que, en las imágenes de la aleación sin titanio, se ha observado la aparición de granos muy grandes y columnares sin llegar a diferenciar con cierto criterio el tamaño del mismo. La figura 3.13 procede del microscopio óptico en donde se puede visualizar lo explicado, el grano traviesa la imagen que es aproximadamente de 1mm de longitud.

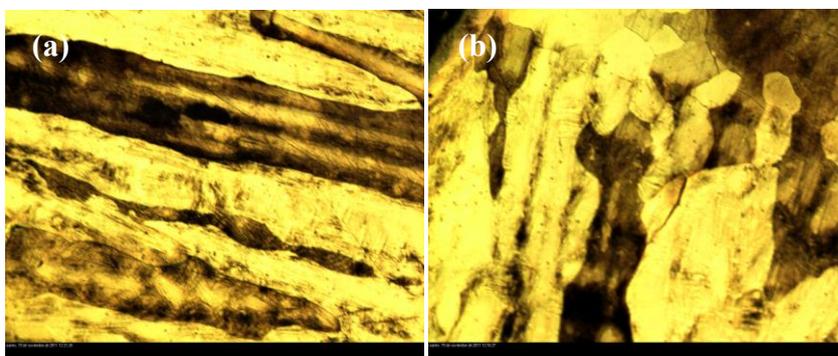


Figura 3.13: Aleación sin Ti, atacada con solución marble (a) y (b) a 50 aumentos. (b) Finalización de un grano columnar y la aparición de granos pentagonales.

Se puede predecir que la fisionomía de los granos depende de la velocidad y direccionalidad del proceso de enfriamiento. El grano columnar nace desde la base del crisol, punto más frío, con dirección perpendicular a él. En cambio, la zona más alejada del crisol sufre un enfriamiento más gradual y con una menor direccionalidad, es por ello, que se forma un grano pentagonal. Como se ha comentado los granos se consideran columnares con una longitud entorno a 1000 micras.

La caracterización del tamaño de grano de las restantes muestras se aproximará mediante las siguientes imágenes, figura 3.14, procedentes del microscopio electrónico de barrido (a) y (b) del microscopio óptico Olympus BX51X.

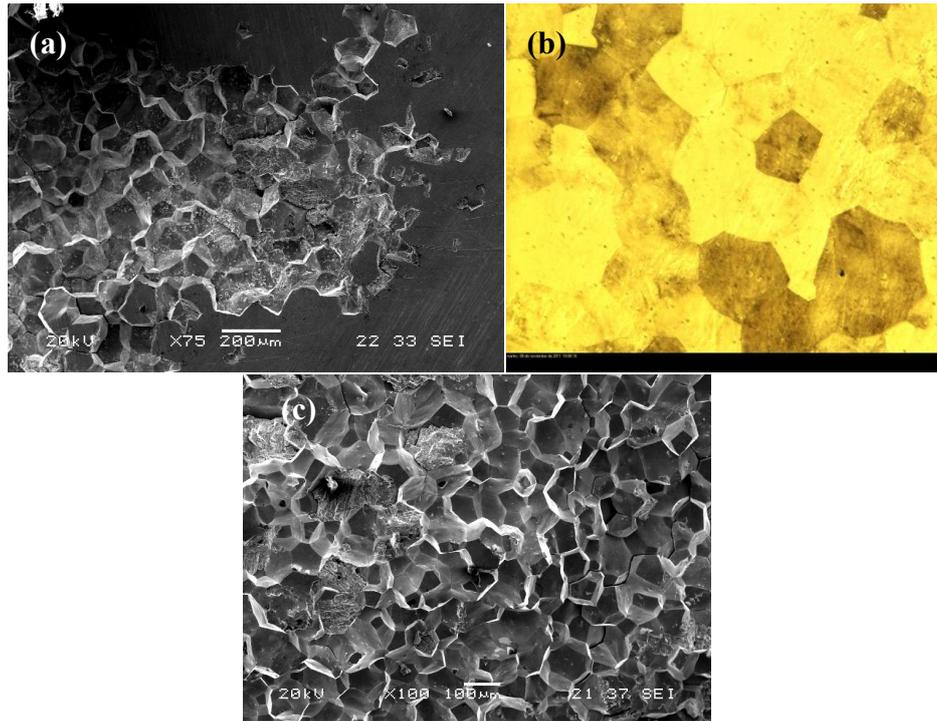


Figura 3.14: Se ilustra (a) 0,5% de Ti a 75 aumentos y (b) 1% de Ti a 100 aumentos y (c) 2% de Ti a 100 aumentos.

Una vez medido varios granos de las imágenes anteriores, se procede a exponer los resultados en la tabla 3.6.

medidas	SnTi0,5% (μm)	SnTi1% (μm)	SnTi2% (μm)
1	112	95	65
2	106	78	72
3	133	93	62
4	82	116	89
5	93	104	78
6	110	93	72
7	102	113	81
8	116	90	101
Promedio	106,75	97,75	77,5
Desviación	15,29	12,58	12,84

Tabla 3.6: Resultados del tamaño de grano con sus respectivos errores.

Se representa mediante la gráfica 3.15 los resultados de la tabla 3.6, para una mejor interpretación de los datos:

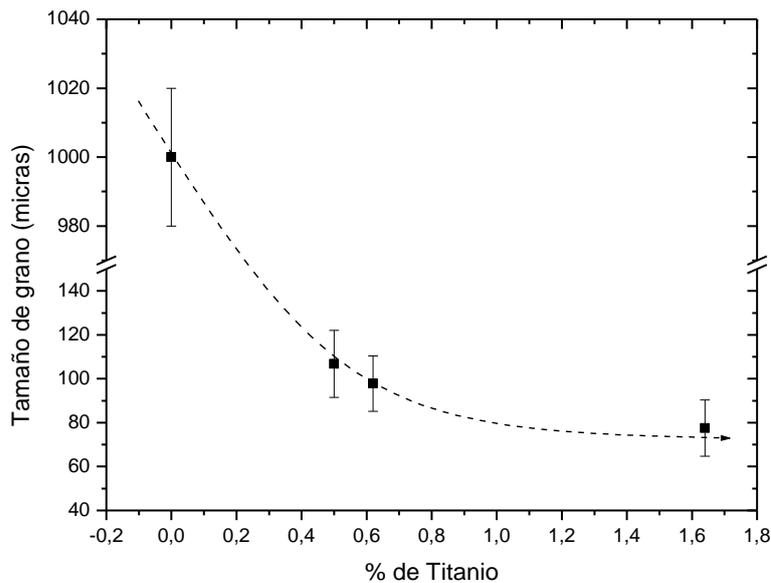


Figura 3.15: El tamaño de grano frente a la composición de titanio con sus respectivos errores.

El estudio realizado ha permitido estimar la influencia de la adición de titanio en el tamaño de grano. La muestra de composición titanio 0% ha presentado unos granos indefinidos, muy grandes y con forma columnar. Una ligera adición de titanio ha supuesto una gran disminución del tamaño de grano, en torno a 10 veces menor. Las siguientes mediciones muestran una disminución menor al aumentar la composición de titanio. Este resultado se podría aproximar a una asíntota horizontal, de donde se concluye que, el aumento progresivo de titanio no supone una misma progresión de disminución de grano, si no que, se va acercando a un tamaño de grano muy pequeño, del cual, será muy difícil reducir mediante dopaje de titanio.

- Precipitados en juntas de grano:

Mediante este estudio se va a analizar la composición de las juntas de grano, utilizando los resultados procedentes del microscopio electrónico de barrido. Se analizará la posibilidad de la existencia de precipitados de titanio para cada aleación. Quedará excluida del estudio la aleación sin porcentaje de titanio, ya que no está dopada con titanio, por lo que no habrá precipitados de este tipo.

Desde el sistema de apoyo a la investigación, hemos recibido resultados de la composición en esta área, cercana a las juntas de grano, y los resultados han sido poco aclaratorios. Debido a que la técnica no es capaz de realizar una medición en una zona tan reducida. El ancho de la juntas de grano vienen a medir entorno a una micrómetro y el quipo es capaz de proyectar un área con diámetro 1 micrómetro. El problema se encuentra en que un haz de electrones tan fino supone un haz muy intenso, que al impactar con la materia reacciona y se dispersa ligeramente. Además se debe tener en cuentas que realmente no se mide áreas si no que se asemejaría más a una esfera. Es por ello que el resultado del porcentaje de titanio es inevitablemente inferior que en la misma junta, ya que el barrido del microscopio interpreta una media de la zona atacada.

Como datos representativos aportaremos imágenes, 3.16 del microscopio electrónico de barrido donde se puede visualizar los precipitados en las juntas de grano.

