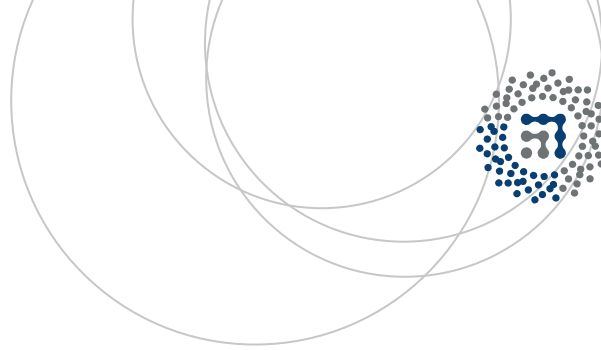


eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología



Trabajo Fin de Grado
Grado en Física

TRANSFORMACION MARTENSITICA EN ALEACIONES METAMAGNETICAS CON MEMORIA DE FORMA

Autor:

Egoitz Martinez Abasolo

Directores:

Patricia Lázpita

Volodymyr A. Chernenko

Resumen

Las aleaciones con memoria de forma, SMA, son materiales que presentan unas propiedades muy interesantes, como son el efecto de memoria de forma y la superelasticidad. El mecanismo responsable de estas propiedades es la transformación martensítica termo-elástica. Esta transformación, es una transformación sólido-sólido reversible de primer orden, la cual se da entre una fase de alta simetría y otra de menor simetría. La fase de mayor simetría se llama "fase austenita" y la de menor simetría "fase martensita".

Las aleaciones metamagnéticas con memoria de forma, MSMA, son aleaciones que añadan, las propiedades que confiere la transformación martensítica y las propiedades magnéticas. La característica principal de estas aleaciones es que la fase martensita tiene un carácter magnético más débil que el de la fase austenita, y ello propicia que estas presenten efectos magnetocalóricos, efectos magnetocalóricos inversos y magnetorresistencia.

En este Trabajo de Fin de Grado se han elaborado una serie de seis MSMA's basadas en Mn-Ni-Sn, de composición: $Mn_{49}Ni_{42-x}Sn_9Fe_x$ ($x=0,2,3,4,5,6$ en % atómico) en las que se ha sustituido Fe por Ni. Los objetivos fundamentales de este trabajo han sido, la caracterización de la transformación estructural, el estudio de la influencia del campo magnético tanto en la transformación estructural como magnética y por último el estudio de la influencia de la composición en la transformación martensítica y magnética.

Para llevar a cabo esta labor se han usado varias técnicas experimentales como son la calorimetría diferencial de barrido, DSC, la magnetometría de muestra vibrante, VSM, EDX para determinar la composición y Rayos-X para determinar la estructura cristalográfica.

A tenor de los resultados obtenidos durante el trabajo, se concluye que, la composición juega un papel fundamental en las propiedades de estas aleaciones, pudiéndose distinguir dos grupos, las aleaciones con 4 % o menos de Fe y con más de 4 % de Fe. La aplicación de campo magnético desplaza la transformación hacia temperaturas bajas, determinando sus diagramas de fase. Debido al estado de no equilibrio de los mismos no se puede determinar la variación de la entropía en función del campo magnético. Por último, la aparición del fenómeno de "kinetic arrest" y la fase- γ son determinantes en el comportamiento de este tipo de aleaciones.

Summary

The Shape Memory Alloys, SMA, have interesting properties such as the shape memory effect and superelasticity. The Thermo-Elastic Martensitic Transformation is the mechanism that makes these properties possible. This, is a 1st order reversible solid-solid transformation, that happens between a high symmetry and low symmetry phases. The high symmetry phase is called "austenite phase" and the low symmetry phase is called "martensite phase".

The Metamagnetic Shape Memory Alloys, MSMA, are alloys that combine the properties conferred by the martensitic transformation and magnetic properties. The main feature of these kind of alloys is that the martensite phase has a lower magnetic nature than the austenite phase, and this may encourage those to present, magnetocaloric effects, inverse magnetocaloric effects and magnetoresistance.

In this work, six MSMA series have been made, based in Mn-Ni-Sn, with this composition: $\text{Mn}_{49}\text{Ni}_{42-x}\text{Sn}_9\text{Fe}_x$ ($x=0,2,3,4,5,6$ in atomic %) in which the Ni is replaced by Fe. The main goals of this study were, the characterization of the structural transformation, to study the influence of the magnetic field in both the magnetic and the structural transformation and finally to study the influence of the composition on the martensitic and magnetic transformation.

For making this possible, we have used some experimental techniques such as the Differential Scanning Calorimetry, DSC, the Vibrating Sample Magnetometer, VSM, the Energy Dispersive X-Ray spectroscopy, EDX, for determining the composition and the X-Ray Dispersion for determining the crystallography structure.

In light of the results obtained during the work, it is concluded that, the composition plays a key role in the properties of these alloys. Can be distinguished two groups, alloys with 4% or less Fe and more than 4% Fe. The application of magnetic field shifts the transformation toward low temperatures, determining their phase diagrams. Due to the non-equilibrium state thereof, can not determine the entropy change as function of the magnetic field. The kinetic arrest effect and the onset of the γ -phase are determining factors in the behavior of these kind of alloys.

INDICE

Resumen	I
----------------------	---

Summary	II
----------------------	----

CAPITULO I Introducción y Objetivos

1.1 Aleaciones con memoria de forma (SMA).....	1
--	---

1.2 Transformación martensítica termo-elástica.....	2
---	---

1.3 Propiedades de las aleaciones con memoria de forma.....	5
---	---

1.3.1 Efecto de memoria de forma.....	5
---------------------------------------	---

1.3.2 Efecto superelástico.....	6
---------------------------------	---

1.4 Aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma (FSMA).....	7
---	---

1.4.1 Efecto de deformación inducido por campo magnético (MFIS).....	7
--	---

1.5 Aleaciones metamagnéticas con memoria de forma (MSMA).....	8
--	---

1.6 Propiedades estructurales de las FSMAs.....	10
---	----

1.7 Objetivos.....	11
--------------------	----

CAPITULO II Desarrollo

2.1 Técnicas experimentales.....	13
----------------------------------	----

2.1.1 EDX.....	13
----------------	----

2.1.2 Rayos-X.....	13
--------------------	----

2.1.3 Calorimetría diferencial de barrido DSC.....	14
--	----

2.1.4 Magnetometría de muestra variable VSM.....	14
--	----

2.2 Resultados y Discusión.....	15
---------------------------------	----

2.2.1 Preparación de las muestras.....	15
--	----

2.2.2 Caracterización estructural.....	17
--	----

2.2.3 Calorimetría diferencial de barrido DSC.....18

2.2.4 Curvas de imanación22

CAPITULO III Conclusiones

3.1 Conclusiones.....35

Bibliografía.....37

CAPITULO I

Introducción y objetivos

1.1 Aleaciones con memoria de forma (SMA):

Las aleaciones con memoria de forma, también conocidas como SMA (Shape Memory Alloys), se consideran "materiales activos o inteligentes". Esto es debido a que presentan una gran sensibilidad a variaciones del entorno como son las variaciones de temperatura, tensiones mecánicas aplicadas, etc... Lo que provocan en el material un cambio en su forma macroscópica de forma reversible y controlada. Por ello han adquirido mucha importancia comercial, ya que pueden ser usados como sensores o actuadores.

Estos materiales son aleaciones metálicas que presentan dos efectos característicos: el efecto de memoria de forma térmica, también conocido como "**efecto de memoria de forma**" y el efecto de memoria de forma elástica, "**efecto superelástico**". Gracias al primero vuelven a su forma original tras un calentamiento y el segundo hace que puedan ser deformados hasta un 10%, dentro de un rango de temperaturas, volviendo a recuperar su forma original cuando son descargados.

En 1932, A. Ölander descubrió el efecto superelástico en una aleación de Au-Cd [1] y más tarde, en 1938, Greninger y Mooradian observaron la aparición y desaparición de la fase martensita a medida que subían o bajaban la temperatura en una aleación de Cu-Zn [2]. En 1962 se hizo un descubrimiento muy importante a cargo de Buehler y sus colaboradores en el Naval Ordnance Laboratory, cuando desarrollaron una aleación de Ni y Ti y observaron un efecto de memoria de forma más grande que el observado en el Au-Cd. A este nuevo material le dieron el nombre de Nitinol (Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory) y fue el primer material que permitió el desarrollo de dispositivos que estaban basados en las aleaciones con memoria de forma [3].

El mecanismo responsable de la memoria de forma es una transformación sólido-sólido reversible, la transformación martensítica. Esta, también se da en otros materiales, pero en el caso de las SMA las dota de unas propiedades importantes debido al carácter termo-elástico de la transformación. Estas propiedades termo-mecánicas, como son la superelasticidad o la memoria de forma entre otras, están basadas en el movimiento de los dominios cristalinos o variantes creados en la transformación martensítica.

Esta transformación, debido al papel crucial que juega en las propiedades de los materiales estudiados, tendrá un apartado propio y será explicada con detenimiento.

1.2 Transformación martensítica termo-elástica

Vamos a describir este tipo de transformaciones tanto desde el punto de vista microscópico como desde el punto de vista macroscópico.

Punto de vista microscópico

Como hemos apuntado anteriormente, la transformación martensítica es una transformación estructural sólido-sólido reversible. Estas transformaciones pueden ser de dos tipos diferentes: de difusión o displacivas [4].

En las transformaciones que se dan por difusión, la nueva fase sólo se puede generar moviendo átomos distancias relativamente grandes. Este hecho hace que, por un lado, la nueva fase que se genera tenga diferente composición química que la anterior, y por otro lado, que la evolución de la transformación dependa tanto del tiempo como de la temperatura.

En las transformaciones displacivas en cambio, el movimiento se da en distancias inferiores a las interatómicas, lo que hace que la nueva fase creada tenga la misma composición química que la fase de la que proviene. Al ser los desplazamientos tan pequeños este tipo de transformaciones son independientes del tiempo y el movimiento de la interfase entre las dos fases es muy rápido, solo estando limitado por la velocidad del sonido en el material. A las transformaciones en las que la cantidad de nueva fase creada solo depende de la temperatura y no del tiempo que está a esa temperatura se les llama atérmicas. Por todo lo anterior, la transformación martensítica se considera una transformación displaciva [4-5].