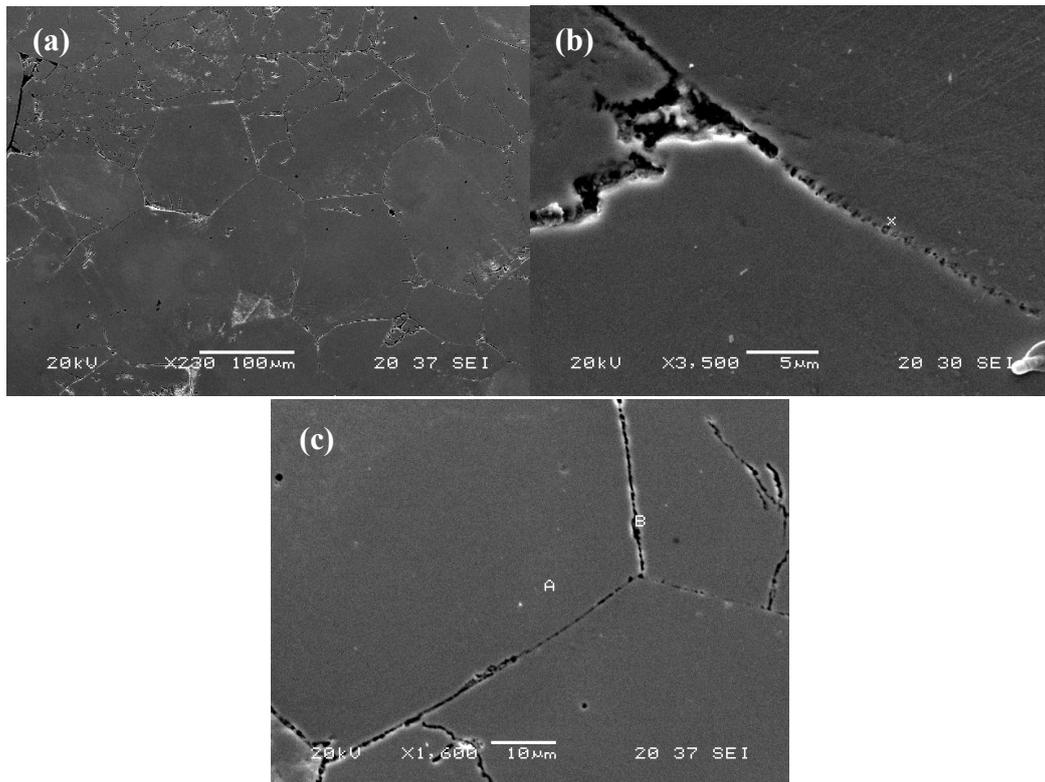


Figura 3.16: (a) 230 aumentos Ti 0,5%, (b) 3500 aumentos Ti 1% y (c) 1600 aumentos Ti 2%.

Como se ha visto en las imágenes anteriores se aprecian precipitados de titanio en las juntas de grano de todas las muestras expuestas, por lo que se puede prever que este tipo de aleaciones cuaternarias son propensas en la aparición de dichos precipitados.

3.6. Difracción de rayos X:

Para comprobar el efecto de adición de Titanio en el orden atómico, se han llevado a cabo medidas de difracción en polvo de rayos X. Los experimentos se han realizado en el equipo mencionado anteriormente en la parte de técnicas experimentales, con una longitud de onda de $\lambda = 1.28 \text{ \AA}$.

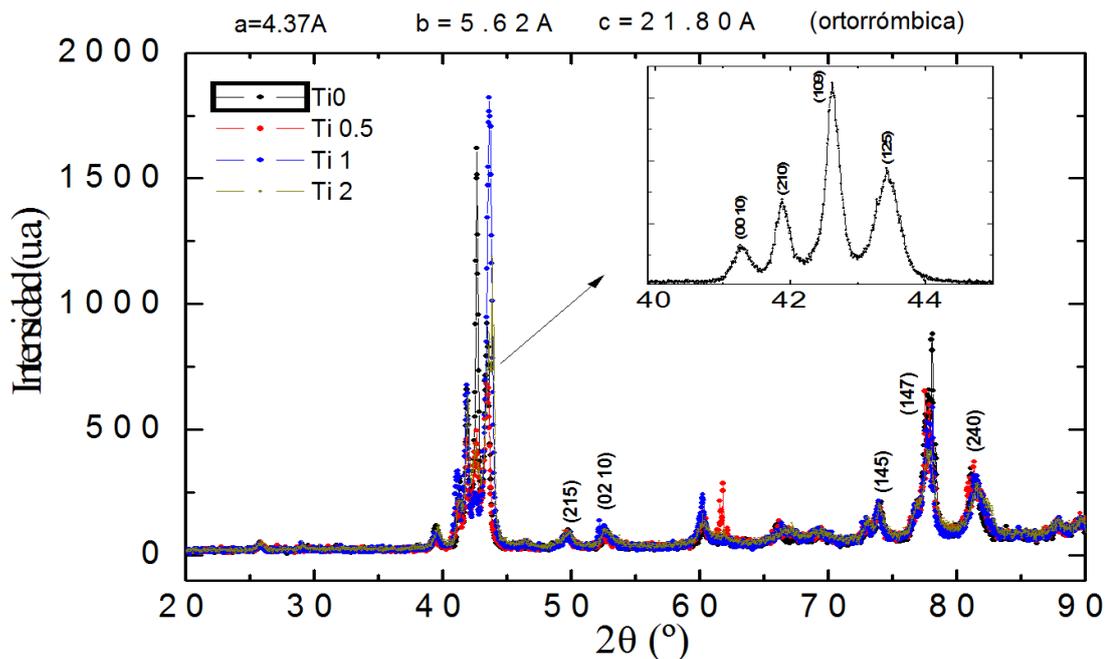


Figura 3.17: Se representan superpuestas las cuatro muestras con sus respectivas composiciones de Titanio.

La red cristalina observada en el policristal estudiado corresponde con una estructura ortorrómbica, con las siguientes parámetros de celda: $a = 4.37 \text{ \AA}$, $b = 5.62 \text{ \AA}$ y $c = 21.80 \text{ \AA}$.

Lo más significativo de estos resultados es que no se ve influencia en la estructura atómica con las diferentes composiciones de Titanio. A pesar de agregar más Titanio, la estructura permanece invariable, conservando siempre la misma estructura que la red sin Titanio.

3.7. Observación de la transformación martensítica

Una vez optimizada la microestructura de la aleación, se realizara un análisis para verificar la existencia de la transformación martensítica en las 4 aleaciones elaboradas.

La caracterización visual de la transformación martensítica en esta aleación, se ha ejecutado con el microscopio óptico de luz polarizada (OLYMPUS BX51X) e interferometría Nomarski con pletina calentamiento-enfriamiento (Linkam THMS600). Mediante este dispositivo es posible obtener imágenes de la muestra a diferentes temperaturas. En la figura 3.18 se va a representar las variantes de la transformación martensítica para cada caso:

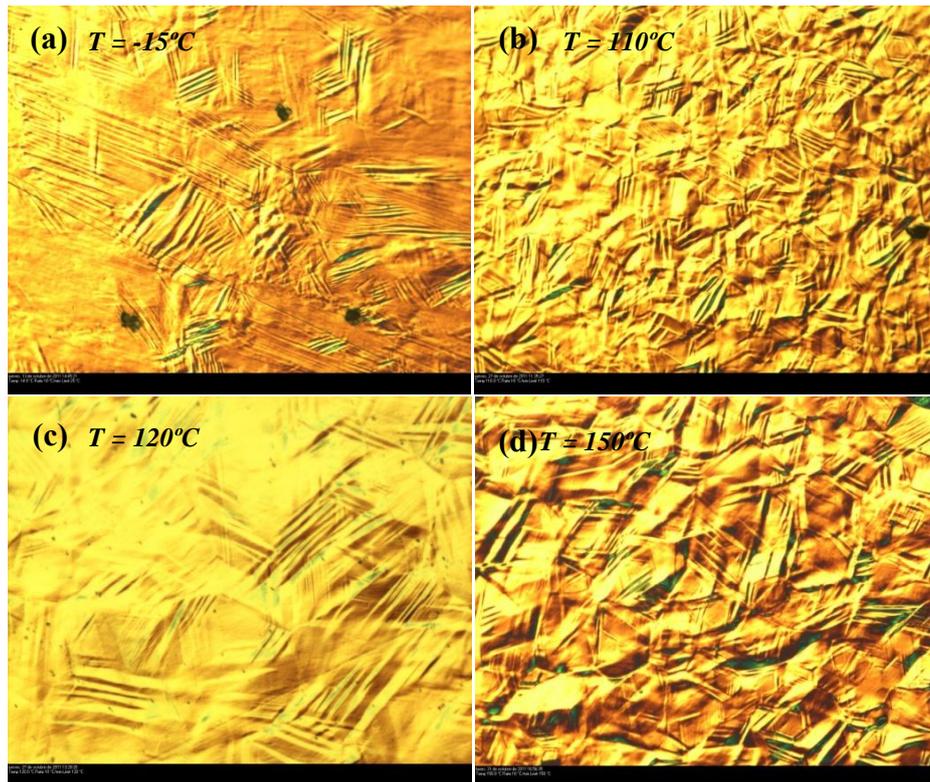


Figura 3.18: (a) Ti 0% a 100 aumentos, (b) Ti 0.5% a 100 aumentos, (c) Ti 1% a 200 aumentos y (d) Ti 2% a 100 aumentos.

En la figura 3.18 se pueden apreciar las variantes o dominios de la transformación martensítica a diferentes temperaturas. Se pueden ver regiones de variantes de martensita (zonas arrugadas), las cuales, no abarcan toda la superficie como era de esperar. Las regiones que se muestran lisas, también se encuentran en variante martensíticas. Esto se debe a que la muestra ha sido previamente pulida y como se sabe por los diagramas de calorimetría la aleación presenta a temperatura ambiente zonas con fase martensítica. Por lo tanto al pulir la muestra se pulen dichas variante existentes a temperatura ambiente.

Las imágenes muestran en todos los casos variantes de martensita esperadas, quedando excluida cualquier microestructura que pudiera existir. Como detalle, se puede ver la longitud dichas variantes, siendo las más largas las procedentes con la aleación de titanio 0% y las más pequeñas las de 2% titanio. De este modo se intuye la influencia de los límites de grano en las variantes, las cuales quedan limitadas por dichas juntas de grano.

4 RESULTADOS

Una vez caracterizada la aleación elaborada, se realizará un análisis de las propiedades térmicas, magnéticas y mecánicas de las cuatro muestras.

4.1. Introducción:

En este capítulo se ha estudiado los efectos de diferentes composiciones de titanio en las temperaturas de transformación martensítica en una aleación policristalina Ni-Mn-Sn-Ti. Como ya se ha comentado anteriormente la transformación martensítica es muy sensible a la composición. La dependencia con la composición de las distintas características que representan la aleaciones Ni-Mn-Sn-Ti no han sido estudiadas y por ello se desconoce el efecto que puede causar el dopaje con titanio en este tipo de aleaciones cuaternarias.

En el presente trabajo se ha estudiado la influencia del porcentaje de titanio en la transformación martensítica para distintas composiciones de 0, 0.5, 1 y 2% de titanio. Para empezar, se ha realizado un estudio del tamaño de grano y de la posible aparición de precipitados. Por otro lado se ha realizado un estudio de caracterización mediante un calorímetro diferencial, siguiendo con los experimentos de difracción de electrones para ver el orden atómico con diferentes composiciones de titanio. También se ha experimentado en el ámbito magnético, viendo las propiedades magnéticas en cada caso. Y por último se han realizado ensayos de dureza para cada composición de titanio. Con todo ello, se ha podido relacionar los resultados y ofrecer tendencias dependientes con el titanio, y se ha obtenido una evaluación de la aleación cuaternaria.

Todas las muestras a analizar en los sucesivos apartados han sido homogeneizadas a 1000°C durante 2 horas y templadas a 1000°C durante 1 hora en agua a 0°C De este modo no afectará el factor temperatura y se podrá ver únicamente la influencia de la composición.

4.2. Análisis calorimétrico:

4.2.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La caracterización de cada lingote se ha realizado para obtener las temperaturas de la transformación martensítica. Las muestras recién templadas se han realizado ciclos desde -80°C a 300°C a una velocidad de calentamiento-enfriamiento de 10°C/minuto. Las temperaturas de transformación martensítica, directa e inversa se han tomado las temperaturas de los picos correspondientes a dichas transformaciones (T_M^d y T_M^i), la temperaturas de martensita start y finish (M_s y M_f), austenita start y finish (A_s y A_f) y el valor de la entalpia (H), como se puede ver en la figura 4.1.

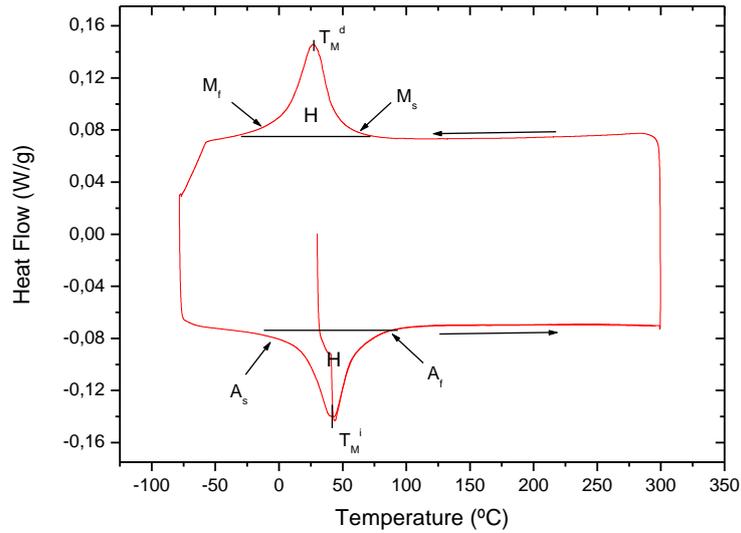


Figura 4.1: Termograma DSC con sus temperaturas características.

Una vez ensayadas todas las muestras se ha obtenido el termograma de la figura 4.2:

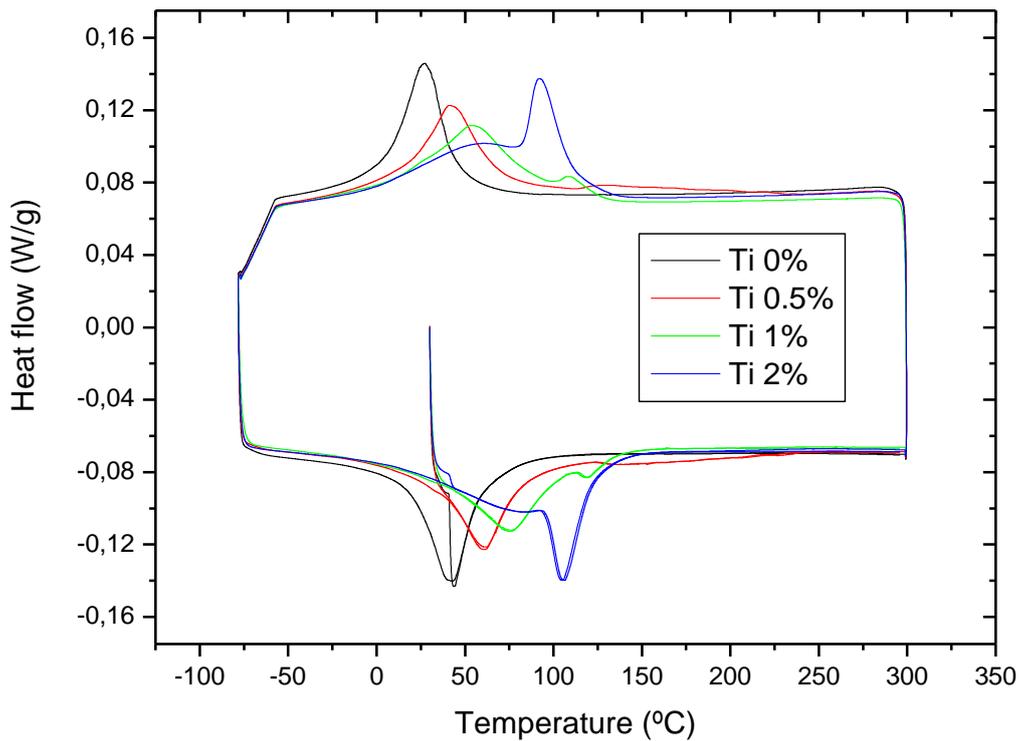


Figura 4.2: En la figura se muestra la medida de las cuatro composiciones de titanio (0%, 0.5%, 1%, 2%) cicladas desde -80°C hasta 300°C .

Como se ilustra en la figura 4.2 se pueden ver los termogramas DSC de las cuatro muestras. Se aprecia la elevación de la temperatura de la transformación martensítica con el

aumento del porcentaje de titanio. La mayor diferencia se ha encontrado para el caso de titanio 2% en donde se ha observado un doble pico el cual, se tendrá en cuenta en los siguientes resultados. También se ha observado un caso de doble pico en la muestra 1% de titanio el cual, puede atribuirse a la existencia de una segunda fase dendrítica. No se ha procedido la optimización de esta aleación por el hecho de que interesa obtener 4 muestras con los mismos tratamientos térmicos.

Ti %	T_M^i (°C)	T_M^d (°C)	M_s (°C)	M_f (°C)	A_s (°C)	A_f (°C)
0	43	27	47	4	18	63
0,5	62	41	69	14	33	86
0,62	76	53	87	16	36	103
1,62	106	91	113	1	17	124

Ti %	Histéresis (°C)	Entalpia directa (J/g) $\pm 0,5$	Entalpia inversa (J/g) $\pm 0,5$	$M_s - M_f$ (°C)	$A_f - A_s$ (°C)
0	15	13,5	13	43	45
0,5	20	11	11	55	53
0,62	23	9,5	9,5	71	67
1,62	14	13,5	14	111	109

Tabla 4.1: Temperaturas características del termograma DSC. Se han analizado, la temperatura de los picos de transformación (T_M^d y T_M^i), inicio y fin de la transformación (M_s , M_f y A_s A_f), la histéresis entre ellos, la anchura de transformación ($M_s - M_f$ y $A_s - A_f$) y la entalpia.