Al ser una transformación de primer orden, se libera calor, y es que se pasa a través del enfriamiento, de una fase de alta temperatura denominada "austenita" a otra llamada "martensita". Hay una histéresis de temperatura asociada a la transformación y un rango de temperaturas en el que coexisten ambas fases [6]. El hecho de que no haya difusión hace que la nueva fase, la martensita, herede tanto la ordenación atómica como la composición de la austenita.

Desde el punto de vista cristalográfico se pasa de una fase de alta simetría como es la austenita a otra de baja simetría, la martensita. Esta transformación se da mediante dos procesos:

1. Deformación homogénea de la red cristalina.
2. Cizalladura invariante de la red.

La primera consiste en pasar de una estructura completamente austenítica a otra completamente martensítica mediante desplazamientos de diferentes capas de átomos (Figura 1.1).

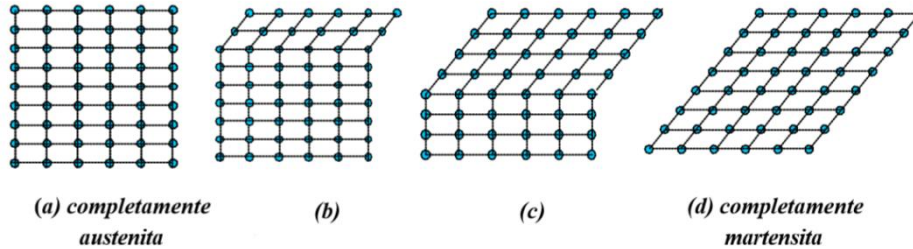


Figura 1.1: Proceso de deformación homogénea de la red.[8]

Esta deformación condiciona el proceso de transformación, ya que hace que aparezcan energías elásticas y de deformación en el entorno de la transformación.

El segundo proceso del que hemos hecho mención, sirve para acomodar la nueva estructura y así minimizar las energías anteriormente mencionadas. Este, consiste en deformar la nueva estructura con una cizalladura invariante. Dicho proceso puede darse de dos formas diferentes: acomodación por deslizamiento o acomodación por maclado.

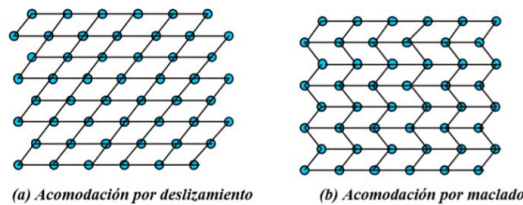


Figura 1.2: Esquema de los dos tipos de acomodación posibles.[8]

La acomodación por deslizamiento es un proceso permanente ya que lleva implícito la rotura de los enlaces atómicos, como se puede observar en la Figura 1.2. La acomodación por maclado en cambio es un proceso reversible, por tanto, será el proceso predominante en los materiales que presenten el efecto de memoria de forma [6-8].

Punto de vista macroscópico

Desde el punto de vista macroscópico debemos definir las **temperaturas características de la transformación**, ya que como hemos dicho anteriormente, las dos fases coexisten en un intervalo de temperaturas.

El hecho de que coexistan hace que en la transformación directa, enfriamiento de la muestra, pasen de ser 100% austenita y 0% martensita a 100% martensita y 0% austenita. La temperatura en la cual empieza a cambiar de austenita a martensita se llama "martensite start" (M_s) y en el momento en que se ha convertido totalmente en martensita se define la temperatura "martensite finish" (M_f).

En el proceso contrario, es decir, en la transformación inversa, en la cual la muestra es calentada, pasa de ser 100% martensita y 0% austenita a 100% austenita y 0% martensita. En este proceso se definen las temperaturas "austenite start" (A_s) y "austenite finish" (A_f) respectivamente. En la Figura 1.3 se muestra lo explicado anteriormente de forma esquemática.

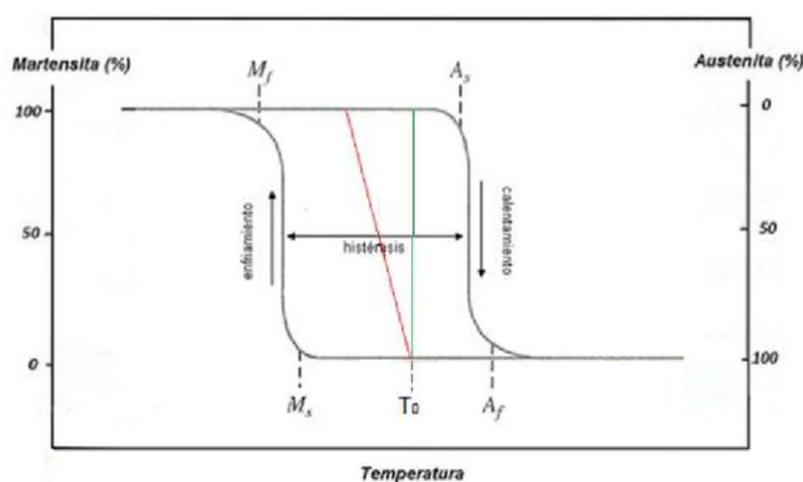


Figura 1.3: Esquema explicativo de la transformación a nivel macroscópico. Se observan tres procesos posibles, el real (negro), el ideal (verde) y solo con término elástico pero no disipativo (rojo) [9].

Además, se observa que hay tres posibles procesos diferentes. El que se ha definido anteriormente, es el proceso real, en el que hay tanto término disipativo como término elástico. Los términos disipativos son los responsables de la histeresis de temperatura.

El ideal sería el que ocurriría si no hubiera ni término elástico ni disipativo (línea verde de la Figura 1.3), se desarrollaría a una temperatura dada, y no habría histeresis de temperatura.

Por último, si solo hubiera término elástico, el proceso ocurriría entre dos temperaturas determinadas pero el camino entre la transformación directa y la inversa sería el mismo (línea roja de la Figura 1.3).

La histeresis de la transformación puede ser explicada por el rozamiento debido al movimiento de las fronteras de macla de la martensita, para caracterizar este fenómeno se suele usar el ancho de histeresis. Este, se define como la diferencia entre la temperatura del pico de austenita (T_a) y el de la martensita (T_m). Estas temperaturas a su vez se definen como, el valor de la temperatura donde el 50% del material está en

una fase y el otro 50% en la otra. El pico de la martensita se considera en la transformación directa y el de la austenita en la transformación inversa. Como veremos más adelante estas temperaturas definidas hasta ahora, M_s , M_f , A_s , A_f , T_a y T_m juegan un papel muy importante a la hora de caracterizar las muestras [25-27].

1.3 Propiedades de las aleaciones con memoria de forma

El hecho de que estas aleaciones sufran la transformación martensítica termo-elástica les confiere las siguientes propiedades, a saber, el efecto de memoria de forma y la superelasticidad.

1.3.1 Efecto de memoria de forma

El efecto memoria de forma es la característica principal de las aleaciones con memoria de forma (SMA) y lo que las hace tan interesantes. En la fase martensita, estos materiales son muy maleables y por tanto fáciles de deformar, en la fase austenita en cambio son rígidos. Como ya se ha comentado anteriormente la fase martensita es menos simétrica que la fase austenita, esto hará que haya múltiples maneras de pasar de la fase de alta simetría a la de baja, pero que solo haya una de volver de la martensita a la austenita.

Hay dos tipos de efectos de memoria de forma, el efecto de memoria de forma simple y el efecto de memoria de forma doble. En el primero de ellos partimos de la fase austenita y enfriamos por debajo de M_f , generándose la fase martensita. Como se ha explicado anteriormente, en este proceso se ha desarrollado una estructura de variantes. Si aplicamos tensión, las variantes se orientaran en la dirección de dicha tensión para minimizar la energía, consiguiendo una forma macroscópica diferente a la forma martensita original. Una vez deformado, si aumentamos la temperatura por encima de A_f , la estructura volverá a la austenita original, ya que como hemos dicho anteriormente, sólo hay una camino para volver de la fase de baja simetría a la de alta simetría (Figura 1.4).

El efecto de memoria doble se consigue enfriando de nuevo el material y llegando a la misma forma macroscópica que teníamos en la martensita original. Esto ocurre debido a que la fase austenita adquiere los defectos cristalinos de los dominios de las variantes de la fase martensita y al volver a sufrir la transformación directa, las variantes se forman en el mismo entorno de los defectos que se habían formado anteriormente [6-10].

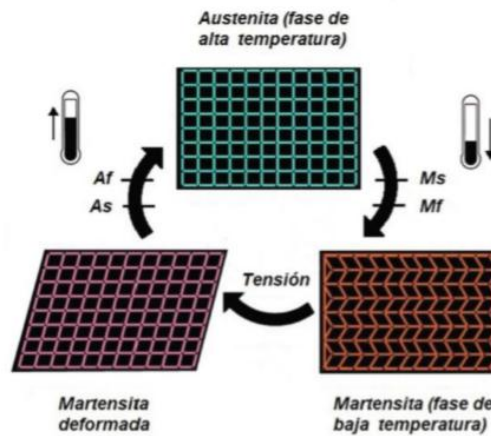


Figura 1.4: Esquema del efecto de memoria simple.[11]

1.3.2 Efecto superelástico

Teniendo en cuenta lo explicado en el efecto de memoria de forma, podemos decir que existe una equivalencia entre la temperatura y la tensión ya que un decrecimiento en la temperatura es un crecimiento en la tensión. Esto hace que se pueda inducir la fase martensita sin necesidad de variar la temperatura, se puede inducir a temperaturas superiores a M_s , simplemente aplicándole tensión al material. Esta tensión necesaria incrementa con la temperatura, es decir, a medida que la temperatura del material es más alta, mayor ha de ser la tensión aplicada, hasta que se llega a un punto en que la tensión requerida para que haya cambio de fase es mayor que el límite por el que se produce una deformación plástica del material.

Por debajo de ese valor crítico la tensión induce una estructura de variantes, la fase martensita. Por ello, se puede dar una transformación termo-elástica reversible por encima de la temperatura M_s (Figura 1.5).