Cabe destacar la ausencia de la temperatura de Curie en esta tabla. En esta aleación se da la peculiaridad de que la temperatura de Curie está superpuesta con la transformación martensítica, de este modo resulta imposible interpretar el valor de Curie. Visualizando la figura se puede distinguir en el caso de la muestra de titanio 2% dos picos. Como se aprecia sólo se distingue este pico en el caso de 2% de titanio, en el caso de 1% de titanio no se puede decir que nos encontremos en una situación similar ya que como se ha comentado en apartado de optimización de las muestras, ese pico correspondería a una segunda fase. Es por todo ello que es imposible la caracterización de la temperatura de Curie para esta aleación mediante DSC, sí que se podrá obtener unos resultados más concluyente en los análisis magnéticos.

La obtención del valor del porcentaje del cociente electrón átomo (e/a), se ha partido de la composición atómica y del valor de la cantidad de electrones por átomo de cada elemento puro. En la tabla 4.2 se puede ver los valores de e/a obtenidos.

	Ni (%)	Mn (%)	Sn (%)	Ti (%)	e/a ($\pm 0,05$)
SnTi 0%	50,2	36,34	13,47	-	8,1
SnTi 0,5%	49,9	36,74	13,35	-	8,1
SnTi 1%	49,99	36,91	12,48	0,62	8,11
SnTi 2%	50,27	36,46	11,63	1,64	8,11

Tabla 4.2: Valores de e/a para cada muestra.

Se debe señalar que, para el caso de titanio 0,5% se obtenido el cociente e/a sin tener en cuenta el porcentaje de titanio. El motivo estriba en la imposibilidad de estimar una composición menor del 0,5% mediante la técnica utilizada, es por todo esto, que decidimos tomar la composición observada. Cabe destacar que esta aleación el valor e/a teóricamente debe ser siempre el mismo con valor 8,11 debido a que el titanio y el estaño tienen los mismos electrones.

Se va a representar cada columna de la tabla 4.1, con el fin de encontrar una tendencia o evolución en función del porcentaje de Titanio y el porcentaje del cociente entre electrón átomo.

La temperatura de transformación inversa tiene la siguiente forma:

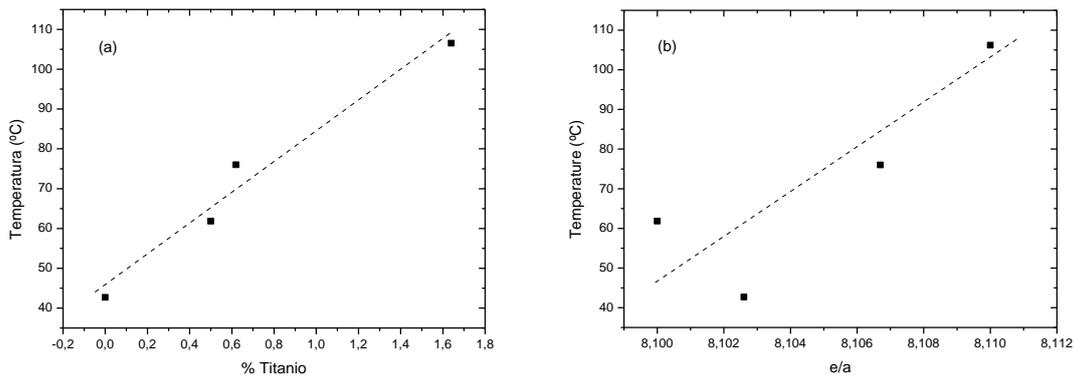


Figura 4.3: Evolución del pico de la transformación martensítica inversa (T_M^i), en función de la composición de titanio (a) y de e/a (b).

Por lo consiguiente para estas mediciones la temperatura de transformación martensítica inversa aumenta al aumentar la composición de titanio. Para el caso de e/a, como el valor nominal de ti 0,5% no se puede tomar como bueno, se podría decir que es posible la apreciación de una tendencia al aumentar el cociente e/a aumenta la temperatura del pico de asutenita (T_M^i). Resultado que concuerda con la fase dendrítica, vista anteriormente, que tenía una valor de e/a más elevado como su pico de transformación.

La temperatura de transformación directa tiene la siguiente forma:

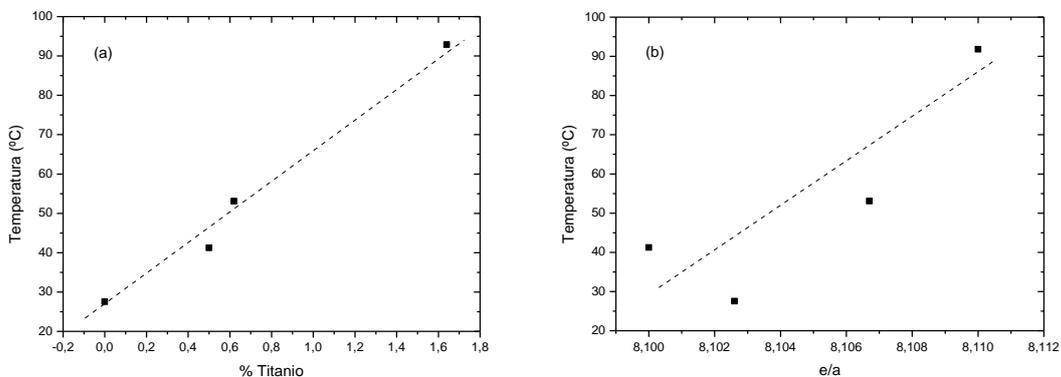


Figura 4.4: Evolución del pico de la transformación martensítica directa (T_M^d), en función de la composición de titanio(a) y de e/a (b).

Al aumentar la composición de titanio o aumentar el valor de e/a aumenta la temperatura del pico de la transformación martensítica. Esta propiedad es útil para poder ajustar las propiedades de esta aleación a un caso práctico, ya que es posible mover la transformación martensítica hacia temperaturas mayores con la adición de titanio.

Análisis del inicio y fin de la transformación martensítica directa e inversa mediante martensita start (M_s), martensita finish (M_f), austenita start (A_s) y austenita finish (A_f):

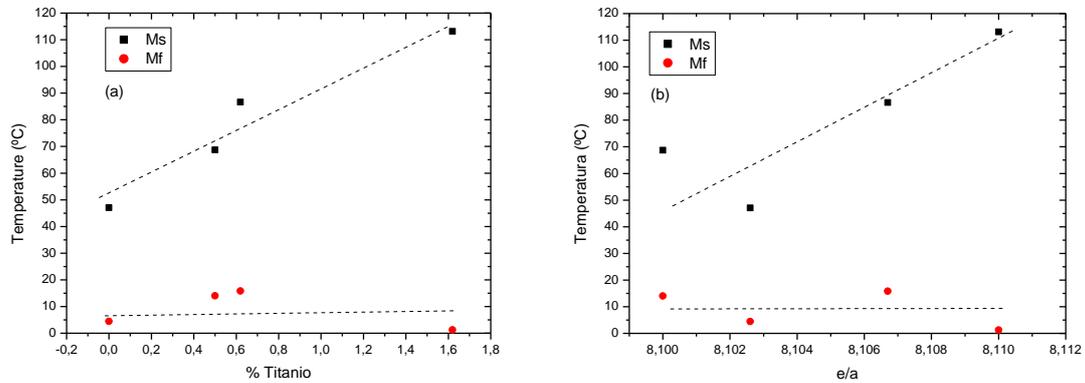


Figura 4.5: Inicio de creaciones de variantes de martensita (M_s) y la finalización de la creación de variantes de martensita (M_f), frente a la composición de titanio (a) y e/a (b).

En el caso de M_s se aprecia una tendencia ascendente al aumentar el porcentaje de titanio, no ocurre lo mismo para M_f , que se desvía en el caso de 2% de titanio, por su doble pico. Por lo que se observa que M_f varía muy poco al aumentar el porcentaje de titanio. Misma situación para el caso de e/a.