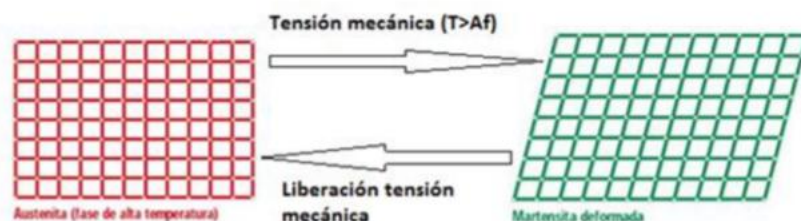


Figura 1.5: Esquema del proceso por el que se da el efecto superelástico.

De manera que si aplicamos la tensión suficiente, el material se deformará. Cuando quitemos la tensión, el material volverá a la forma estructural asociada a la temperatura a la que se encuentra, es decir, a la fase austenita, recuperando su forma original. La deformación que se produce es de hasta el 10% y además es totalmente reversible.

1.4 Aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma (FSMA)

Las "Ferromagnetic Shape Memory Alloys" (FSMA) son aleaciones que presentan tanto una transformación martensítica como propiedades magnéticas, en este caso, ferromagnetismo. Los primeros estudios sobre este tipo de aleaciones fueron a cargo Ullakko et al.[13]. En 1996, estudiaron en profundidad una aleación de este tipo como es Ni-Mn-Ga y observaron que cuando las propiedades magnéticas se acoplan a las debidas a la transformación martensítica, dan lugar a unas propiedades muy especiales como por ejemplo el efecto de deformación inducida por campo magnético, MFIS (Magnetic Field Induced Strain). Encontraron que el valor de esta deformación era del orden de mil veces más grande que la magnetostricción que presentaba el Terfenol-D, el cual es el material más magnetostrictivo.

1.4.1 Efecto de deformación inducida por campo magnético (MFIS)

Estamos tratando con materiales que presentan propiedades magnéticas, esto hace que podamos controlar las deformaciones mediante campos magnéticos aplicados.

Los materiales magnéticos se caracterizan por un momento magnético neto o una imanación espontánea M_s . En ausencia de campo magnético aplicado, estos materiales, tienen una dirección preferente de imanación, conocida como dirección de fácil imanación.

En la fase martensita hay una estructura de variantes a la cual está ligada una estructura de dominios magnéticos, debido a que la dirección de fácil imanación se alinea con los ejes cortos de las variantes. De manera que estamos en una situación en la que tenemos la estructura de variantes propia de la fase martensita y además la imanación dirigida a lo largo de la dirección de fácil imanación. En este estado, si aplicamos un campo magnético externo, aparecerá la energía magnetostática. El sistema, tenderá a minimizar esta energía alineando los momentos magnéticos en la dirección paralela al campo.

La energía de anisotropía magnetocristalina, es la energía que se opone a que la imanación se dirija en una dirección diferente a la de fácil imanación. Llegados a esta situación hay dos casos posibles, el primero de ellos es que la energía de anisotropía sea pequeña. En este caso, la imanación se alineará con el campo sin sufrir ninguna deformación el material. En el otro caso, en que la energía de anisotropía sea grande, lo que ocurrirá es que, para que la imanación se pueda alinear con el campo la estructura de variantes ha de rotar, lo que conlleva una deformación en el material (Figura 1.6).

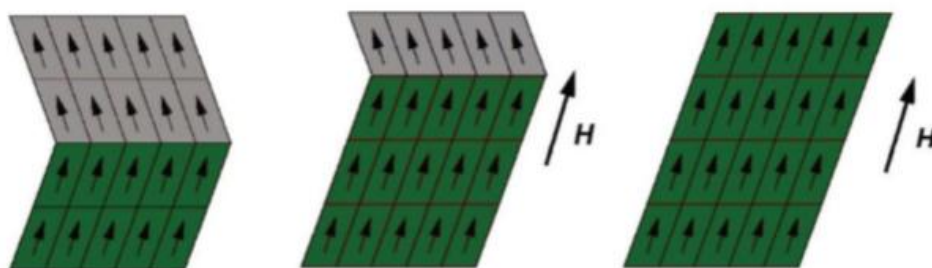


Figura 1.6: Representación de la reordenación de las variantes cuando se aplica un campo magnético externo (caso en que la energía de anisotropía es grande) [12].

Si en esta situación, quitamos el campo magnético, la estructura no vuelve a su forma original, para ello será necesario el aplicar un campo magnético en la dirección opuesta, calentar la muestra para llegar a la fase austenita o aplicar una tensión en la dirección opuesta al campo [14-16].

1.5 Aleaciones metamagnéticas con memoria de forma (MSMA)

Dentro de las aleaciones con memoria de forma, hemos visto que cabe la posibilidad de que el material presente además un carácter magnético como el ferromagnetismo, en el caso de las FSMA. Recientemente se han descubierto unas aleaciones, denominadas "Metamagnetic Shape Memory Alloys" (MSMA), basadas en Ni-Mn que presentan un carácter magnético diferente de las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma. Las MSMAs, son de la forma Ni-Mn-X (X= In, Sn, Sb) y presentan unas características propias como son el efecto magnetocalórico, el efecto magnetocalórico inverso y la magnetoresistencia [18].

Las FSMAs pasaban de una fase austenita ferromagnética a una fase martensita también ferromagnética. En cambio, en las MSMAs, pasamos de una fase austenita ferromagnética a una fase martensita con carácter magnético más débil, como se puede comprobar en la Figura 1.7.

En dicha figura, está representada la imanación frente a la temperatura bajo un campo magnético aplicado constante, para una FSMA (Figura 1.7 a)) y para una MSMA (Figura 1.7 b)).

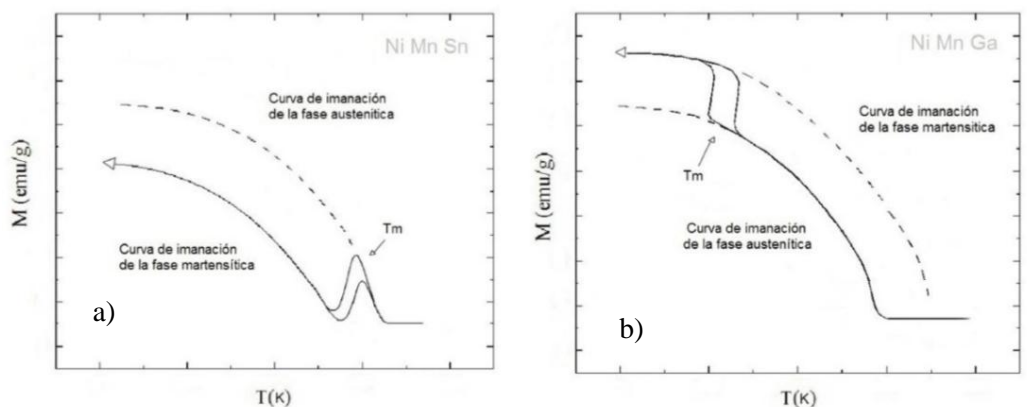


Figura 1.7: a) Curva de imanación para un compuesto metamagnético como es el Ni-Mn-Sn.
b) Curva de imanación de un compuesto ferromagnético como es el Ni-Mn-Ga.

En el caso de la FSMA, se ve como el valor de la imanación de la fase martensita es mayor al de la fase austenita, esto se debe a que no hay cambio del comportamiento magnético y el material se comporta como ferromagnético a lo largo del cambio estructural.

La aplicación de un campo magnético hace que se establezca la fase con mayor momento magnético, que en el caso de las FSMAs es la fase martensita. Por tanto, si se aplica un campo magnético, este hará que la transformación de fase suceda a una mayor temperatura [13-16]. En estos casos, teóricamente, se podría inducir la transformación de fase a través de la aplicación de campo magnético. Experimentalmente no se puede lograr debido a que la variación de la temperatura con el campo es muy pequeña, impidiendo de esta manera que se produzca la transformación.

En cambio, en las MSMAs, el hecho de que haya un cambio de fase magnético es crucial para que el valor de la imanación sea menor en la fase martensita, como se observa en la Figura 1.7.

Como acabamos de explicar, la aplicación de un campo magnético estabiliza la fase con mayor valor de la imanación, que en el caso de las MSMAs es la fase austenita. Esto hará, que si aplicamos un campo magnético, este tratará de estabilizar la fase austenita, haciendo así, que la transformación estructural se dé a una temperatura más baja. Este hecho, se observa claramente en la Figura 1.8, en la cual están representadas las curvas de imanación frente a la temperatura para dos campos aplicados diferentes. Se observa que, el aumentar el valor del campo hace que la transformación ocurra a una temperatura más baja. En este tipo de aleaciones, es posible inducir un cambio de fase mediante la aplicación de campo magnético [22-23].

Como hemos comentado al comienzo de este apartado, hay tres propiedades reseñables que manifiestan las MSMAs. La primera de ellas, el efecto magnetocalórico, es el efecto que hace que un material se caliente por medio de la aplicación de campo magnético. El efecto magnetocalórico inverso, se basa en el enfriamiento de un

material por medio de la aplicación de campo magnético. Por último, la magnetoresistencia, es el efecto por el cual un material cambia su resistencia cuando se le aplica un campo magnético [17,24].

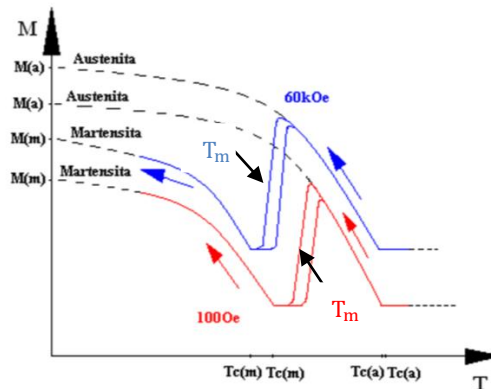


Figura 1.8: Gráfica en la que se representa la imanación frente a la temperatura para dos campos magnéticos aplicados distintos.

1.6 Propiedades estructurales de las FSMAs

Las aleaciones tipo Heusler son compuestos intermetálicos ternarios que tienen una estequiometría X_2YZ . Se sabe además, que en una región considerable alrededor de dicha estequiometría, la fase de alta temperatura posee una estructura cúbica $L2_1$, que se llama de orden a segundos vecinos. En la fase de baja temperatura, tienen una estructura menos simétrica, como son la estructura tetragonal, ortorrómbica o monoclinica. Se conoce también, que este tipo de aleaciones solidifican en una estructura intermedia B2, denominada de orden a primeros vecinos [16,19].

En la Figura 1.9 se muestran las dos estructuras correspondientes a la fase austenita.

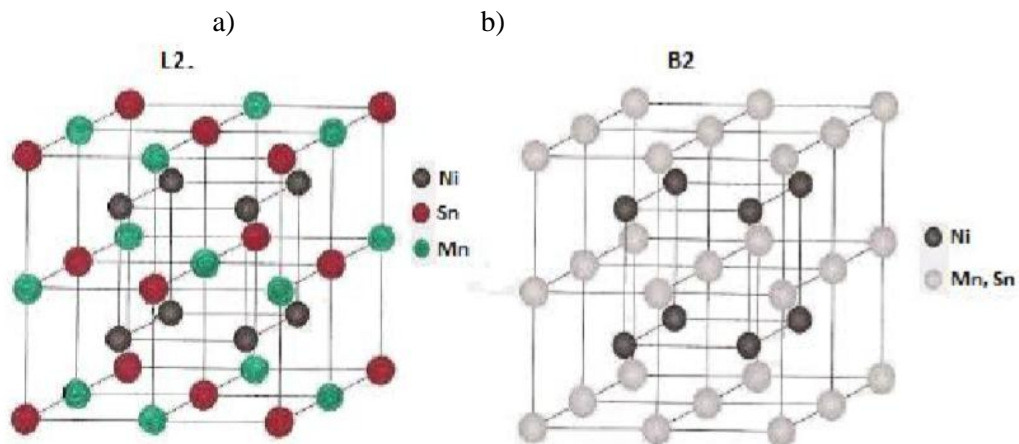


Figura 1.9: a) Estructura $L2_1$. b) Estructura B2. Ambas de la fase austenita.

1.7 Objetivos

En base a lo visto anteriormente, se desprende que las aleaciones metamagnéticas con memoria de forma tienen gran potencial para futuras aplicaciones prácticas y que todavía se desconocen muchos aspectos de sus características. Por ello, en este Trabajo de Fin de Grado, hemos trabajado con unas aleaciones metamagnéticas con memoria de forma de composición $Mn_{49}Ni_{42-x}Sn_9Fe_x$ ($x=0,2,3,4,5,6$ en % atómico). El objetivo del mismo es analizar qué ocurre con las diferentes propiedades cuando se dopa la aleación con Fe en sustitución de Ni. De manera que se ha trabajado en la siguiente dirección:

1. Fabricación propia de las muestras objeto del estudio.
2. Determinación de la composición (EDX) y análisis de su estructura (microscopio SEM y Rayos-X).
3. Caracterización de la transformación estructural mediante medidas de calorimetría (DSC).
4. Influencia del campo magnético en la transformación estructural y magnética, mediante medidas magnéticas (VSM y SQUID).
5. Influencia de la composición en la transformación martensítica y magnética.

CAPITULO II

Desarrollo

2.1 Técnicas experimentales

Hasta ahora, hemos hecho una introducción teórica para situar al lector en el entorno en el que se encuentra este TFG. En este capítulo, se da a conocer todo el trabajo realizado, pudiéndose dividir este en dos partes. Por un lado, la explicación de las diferentes técnicas experimentales usadas para fabricar y caracterizar las muestras. Y por otro lado, se van a mostrar los resultados que se han obtenido a través de dichas técnicas de caracterización.

2.1.1 EDX

Energy Dispersive X-ray spectrometry (EDX), es una técnica experimental en la que se bombardea la muestra con rayos X con el fin de obtener la composición química exacta de la misma. Esta técnica es relevante, ya que es muy importante conocer la composición real de las muestras. Como mencionamos en el CAPITULO I, la composición juega un papel muy importante en las propiedades que exhiben las aleaciones.

2.1.2 Difracción de rayos X

W. L. Bragg en 1913, descubrió un proceso llamado difracción de rayos X. Observó, que cuando se hacen incidir rayos X sobre materiales, para ciertas longitudes de onda y direcciones, se obtienen picos de gran intensidad en los patrones de difracción.

Bragg, supuso que los cristales estaban compuestos por planos de iones paralelos separados una distancia d , de manera que, si se hace incidir una onda electromagnética, esta será dispersada por los iones. En esta situación, habrá interferencia constructiva, cuando la diferencia de caminos sea un número entero de veces la longitud de onda (Figura 2.1).

Teniendo en cuenta que la diferencia de camino es: $2d \sin \theta$, entonces la Ley de Bragg se define de la siguiente manera:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

Esta técnica, es usada para determinar la estructura de las muestras a través del difractograma que se obtiene. En nuestro caso, se ha usado el difractómetro Bruker D8 Advance Vantec, que se encuentra en el Servicio General de Rayos X de la UPV/EHU. Y el software usado para el tratamiento de datos ha sido el Fullprof.

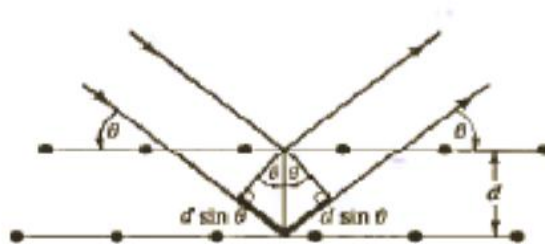


Figura 2.1: Reflexión de Bragg para dos planos separados una distancia d.

2.1.3 Calorimetría diferencial de barrido, DSC

El objetivo de esta técnica, no es otro que el estudio del intercambio de energía térmica que se da entre un material y otro medio, en función de la temperatura. Dentro de estos estudios calorimétricos nos podemos encontrar dos técnicas posibles: la calorimetría diferencial de barrido (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*) y el análisis térmico diferencial (DTA, *Differential Thermal Analysis*). La técnica de DSC, consiste en determinar la potencia calorífica que es necesaria aportar a la muestra para que se encuentre a la misma temperatura que la de referencia. Por otra parte, en la DTA se mide la diferencia de temperatura que hay entre la muestra y la de referencia mientras se calientan con el mismo calefactor.

2.1.4 Magnetómetro de muestra vibrante, VSM

Este tipo de magnetómetro, detecta el momento dipolar inducido en un material que se ha sometido a un campo magnético uniforme. Para ello, se coloca la muestra en un porta-muestras que está ensamblado a un transductor electromecánico, el cual genera un movimiento vibratorio sinusoidal. De esta manera, la muestra vibra generando una señal sinusoidal dentro de las bobinas detectoras. A su vez, un amplificador lock-in se encarga de eliminar la contribución del transductor a la señal y así quedarnos únicamente con la parte que es proporcional al momento magnético de la muestra.

Estos aparatos son muy comunes a la hora de medir las propiedades magnéticas ya que tienen una alta sensibilidad y aparte, debido a que su montaje es muy rápido.

En nuestro caso, usamos los dos magnetómetros que están disponibles en el Servicio General de Medidas Magnéticas de la UPV/EHU. Uno de ellos, de fabricación casera, que se usa para medidas a bajo campo (hasta 1,8 Teslas), otro para campos altos (hasta 12 Teslas) en atmosfera de He (Figura 2.2).

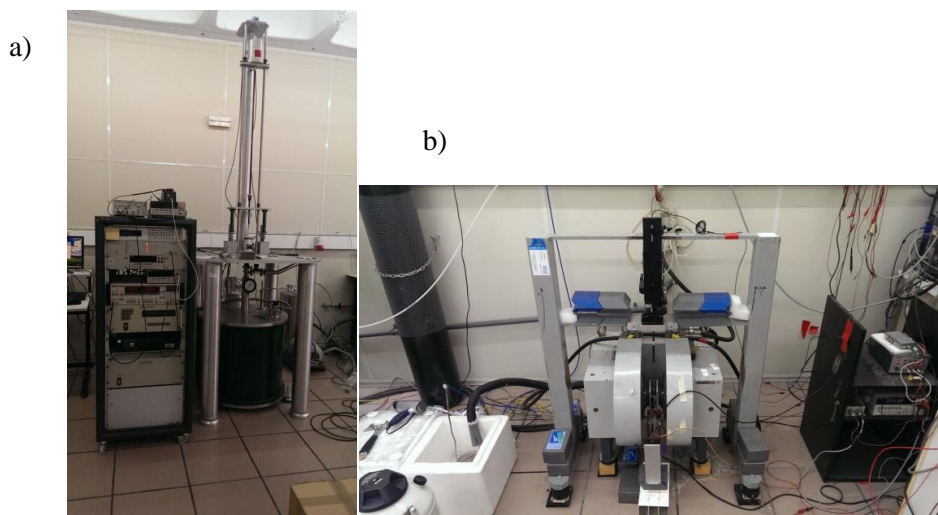


Figura 2.2: Imágenes de los dos VSM que están disponibles en el Servicio General de Medidas Magnéticas de la UPV/EHU. a) VSM de hasta 12 Teslas. b) VSM de hasta 1,8 Teslas.

2.2 Resultados y Discusión

Una vez explicadas las distintas técnicas que han sido usadas con el fin de alcanzar los objetivos planteados, llega el momento de presentar los resultados obtenidos y las discusiones oportunas a dichos resultados.

2.2.1 Preparación de las muestras

Las aleaciones con las que se ha estado trabajando, no son materiales comerciales, de manera que han tenido que ser fabricadas por nosotros mismos en el laboratorio. Estas aleaciones son ricas en Mn con la siguiente composición, $Mn_{49}Ni_{42-x}Sn_9Fe_x$ ($x=0,2,3,4,5,6$ en % atómico). Para fabricarlas, se utilizaron elementos puros y se fundieron mediante un horno de inducción disponible en el Departamento de Electricidad y Electrónica de la UPV/EHU. Se trata de un horno que trabaja bajo una atmósfera de Argón. La temperatura máxima que alcanza es de 1923 K, no obstante, solo fue necesario alcanzar los 1773 K para fabricar las muestras. En nuestro caso, fue necesario recubrir el crisol con óxido de Titanio para evitar que reaccionara con el Manganeseo.