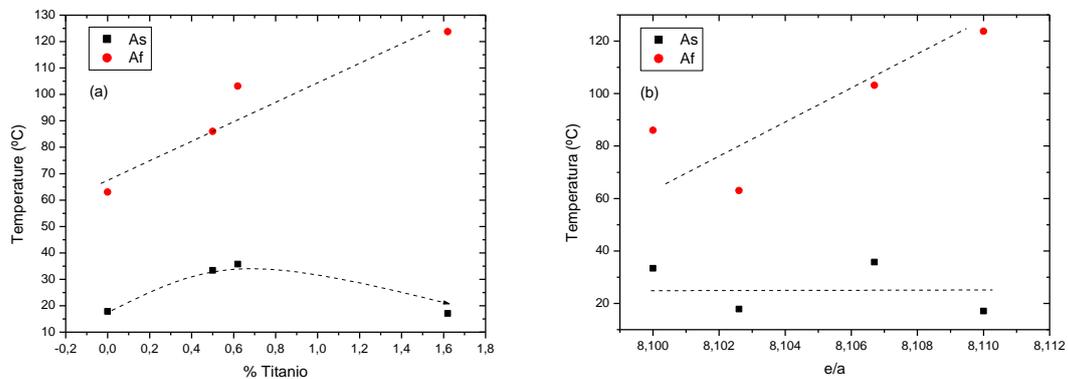


Figura 4.6: Inicio de creaciones de variantes de austenita (A_s) y la finalización de la creación de variantes de austenita (A_f), frente a la composición de titanio(a) y e/a (b).

Situación similar a la de martensita start. Se observa una evolución ascendente en A_s al aumentar el porcentaje de titanio y e/a, y se desvía la evolución ascendente de A_f para el caso de 2% de titanio, por el motivo antes mencionado.

La histéresis entre los dos pico transformación directa e inversa se presenta esta en:

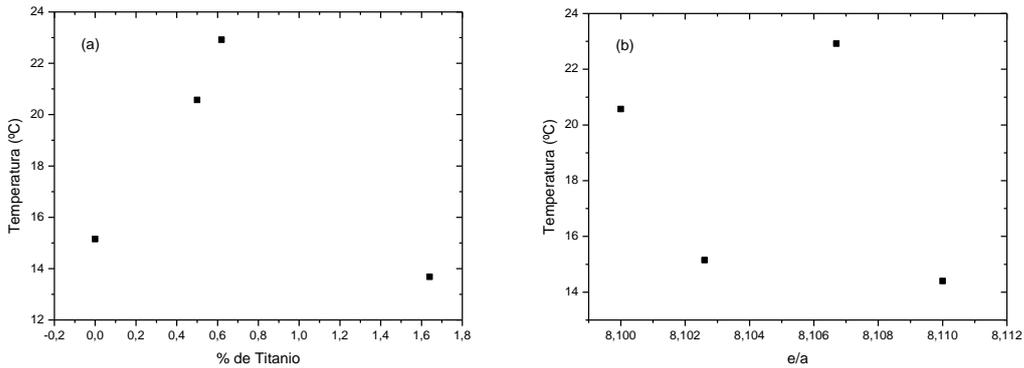


Figura 4.7: Evolución entre la histéresis térmica entre la transformación martensítica y la transformación martensítica inversa., en función de la composición de titanio (a) y de e/a (b).

Para el caso de la histéresis entre las dos transformaciones (inversa y directa) no representa ninguna evolución frente a la composición de Titanio y ocurre lo mismo frente a e/a. Estos resultados se ven afectados por la forma de doble pico en la muestra de titanio 2%, donde su valor debería ser más alto.

Para el caso de la entalpía:

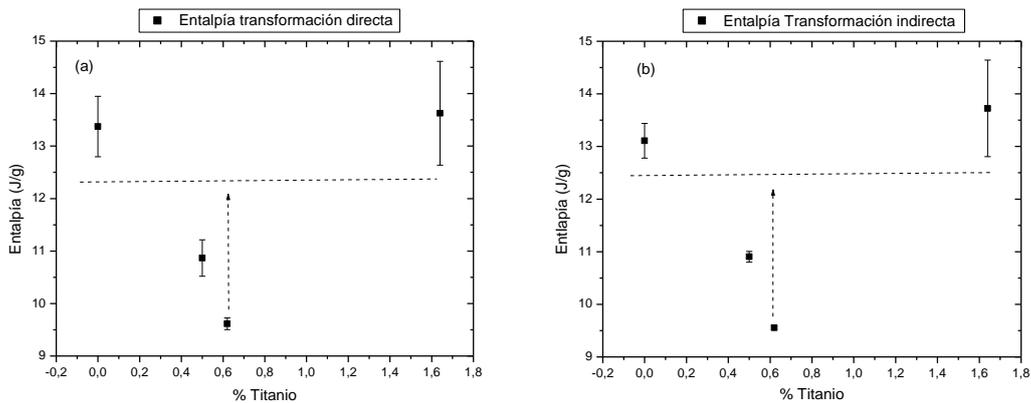


Figura 4.8: Evolución de la entalpía en la transformación martensítica directa (a) e indirecta (b), frente al porcentaje de titanio.

Se puede interpretar que no posee ninguna evolución la entalpía frente a la composición de titanio. Sin embargo en el caso de Titanio 0,62%, como indicaba el termograma del DSC, existía una segunda fase. Con este dato, se podría dar una posible explicación en el valor tan bajo de la entalpía en la transformación, debido a, que esa segunda fase también tiene su propia entalpía, restandole entalpía a la transformación martensítica. Por otro lado, en la muestra 2% de titanio se aprecia el valor más alto y el que más error tiene, debido al doble pico que se apreciaba. Por lo tanto, se estima constante o incluso ligeramente creciente el valor de la entalpía al aumentar el porcentaje de titanio. Ocurre lo mismo frente a e/a, como se observa en la figura 4.9.

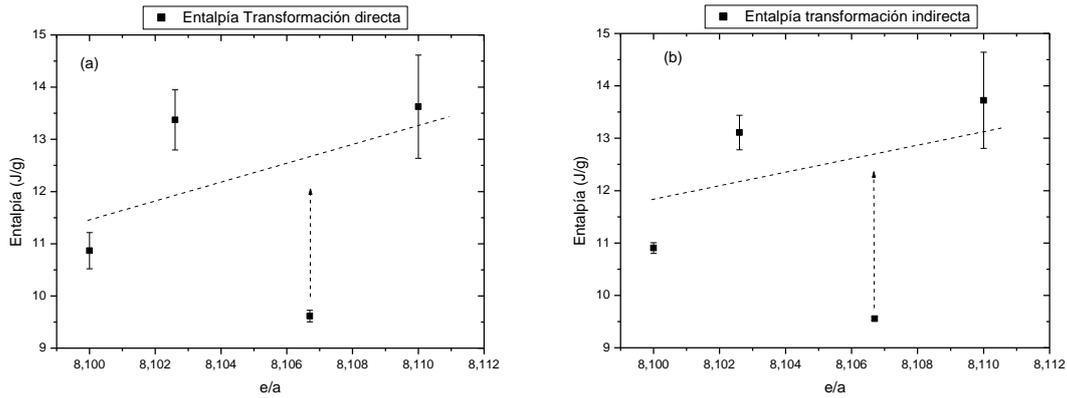


Figura 4.9: Evolución de la entalpía en la transformación martensítica directa (a) e indirecta (b), frente a e/a..

La anchura del pico en la transformación martensítica directa:

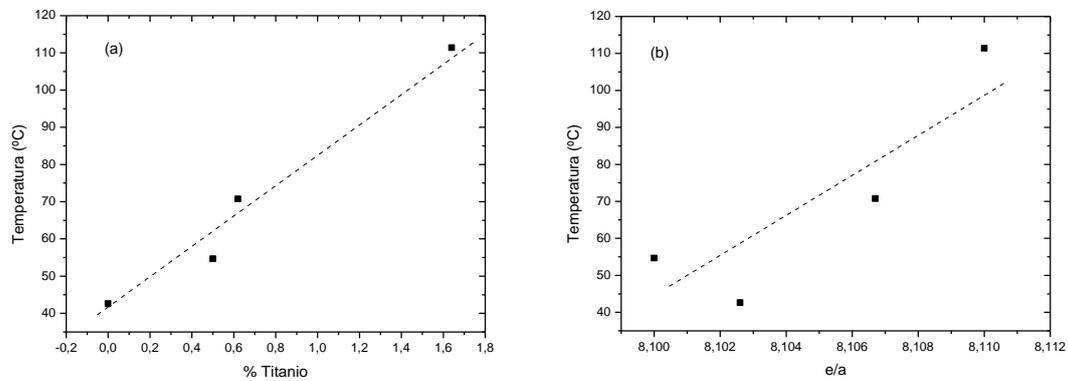


Figura 4.10: Evolución de $M_s - M_f$ de la transformación martensítica, frente a la composición de titanio (a) y de e/a (b).

Se puede concluir que para estas composiciones, al dopar la muestra con titanio la anchura del pico de la transformación se vuelve más grande, en cuanto se aumenta el porcentaje de titanio el pico se ensancha.

Como se puede ver ocurre lo mismo para la anchura de pico de la transformación martensítica indirecta, figura 4.11.