Una vez obtenidas las muestras, se sometieron a dos tratamientos térmicos. En primer lugar, se uso una técnica denominada "recocido". Esta, consiste en mantener la muestra

durante tres días a 1173 K bajo atmósfera de Argón, para a continuación ser enfriada lentamente. En este tratamiento, se recubrieron las muestras con "tantalium foil" para evitar la oxidación. Fue realizado en el Departamento de Química Inorgánica de la UPV/EHU. Después, fueron sometidas a una técnica denominada "templado", estuvieron 30 minutos a 1173 K para a continuación ser introducidas en agua fría. Este proceso fue realizado mediante un horno vertical, disponible en el Departamento de Electricidad y Electrónica de la UPV/EHU.

A través de la técnica EDX, se puede conocer la composición real de las muestras, hecho que es muy importante ya que la composición juega un papel fundamental en el comportamiento de las aleaciones. A continuación, se muestra una tabla (Tabla 1) en la que se comparan los valores nominales y los reales de cada aleación, así como su peso nominal y real.

Aleaciones	Elementos	Nominal % atómico	EDX % atómico	Nominal % masa (mg)	EDX % masa (mg)
IF0	Mn	49	48.90	43.24	42.90
	Ni	42	42.10	39.60	39.61
	Sn	9	9.18	17.16	17.48
	Fe	0	0.00	0.00	0.00
IF2	Mn	49	48.08	43.28	43.36
	Ni	40	40.17	37.74	37.82
	Sn	9	9.21	17.18	17.54
	Fe	2	2.53	1.80	2.27
IF3	Mn	49	48.44	43.30	42.83
	Ni	39	39.31	36.82	37.68
	Sn	9	8.93	17.18	17.06
	Fe	3	3.32	2.69	3.06
IF4	Mn	49	49.30	43.32	43.50
	Ni	38	37.50	35.89	35.35
	Sn	9	9.23	17.19	17.58
	Fe	4	3.95	3.59	3.54
IF5	Mn	49	48.95	43.34	43.27
	Ni	37	36.84	34.96	34.80
	Sn	9	9.07	17.20	17.32
	Fe	5	5.13	4.49	4.61
IF6	Mn	49	48.82	43.36	43.16
	Ni	36	36.57	34.03	34.54
	Sn	9	9.07	17.20	17.33
	Fe	6	5.53	5.39	4.97

Tabla 1: Valores de la composición nominales y reales de cada una de las muestras.

2.2.2 Caracterización estructural

Dentro de este apartado distinguimos dos partes, en primer lugar vamos a presentar los resultados de la realización de la técnica de Rayos-X. Seguidamente, se mostrarán unas imágenes obtenidas del microscopio SEM de sobremesa, marca Hitachi, cuyo nombre comercial es "TM 3000".

Los datos obtenidos para las muestras IF0, IF2, IF3, IF4, IF5 e IF6 aparecen en la Figura 2.3. Estas medidas se realizaron a temperatura ambiente, observándose que para la muestra con 0% de Fe, que a esta temperatura se encuentra ya en la fase martensita, presenta una estructura ortorrómbica. En la muestra IF2 se observan dos estructuras, una fase cúbica $L2_1$ y una fase- γ con estructura fcc. En las aleaciones IF3, IF4, IF5 e IF6 aparece una mezcla de estas tres estructuras.

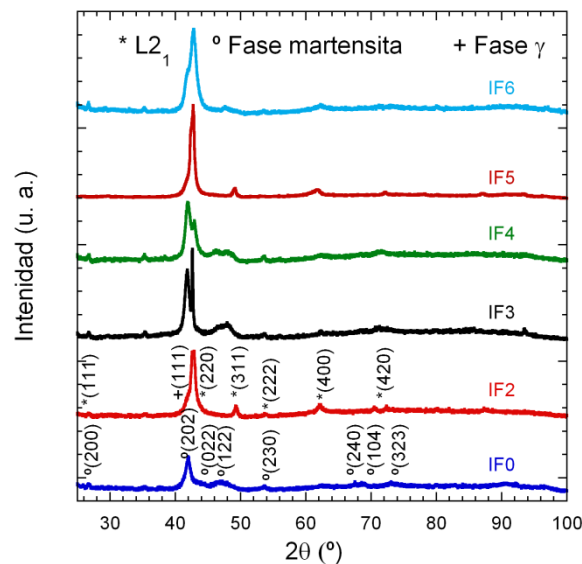


Figura 2.3: Difractogramas de las muestras IF0, IF2, IF3 e IF4 obtenidos a través de Rayos-X.

En las siguientes imágenes obtenidas con el microscopio se observa cómo se va formando fase- γ a medida que introducimos más Fe.

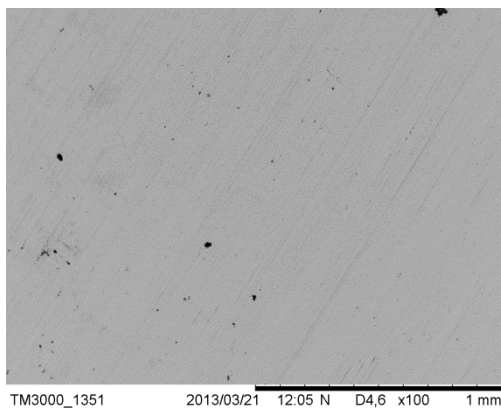


Figura 2.4: Imagen de la muestra IF0.

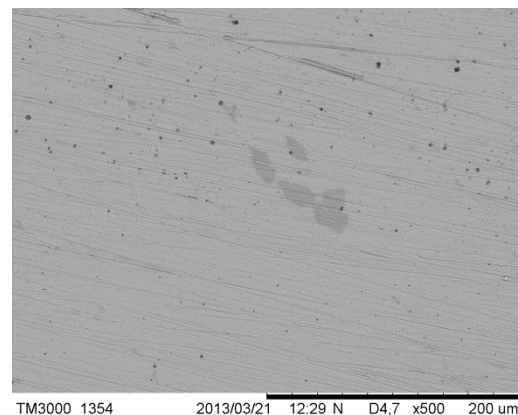


Figura 2.5: Imagen de la muestra IF2.

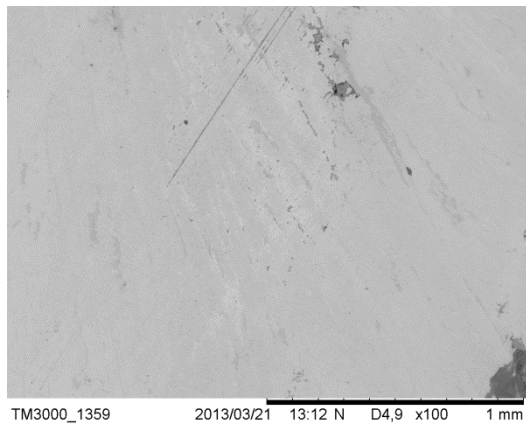


Figura 2.6: Imagen de la muestra IF3.

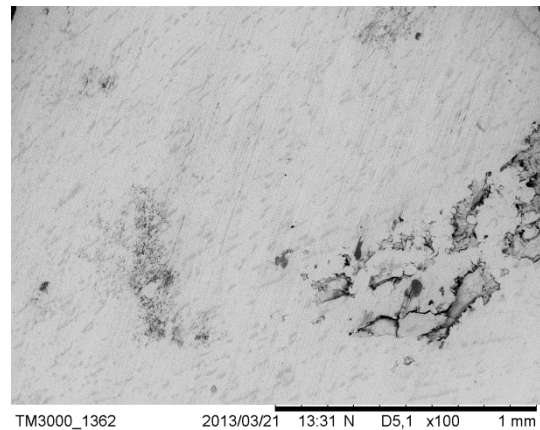


Figura 2.7: Imagen de la muestra IF4.

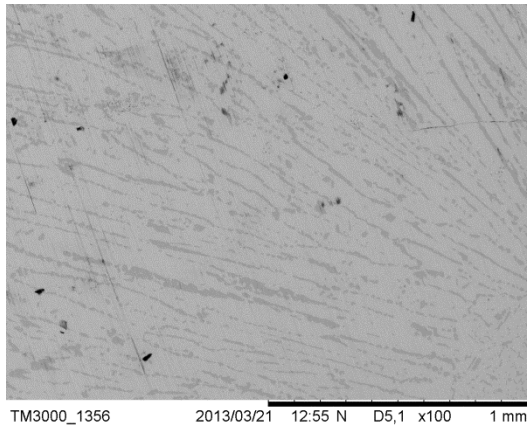


Figura 2.8: Imagen de la muestra IF5.

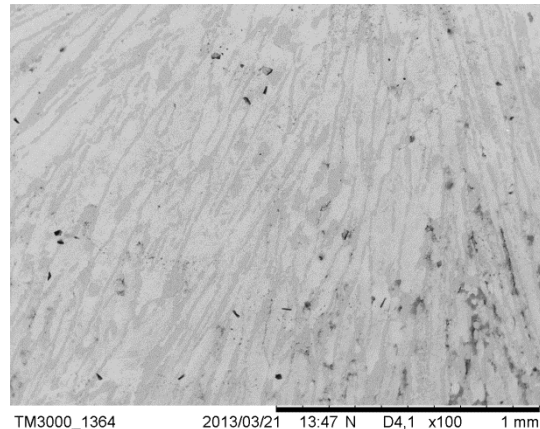


Figura 2.9: Imagen de la muestra IF6.

En las imágenes obtenidas del microscopio SEM, se observa cómo, a medida que aumenta la cantidad de Fe, va apareciendo más precipitado en las muestras. Síntoma de la aparición de la fase- γ , la cual, tendrá un papel muy importante en los resultados obtenidos más adelante.

2.2.3 Calorimetría diferencial de barrido DSC

Este tipo de técnica, es muy útil para determinar las temperaturas de inicio y fin tanto de la fase austenita (A_s y A_f) como la martensita (M_s y M_f), así como la variación de la entropía en cada transformación.

En primer lugar presentamos una gráfica, Figura 2.10, donde se muestran las curvas correspondientes a las muestras IF0, IF2, IF3 e IF4. La IF5 e IF6 no aparecen, debido a las limitaciones en temperatura del equipo, y es que como veremos en las gráficas de la imanación, la transformación estructural en esas dos muestras, se da por debajo de los 100 K.

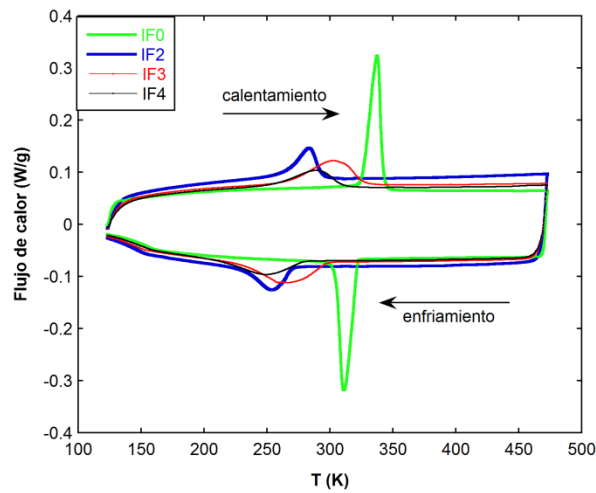


Figura 2.10: Gráfica DSC para IF0, IF2, IF3 e IF4.

Durante el calentamiento de la muestra tendremos la " A_s " y la " A_f ", es decir las temperaturas correspondientes al inicio y al fin de la transformación de fase respectivamente. Análogamente, a través de la curva de enfriamiento podremos medir la " M_s " y la " M_f ".

Mediante este tipo de curvas se puede determinar la temperatura de Curie, T_C , pero en nuestro caso, no hemos podido hacerlo. No obstante, sí que ha sido posible detectarlas a través de las curvas de imanación.

Para determinar las temperaturas características de las transformaciones, hemos utilizado el método de las tangentes (Figura 2.11). Se trata de trazar dos rectas tangentes, una a la línea base de la curva y otra al pico, de manera que la intersección de ambas determine una temperatura. En dicha figura, también aparece la forma en que se han determinado T_m y T_a .

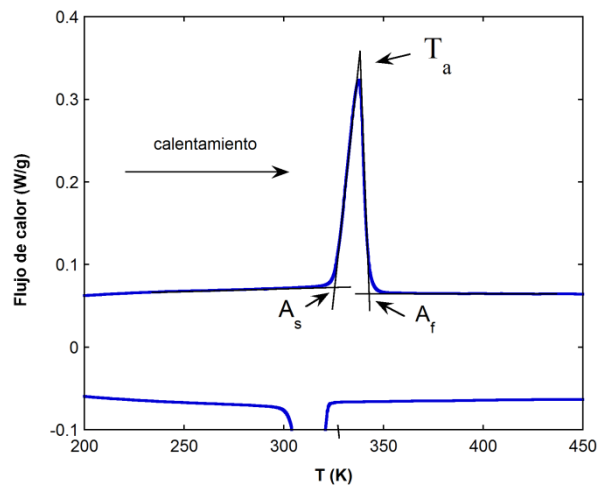


Figura 2.11: Método de las tangentes para determinar el inicio y fin de la transformación de fase, así como la temperatura del pico. Ejemplo hecho para la muestra IF0.

Estamos en presencia tanto de un pico exotérmico, el correspondiente al enfriamiento, como de uno endotérmico, correspondiente al calentamiento. Pues bien, el área bajo cada una de las curvas representa el calor latente de la muestra. Si este valor lo dividimos entre la temperatura que corresponde a cada pico (T_m o T_a), obtendremos el valor de la variación de entropía (ΔS) de cada proceso.

Un parámetro importante es la concentración electrónica (e/a). Nuestras aleaciones tienen la siguiente forma, $Mn_{49}Ni_{42-x}Sn_9Fe_x$ ($x=0,2,3,4,5,6$ en % atómico). Para poder calcularlo, debemos tener en cuenta los electrones de valencia por átomo:

- Mn \rightarrow 7 electrones
- Ni \rightarrow 10 electrones
- Sn \rightarrow 4 electrones
- Fe \rightarrow 8 electrones

La fórmula para poder calcular e/a es:

$$e/a = \frac{\%Ni \cdot 10 + \%Mn \cdot 7 + \%Sn \cdot 4 + \%Fe \cdot 8}{100} \quad (2)$$

Este proceso ha sido repetido con las cuatro muestras con las que hemos podido trabajar en el DSC, los datos obtenidos se recogen en la Tabla 2.

	%Fe	e/a	T_m (K)	T_a (K)	A_s (K)	A_f (K)	M_s (K)	M_f (K)	ΔS (J/kg.K)
IF0	0	7.99	311	338	325	342	322	304	44.6
IF2	2	7.95	255	284	264	295	270	232	26.4
IF3	3	7.93	268	307	267	329	299	230	37.8
IF4	4	7.91	251	291	257	313	279	213	25.1

Tabla 2: Datos obtenidos a través del DSC, temperaturas de transformación y variación de entropía.

Con los datos obtenidos mediante DSC, representamos la Figura 2.11 y la Figura 2.12. En la primera de ellas, se representa la variación de entropía en las dos transformaciones y las temperaturas de transformación en función de la concentración electrónica. En la segunda, se representan los mismo valores frente al % de Fe.

Se observa que, las temperaturas de transformación disminuyen a medida que aumenta el % de Fe, así como el valor absoluto de la variación de la entropía.

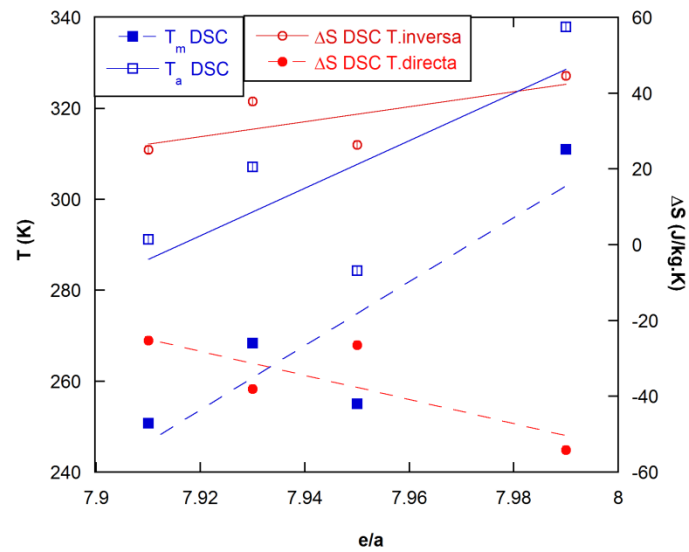


Figura 2.11: Representación de las temperaturas de transformación y la variación de la entropía en función de la concentración electrónica. Datos obtenidos de DSC.

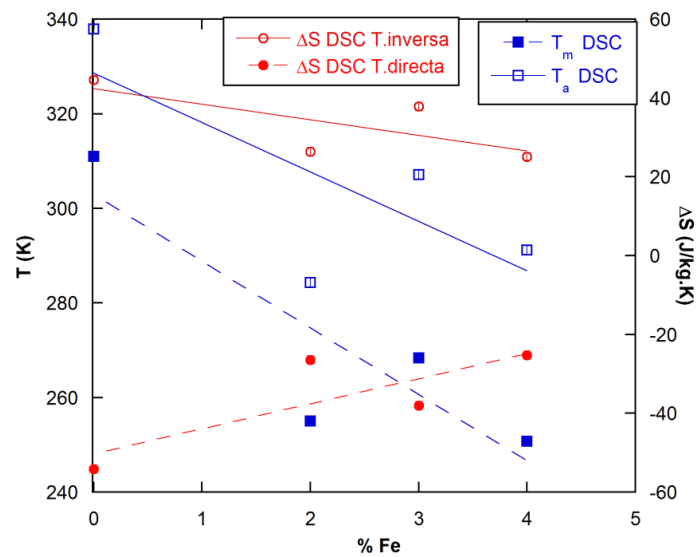


Figura 2.12: Representación de las temperaturas de transformación y la variación de la entropía en función del % de Fe. Datos obtenidos de DSC.

Por otra parte, en la Figura 2.13, hemos representado otro parámetro importante como es el ancho de histéresis, ΔT , frente a la concentración electrónica y cantidad de Fe. Se observa que, a medida que aumenta el % de Fe, la histéresis se hace más grande.

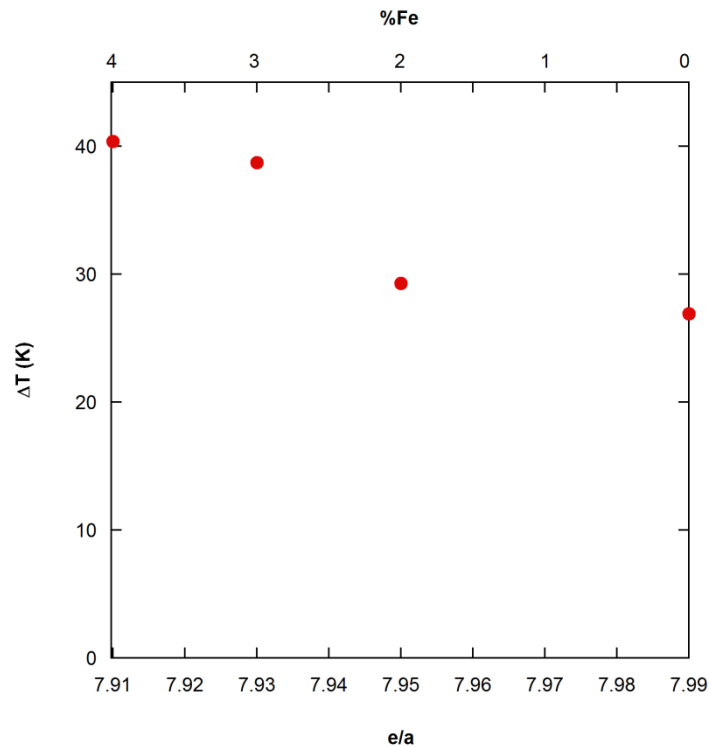


Figura 2.13: Evolución del ancho de histéresis ΔT en función de la concentración electrónica (rojo) y del % de Fe (azul). Datos obtenidos de DSC.