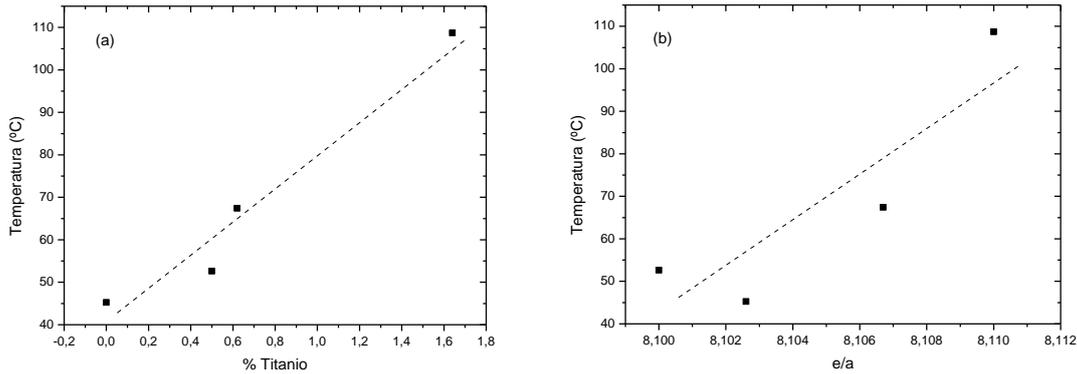


Figura 4.11: Evolución de $A_f - A_s$ de la transformación martensítica, frente a la composición de titanio (a) y de e/a (b).

El estudio presente a posibilitado la caracterización térmica de la aleación cuaternaria mediante un estudio calorimétrico diferencial de barrido. En donde se ha visto la propiedad creciente en la temperatura del pico (T_M^d y T_M^j). Resultados como M_s y A_s se aprecia un aumento de la temperatura al aumentar la concentración de titanio. La histéresis no se observa ninguna evolución, debido a al doble pico en la muestra de 2% de titanio. En caso de la entalpía se observa un tendencia constante o ligermente ascendente para el caso de e/a. En los resultados $M_s - M_f$ y $A_f - A_s$ se ve una evolución ascendente al aumentar el porcentaje de titanio y el valor de e/a.

4.2.2. Medidas magnéticas: Magnetómetro SQUID:

Se ha analizado las propiedades magnéticas de las muestras, con el fin de detectar posibles diferencias en la respuesta magnética. De forma comparativa se presentan las cuatro muestras con diferente composición de titanio, en donde se podrá evaluar la imanación de saturación y los valores de la temperatura de Curie.

Se adjunta dos gráfica de la muestra de titanio 0%, para poder ver la extrapolación que se ha llevado a cabo para hallar los valores de la imanación de saturación, y las temperaturas de curie en martensita y austenita. Para hallar el valor de imanación de saturación se ha partido de la gráfica de campo magnético alto de 60KOe o 6 Teslas, en donde se extrapolado al eje ordenada, figura 4.12. En el caso de la temperatura de curie martensita y austenita, se ha extrapolado al eje abscisa las dos pendientes de imanación.

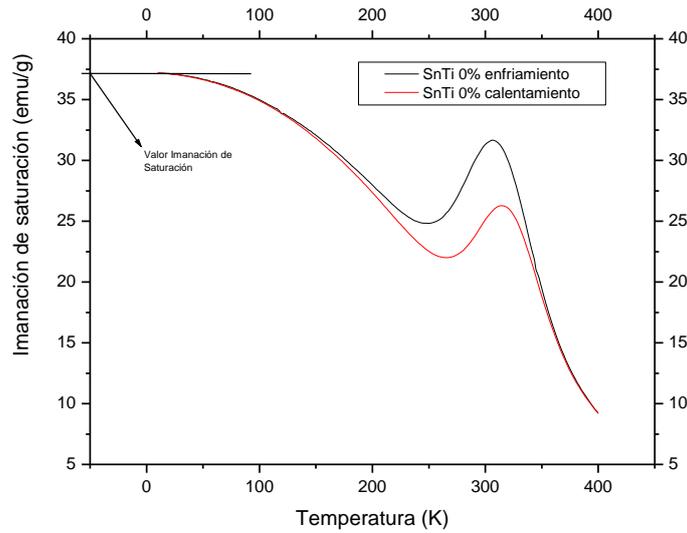


Figura 4.12: Valores de imanación de saturación de la muestra Ti 0% frente a la temperatura en un campo constante alto de 60KOe o 6 Teslas, en donde se puede ver la extrapolación al eje ordenada.

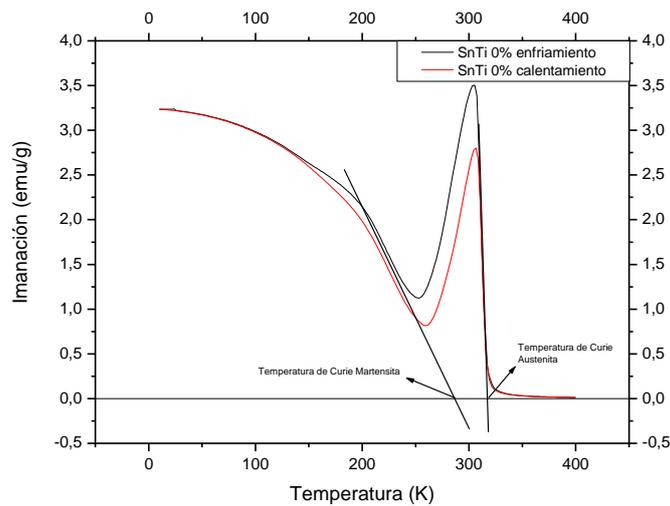


Figura 4.13: Valores de las temperaturas de Curie frente a en un campo constante bajo de 100Oe o 6 Teslas en la muestra de titanio 0%, en donde se puede ver la extrapolación al eje abscisa.

De forma conjunta se presentan las gráficas de los datos obtenidos del magnetómetro SQUID. El eje de ordenada viene con la unidad de emu/g que viene a ser lo mismo que Am^2/g , mientras que la abscisa la temperatura está en Kelvin. La gráfica superior la muestra ha sido sometida a un campo magnético con la magnitud de 100 Oersted o 0,01 Teslas, figura 4.13. Con este campo magnético se podrá analizar los valores de la temperatura de Curie, tanto en fase austenítica como en fase martensítica. En la gráfica inferior, figura 4.12, esta vez bajo un campo magnético de 60.000 Oersted o 6 Teslas, se obtendrán los valores de la máxima imanación del material.

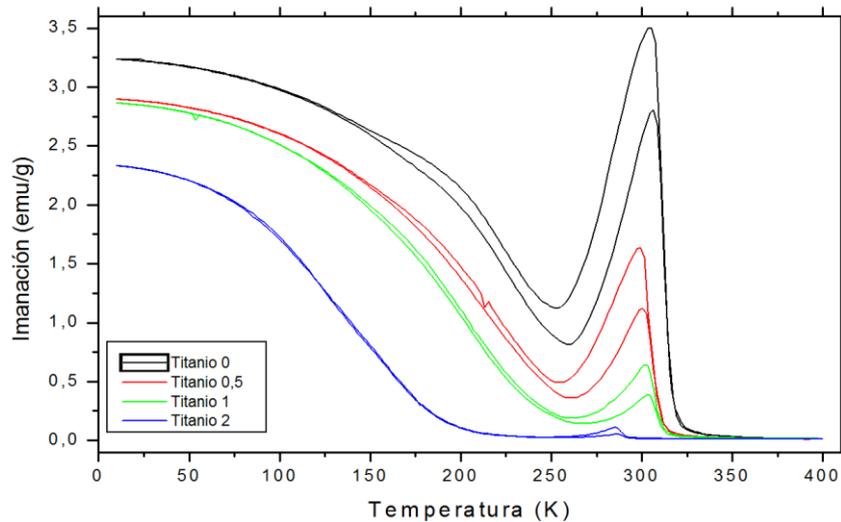


Figura 4.14: Valores de imanación de las muestras frente a la temperatura en un campo constante bajo de 100 Oe o 0.01 Teslas.

Se observa en la figura 4.14 que la imanación de saturación disminuye y para el caso de la temperatura de Curie también disminuye al aumentar el porcentaje de titanio. La transformación martensítica se ve afectada magnéticamente al aumentar el porcentaje de titanio.

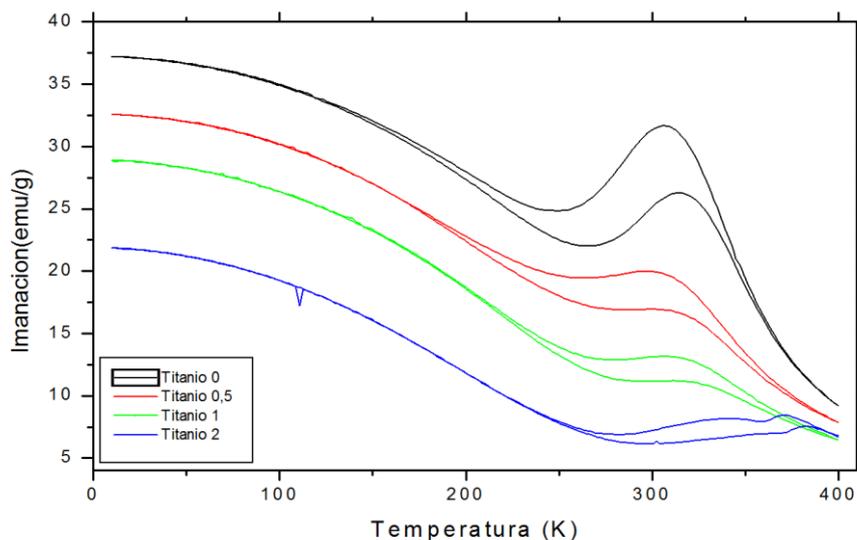


Figura 4.15: Se representan los valores de imanación de las muestras frente a la temperatura en un campo constante de 60 KOe o 6 Teslas.