2.2.4 Curvas de imanación

Las curvas de imanación, son representaciones de la imanación en función de la temperatura y bajo un campo magnético constante aplicado. Estas, se han obtenido mediante los diferentes magnetómetros a los que hemos hecho referencia en el apartado de técnicas experimentales, para así poder observar el comportamiento tanto a campos bajos como a altos, de las muestras. Para poder tener la representación de las dos transformaciones de fase, la de austenita->martensita y la de martensita->austenita, lo que se ha hecho es comenzar desde altas temperaturas y enfriar las muestras, y volver a calentarlas, midiendo la imanación en todo el proceso.

Uno de los objetivos de estas medidas era, obtener por medio de la ecuación de Clausius-Clapeyron, la variación de la entropía ΔS , de cada proceso. Esta ecuación es la siguiente:

$$\frac{\partial T}{\partial H} = \frac{\Delta M}{\Delta S} \quad (3)$$

Donde ΔM es la variación de la imanación en la transformación, ΔS es la variación de la entropía en la transformación y $\frac{\partial T}{\partial H}$ es la variación de la temperatura de transformación en función del campo aplicado.

El procedimiento a seguir va a ser el siguiente, en primer lugar obtendremos la relación que hay entre las temperaturas de transformación T_m y T_a y el campo magnético aplicado. A estas representaciones, se las conoce como diagramas de fase. De manera que, para cada muestra tendremos un diagrama de fase.

La ΔM , se obtendrá también de las gráficas $M(T)$, es decir, tendremos una representación de ΔM en función del campo para los dos procesos, la transformación directa y la transformación inversa. Una vez que se han obtenido estos datos, el cálculo de ΔS es directo.

Debido a que sería demasiado extenso el detallar el proceso para cada una de las seis muestras con las que hemos trabajado, se va a explicar el proceso detalladamente para la muestra que contiene un 2% de Fe, la IF2. El proceso para analizar las otras muestras ha sido completamente análogo.

En la Figura 2.14, se muestran las gráficas $M(T)$ para los diferentes campos magnéticos en los que fue medida la imanación. Se observa que, para altas temperaturas, por encima de la temperatura de Curie (T_c), el carácter es paramagnético. Si enfriamos la muestra por debajo de T_c , el carácter es ferromagnético, es por ello que, se observa un gran aumento de la imanación. Llegados a ciertas temperaturas, se da la transformación de fase estructural y magnética, claramente definida por la brusca bajada en la imanación. Si se sigue bajando la temperatura, la imanación se recupera un poco, dejando entrever un carácter magnético más débil que el mostrado antes de la transformación.

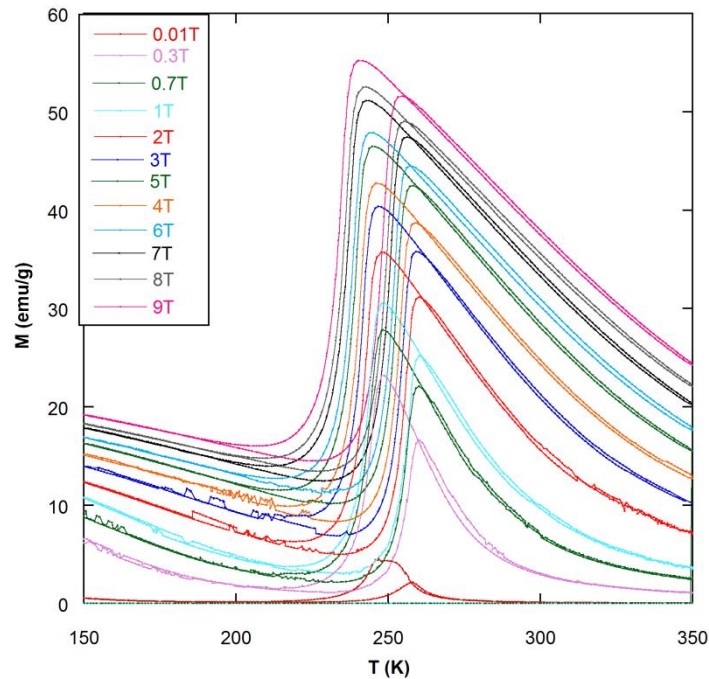


Figura 2.14: Curvas $M(T)$ para diferentes valores de campo magnético aplicado. Muestra IF2.

Si siguiendo con el proceso de obtención de la ΔS , debemos obtener las temperaturas características de las transformaciones, T_m y T_a . Para poder determinarlas, hacemos uso de una herramienta del programa de análisis de datos Kaleidagraph, el cual, nos da la derivada. En nuestro caso, queremos la derivada del momento M respecto de la temperatura T . Si representamos la derivada frente a la temperatura, obtenemos una gráfica de la siguiente forma (Figura 2.15), donde la temperatura correspondiente a los dos picos representa T_m y T_a .

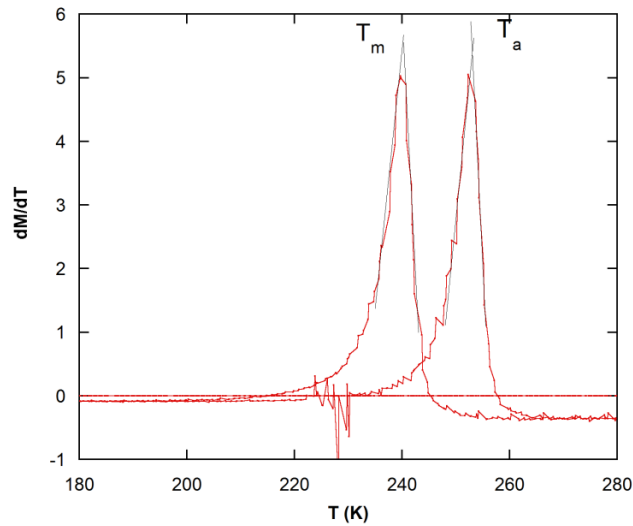


Figura 2.15: Representación de dM/dT en IF2 para 5 T. Obtención de T_m y T_a .

Si repetimos este proceso para cada una de las $M(T)$ a diferentes campos, obtendremos las T_m y T_a para cada campo. En la Figura 2.16, se muestra el diagrama de fases de IF2, obtenido mediante este método.

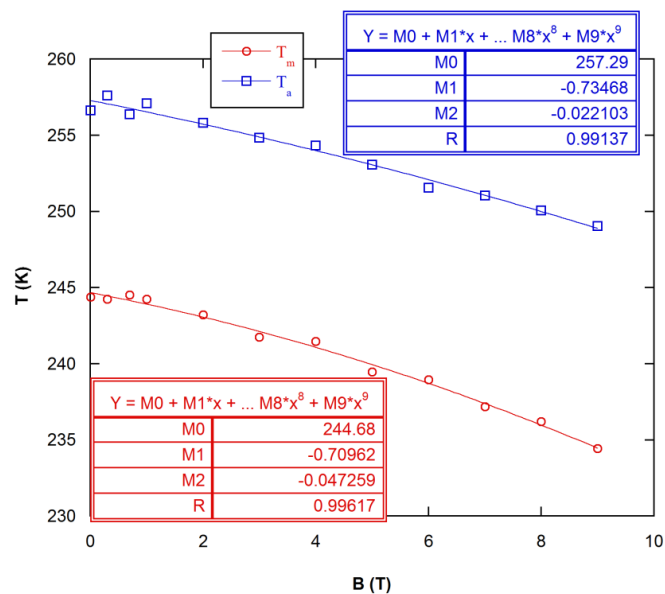


Figura 2.16: Diagrama de fases de IF2 con ajustes polinómicos de segundo orden.

Teniendo en cuenta todo lo explicado en la introducción teórica realizada en el CAPITULO I, era de esperar que la evolución de estas temperaturas fuera decreciente a medida que el campo aplicado aumentara. Esto es debido a que, el campo tiende a estabilizar la fase de mayor imanación, que es la fase austenita, haciendo que la transformación se desplace hacia temperaturas bajas a medida que aumenta el campo aplicado.

El ajuste nos sirve para poder obtener el valor de la variación de la temperatura frente al campo, para los diferentes campos. Una vez obtenidos bastará con sustituirlos en la ecuación (3).

Al hacer un ajuste polinómico de segundo orden tenemos dos ecuaciones de segundo grado para describir la evolución de las dos temperaturas, la T_m y la T_a . En este caso, tendremos dos funciones $T(H)$, y como lo que se necesita es la derivada, se hace la derivada de cada ajuste. Resultando dos ecuaciones en las que tendremos que sustituir el valor del campo en cada punto, para así obtener el valor de la variación de temperatura frente al campo.

El siguiente paso es, calcular la variación de la imanación para cada campo aplicado, en los dos procesos, el enfriamiento y el calentamiento. En el proceso de enfriamiento, se define $\Delta M_m = m_{Mf} - m_{Ms}$ donde m_{Mf} es el valor de la imanación al final del proceso y m_{Ms} el valor al comienzo. En el proceso de calentamiento, tendremos $\Delta M_a = m_{Af} - m_{As}$, donde m_{Af} y m_{As} están definidas de la misma forma que para el enfriamiento.

En la Figura 2.17, se observa cómo se han determinado, para el campo aplicado de 2 T, en el proceso de enfriamiento y el de calentamiento. Se comprueba que, el valor de la variación de la imanación para la transformación directa es negativo, ya que m_{Ms} siempre va a ser mayor que m_{Mf} .