En la figura de 4.15 Se puede ver los valores de imanación. Se observa una disminución en el valor de la imanación de saturación al aumentar el porcentaje de titanio. Se observa una diferencia considerable en el valor de la imanación de saturación entre la muestra sin Ti y la muestra con 2% de Ti con valores 37,2 emu/g y 21,8 emu/g respectivamente.

Se recogen los datos más representativos en la tabla 4.3 mediante la metodología explicada en las gráficas 4.12 y 4.13.

	<i>real</i>	<i>Ima. Sat.(emu/g)</i>	<i>T. Curie. Mart.(K)</i>	<i>T. Curie. Aust. (K)</i>
SnTi 0	0	37,2	290	317
SnTi 0,5	0,5	32,566	265	310
SnTi 0.62	0,62	28,899	250	311
SnTi 1.64	1,64	21,852	194	294

Tabla 4.3: Valores de imanación de saturación y temperatura de curie martensita y austenita.

Continuaremos con a la presentación de la tabla 4.3 en varias gráficas para observar posibles tendencias frente al titanio.

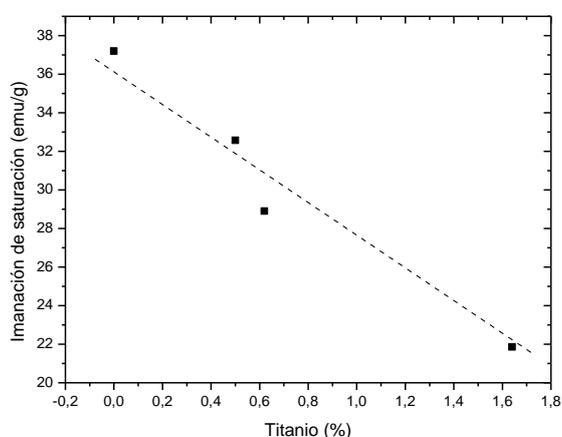


Figura 4.16: Evolución de la imanación de saturación en función del porcentaje de Titanio.

Se puede observar que la imanación de saturación disminuye al aumentar la composición de Titanio.

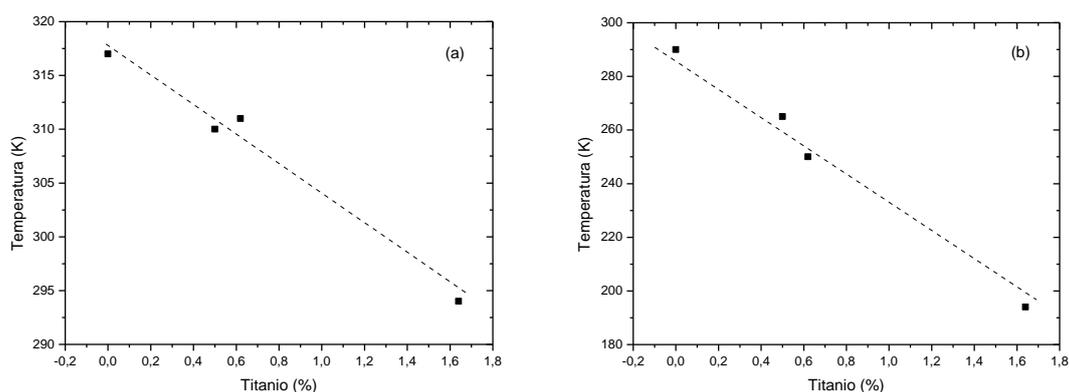


Figura 4.17: Valores de la temperatura de Curie austenítica (a) y Curie martensítica (b) en función de la composición de Titanio.

Se puede aproximar a una recta con una tendencia descendente en los valores de la temperatura de Curie en fase austenita y fase martensita frente al aumento de la composición de Titanio.

En este estudio sobre las propiedades magnéticas del material en función de la composición de Titanio se ha visto que influencia negativa para el caso de la imantación de saturación, ya que este resultado iba disminuyendo con la adición de Titanio, situación en la que es desfavorable debido a que la muestra perdía capacidades magnéticas, quedando el campo de utilización en el ámbito magnético más reducido.

En caso de la temperatura de Curie sufría un desplazamiento en el eje de temperaturas para los dos casos, martensita y austenita. Se ha concluido que la temperatura en la que ocurría esa transición magnética disminuía al aumentar la composición de Titanio. Información muy práctica ya que se pudo controlar con el dopaje de Titanio las propiedades magnéticas del material, siendo así mucho más versátil para el ámbito industrial. De todas formas hay que resaltar que el valor de saturación del material es lo más representativo, debido a que una disminución de este dato implica una pérdida de capacidad magnética. La figura 4.14 deja en evidencia para el caso de titanio 2% (color azul) la baja variabilidad de imantación en la transformación martensítica, factor negativo que inutiliza la transformación martensítica magnéticamente.

4.3. Técnicas de análisis mecánico

Una de las mejoras esperadas en las aleaciones cuaternarias, con titanio como cuarto elemento, es la resistencia mecánica. Es por ello que se realizaron medidas de compresión y resistencia superficial para cada muestra con sus respectivos porcentajes de titanio.

4.3.1. Máquina de ensayos a compresión:

Se sometieron las cuatro muestras disponibles, a sucesivos ensayos de compresión, con la finalidad de hallar el límite elástico de cada aleación. Para realizar dicho ensayo, se requiere de una preparación previa de la muestra. Consiste en crear un cuerpo, semejante a un cubo, moldeando la misma aleación, con la exigencia de poseer dos caras completamente paralelas entre sí. De esta forma se asegura un apoyo firme en la base de la máquina de ensayos. La preparación se realiza con una base redonda de cristal y unas galgas. La muestra se encaja entre las galgas y se continúa eliminando el material saliente de las galgas mediante un lijado manual. El proceso de moldeamiento de la muestra para realizar los ensayos de compresión es un proceso laborioso de aproximadamente 2 semanas.

No se pudo obtener resultados cuantificables debido a la incompatibilidad de la máquina con muestras tan pequeñas. La base superior de la máquina oscilaba o se inclinaba respecto a la base inferior, creando fuerzas de cizalla en el lingote formado una rotura prematura. A pesar de no conseguir unos ensayos concluyentes se pudo apreciar que el aumento del porcentaje de titanio en la aleación supuso un aumento en la resistencia a compresión.

4.3.2. Máquina de ensayos de micro roturas:

En este apartado se realiza un estudio sobre la dureza de las aleaciones. El hecho de dopar la aleación ternaria con un cuarto elemento tiene como intención mejorar las propiedades mecánicas, es por ello que, con este ensayo se observará si cumple dicha intencionalidad respecto a la resistencia superficial.

Se realizaron varias medidas en cada composición de titanio, de las cuales, se hallará el promedio y el error o desviación. Para cada muestra se realizan 8 medidas y se despreciará el valor más dispersado. De los 7 resultados restantes se calculará el promedio y su respectiva desviación, obteniendo la siguiente tabla, con unidad para la dureza el vicker.

Medida	SnTi 0	SnTi 0,5	SnTi 1	SnTi 2
1	354	337	349	334
2	354	333	350	347
3	344	344	342	343
4	350	361	362	354
5	348	351	345	358
6	360	347	357	326
7	357	342	343	339
Promedio	352,4	345,0	349,7	343,0
Desviación	5,5	9,3	7,4	11,2

Tabla 4.4: Valores de la dureza en vickers.

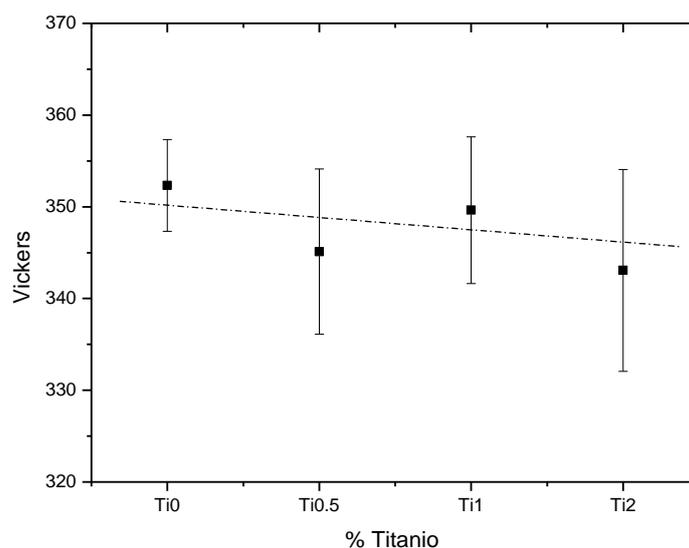


Figura 4.18: Valores de la dureza para cada composición de titanio.

La gráfica 4.18 muestra los resultados de la tabla 4.4, y por lo que se puede observar dentro de los límites de errores, la dureza parece ser que se mantiene constante o ligeramente descendente con el aumento porcentual de titanio.

A diferencia de los ensayos a compresión, en donde si se intuía una elevación de la resistencia mecánica, en este otro ensayo de dureza superficial, no se observa ninguna mejora. Acorde con los resultados obtenidos, se podría decir que, el dopaje con titanio solo mejora las propiedades mecánicas a compresión.

4.4. Conclusión:

La presente investigación se ha centrado en la mejora de las propiedades mecánicas en las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma que presentaban un interés funcional muy alto por su elevada versatilidad, pero que en su contra, poseen una gran fragilidad. Como solución se ha planteado dopar la aleación con titanio $Ni_{50} Mn_{37} Sn_{13-x} Ti_x$ ($x=0, 0.5, 1$ y 2) y ver sus resultados:

- 1- Este tipo de aleaciones no están comercializadas por lo que se han elaborado cuatro aleaciones con diferentes porcentajes de Titanio. Se ha partido de elementos puros y posteriormente se ha fundido en un horno de arco.
- 2- Se ha llevado a cabo una completa caracterización microestructural.
 - Se ha observado una estructura dendrítica y se ha procedido a su optimización microestructural.
 - Se ha realizado un estudio del tamaño de grano para cada porcentaje de titanio y se ha concluido de que al aumentar la concentración de titanio disminuía considerablemente el tamaño de grano. También se ha observado precipitados de titanio en las juntas de grano.
 - Se ha realizado un estudio sobre la estructura atómica mediante rayos X y se ha observado de que la adición de titanio no suponía ninguna variación en la estructura atómica.
- 3- Efecto del titanio en las características de la transformación.
 - Se ha visto aumentada la temperatura del pico de transformación al aumentar el porcentaje de titanio.
 - Se ha observado el aumento de la temperatura de M_s y A_s al aumentar el porcentaje de titanio.
 - Se ha observado que la entalpía de transformación aumentaba ligeramente al aumentar el porcentaje de titanio.
 - La anchura del pico de transformación ($M_s - M_f$ y $A_f - A_s$) aumentaba al aumentar el porcentaje de titanio.
- 4- Influencia en las propiedades magnéticas:
 - La imanación de saturación se ha visto disminuida al aumentar el porcentaje de titanio
 - La temperatura de curie austenítica y martensítica se ha observado una disminución al aumentar el porcentaje de titanio.
- 5- Propiedades mecánicas
 - Se ha observado que la microdureza disminuía ligeramente al aumentar el porcentaje de titanio.

5. Bibliografía:

- [1] A. Olander, *Z. Kristall.* 83 (1932) 145.
- [2] W.J. Buehler, F. E. Wang, *Ocean. Eng.* (1967) 105.
- [3] G Kurdjumov, *V. J. of Metal.*449 (1959) 7.
- [4] L. C. Chang, T. A. Read, *Trans. AIME* 191 (1951) 47
- [5] C. M. Wayman, *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, ed. T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stöckel, C. M. Wayman, Butterworth-Heinemann Ltd. 1990.
- [6] W. J. Bhueler, F.E. Wang, *Ocean. Eng.* (1967) 105
- [7] Z. Nishiyama, *Martensitic Transformations*, Ed. M. Fine, M. Meshi y C. Wayman, Academic Press, 1978.
- [8] K. Otsuka, C.M.Wayman, *Shape Memory Materials*, Ed. K. Otsuka y C. M. Wayman, Cambridge University Press 1999.
- [9] J. W. Christian, *the theory of transformations in metals and alloys*, 2nd ed. (Pergamon Press, Oxford, 1975)
- [10] C. M. Wayman, *Introduction to crystallography of martensitic transformations*. New York: MacMillan 1964.
- [11] M. Cohen, *Proceedings of the international conference on martensitic transformations ICOMAT 1979*; Massachusetts Institute of Technology (1979) 1.
- [12] M. Ahlers, *Progress in Materials Science* 30 (1986) 135.
- [13] C. M. Wayman, *Physical Metallurgy*, Ed. R. W. Cahn, P. Haasen, Elsevier Science publisher BV 1983.
- [14] C. M. wayman, en *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, ed. T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stöckel, C. M: Wayman, Butterwoeth-Heinemann Ltd 1990.
- [15] K. Bhattacharya, *Microstructure of Martensite*, Ed. A. P. Sutton, R. E. Rudd, Oxford University Press 2003.
- [16] A. L. Roytburd., *Mater. Scie. Eng. A* 127 (1990) 229.
- [17] A. L. Roytburd, *J. Phys. IV France* C8 (1995) C8.
- [18] A.L. Roytburd *J. Phys. IV France* 6 (2006) C1-11-C1-25.
- [19] J.R. Patel, M. Cohen, *Acta Metall.* 1 (1953) 531.
- [20] X. Zhou, W. Li, H. P. Kunkel, G. Willians, *J. Phys.: Condens. Matter.* 16 (2004) L39.
- [21] J. Marcos, L. Mañosa, A. Planes, F. Casanova, X. Batlle, A. Labarta, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 094401.

- [22] M. Pasquale, C.P. Sasso, L.H. Lewis, L. Giudici, T. Lograsso, D. Schlagel, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 94435.
- [23] K. Ullakko, J.H. Huang, C. Kantner, R.C. O'Handley, V.V. Kokorin, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 1966.
- [24] M. Wuttig, J. Li, C. Craciunescu, *Scripta Mater.* 44 (2001) 2393.
- [25] K. Oikawa, L. Wulff, T. Iijama, F. Gejima, T. Ohmori, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma, K. Ishida, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3290.
- [26] K. Oikawa, T. Ota, T. Ohmori, Y. Tanaka, H. Morito, A. Fujita, R. Kainuma, K. Fukamichi, K. Ishida, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 5201.
- [27] R. D. James, M. Wuttig, *Philos. Mag. A* 77 (1998) 1273.
- [28] T. Sakamoto, T. Fakuda, T. Kakeshita, T. Takuchi, K. Kishio, *Sci. Tech. Adv. Mater.* 5 (2004) 35.
- [29] K. Tsuchiya, H. Nakamura, M. Umemoto, H. Ohtsuka, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* 25 (2000) 517.
- [30] Z. H. Liu, M. Zhang, W. Q. Wang, W. H. Wang; J. L. Chen, G. H. Wu, F. B. Meng, H. Y. Liu, B. D. Liu, J. P. Qu, Y. X. Li, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 5006.
- [31] V. V. Khovailo, T. Abe, V. V. Koledov, M. Matsumoto, H. Nakamura, R. Note, M. Otsuka, V. G. Shavrov, T. Takagi, *Mater. Trans.* 44 (2003) 2509.
- [32] X. Lu, X. Q. Chen, L. X. Qiu, Z. X. Qin, *J. Phys. IV France* 112 (2003) 917.
- [33] O. Söderberg, K. Koho, T. Sammi, X. W. Liu, A. Sozinov, N. Lanska, V. K. Lindroos, *Mat.Sci. Eng. A* 378 (2004) 389.
- [34] I. Glavatsky, N. Glavatska, O. Söderberg, S. P. Hannula, J. U. Hoffmann, *Scripta Mater.* 54 (2006) 1891.
- [35] K. Ullakko, *J. Mater. Eng. Performance* 5 (1996) 405.
- [36] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, A. Planes, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 174413.
- [37] Krenke, T., Duman, E., Acet, M., Wassermann, E. F., Moya, X., Mañosa, L., & Planes, A. (2005). *Nature materials*, 4(6), 450-4. doi:10.1038/nmat1395
- [38] Sutou, Y., Imano, Y., Koeda, N., Omori, T., Kainuma, R., Ishida, K., & Oikawa, K. (2004). Magnetic and martensitic transformations of NiMnX(X=In, Sn, Sb) *Applied Physics Letters*, 85(19), 4358-4360.
- [39] R.C. O'Handley, *J. Appl. Phys.* Vol.83 (1998), p.3263.
- [40] R.D. James, M. Wuttig, *Philos Magazine A* Vol 77 (1998), p.1273.
- [41] R.C. O'Handley, S.J. Murray, M. Marioni, H. Nembach, S.M. Allen, *J. Appl. Phys.* Vol.87 (2000), p.4712.

[42] Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa, Appl.Phys.lett. Vol85 (2004) 19

[43] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, A. Planes, Phys. Rev. B 72 (2005) 14412.

[44] T. Krenke, M. Acet, E. Duman , X. Moya, L. Manosa, A. Planes, J.Appl.Phys. Vol 102 (2007) 33903.