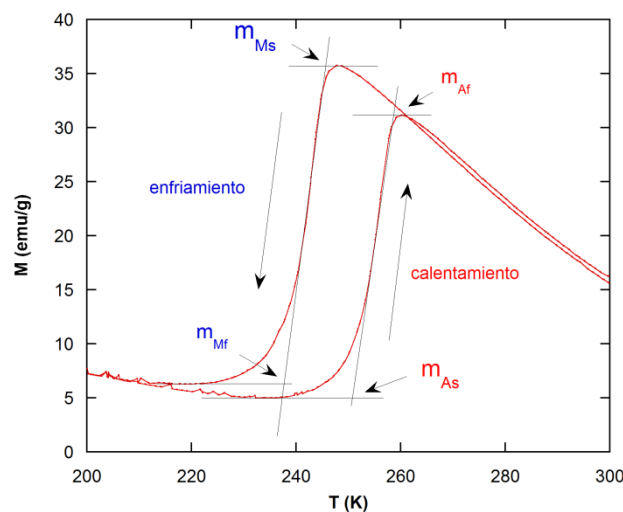


Figura 2.17: Explicación del proceso de obtención de m_{Ms} , m_{Mf} , m_{As} , m_{Af} .

Una vez realizado este proceso para todos los valores del campo magnético, se está en disposición de poder calcular la variación de la entropía en función del campo, para las dos transformaciones.

En la Figura 2.18, se muestran los valores de la ΔM y la ΔS . Se puede observar, cómo la variación de la imanación crece con el campo aplicado y que la entropía, a partir de 1 T, disminuye a medida que el campo aplicado crece.

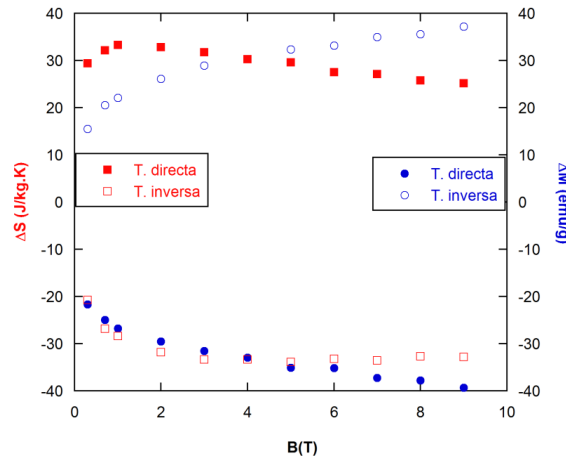


Figura 2.18: Variación de la imanación y de la entropía en la transformación martensítica directa e inversa, para la muestra IF2.

Este proceso, ha sido repetido con cada una de las otras cinco muestras, obteniendo para cada muestra, la dependencia de la imanación con la temperatura $M(T)$ para distintos campos aplicados. El diagrama de fase ($\mu_0 H - T_m$) y por último, la dependencia de ΔM y ΔS con el campo magnético.

Comenzamos con **IF0**:

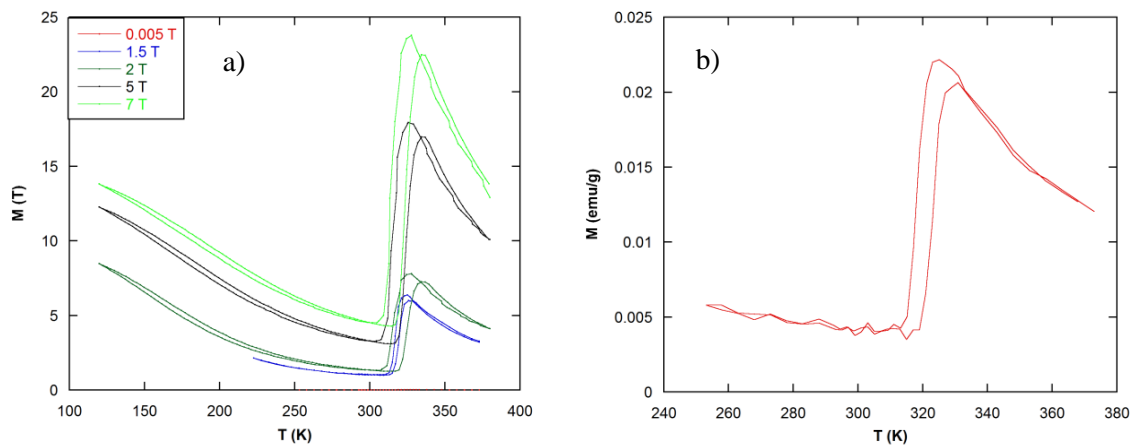


Figura 2.19: a) $M(T)$ a diferentes campos magnéticos para IF0. b) $M(T)$ para 0,005 Tesla aumentada.

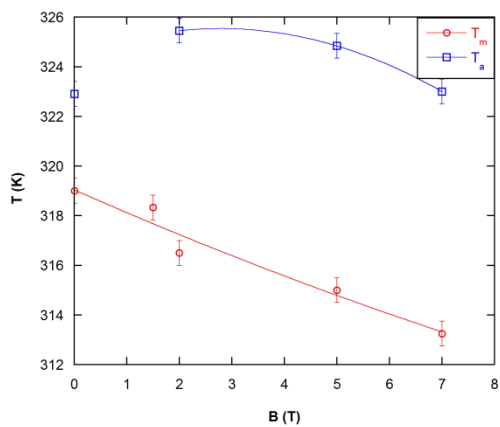


Figura 2.20: Diagrama de fases de IF0.

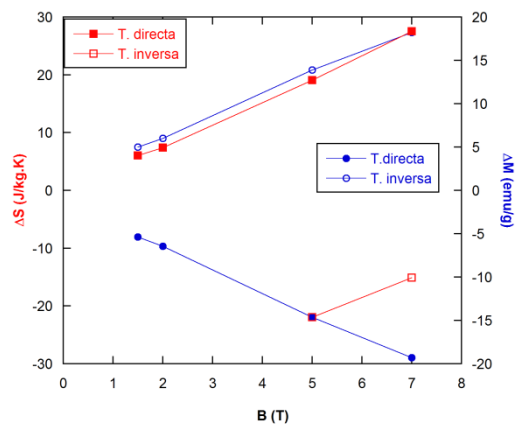


Figura 2.21: ΔM y ΔS para IF0.

A continuación se muestran las gráficas correspondientes a la muestra **IF3**:

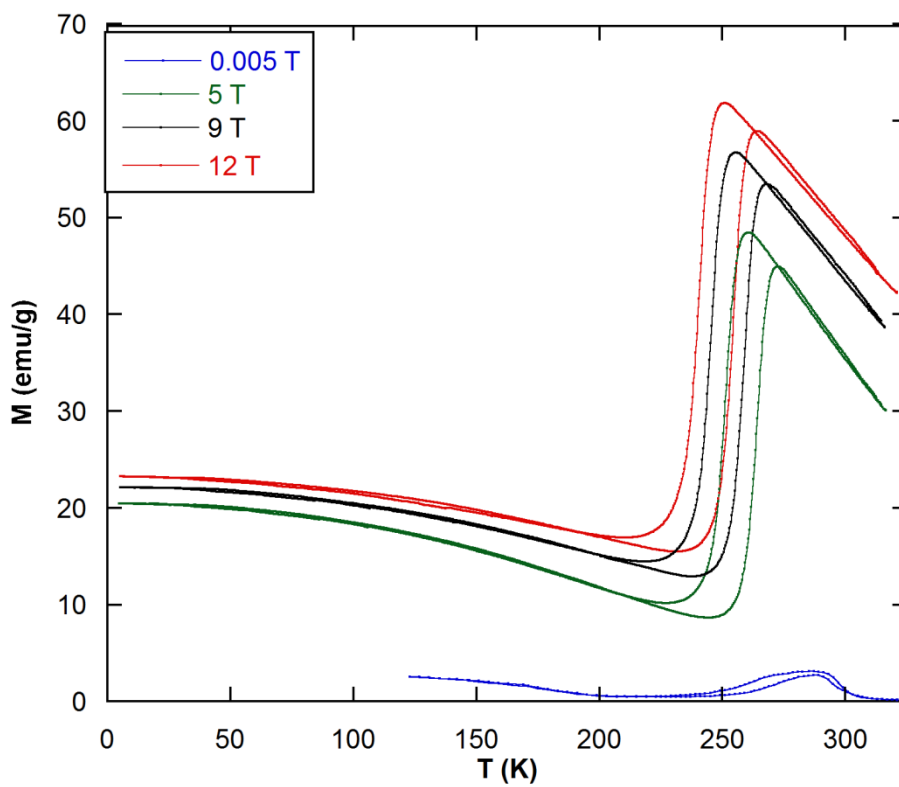


Figura 2.22: $M(T)$ para la muestra IF3.

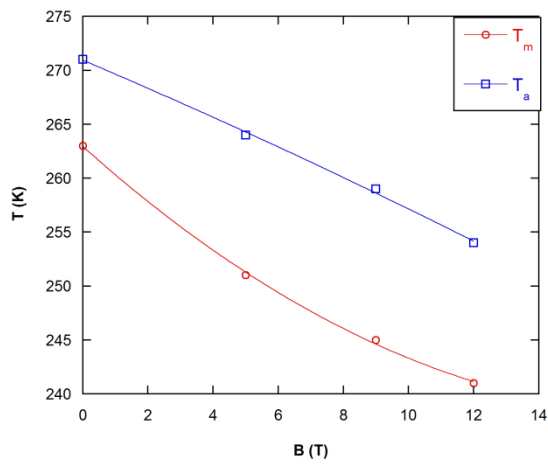


Figura 2.23: Diagrama de fases de IF3.

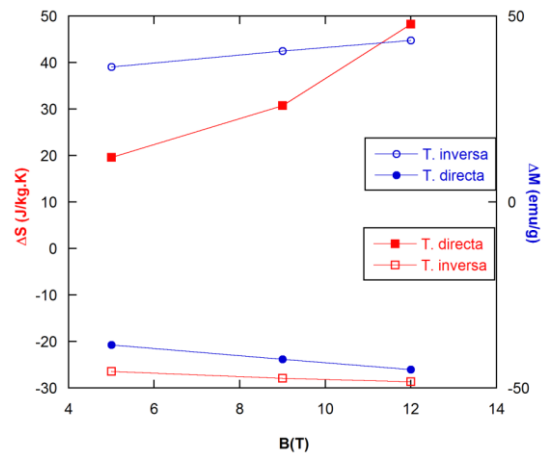


Figura 2.24: ΔM y ΔS para IF3.

Seguidamente se presentan las gráficas de **IF4**:

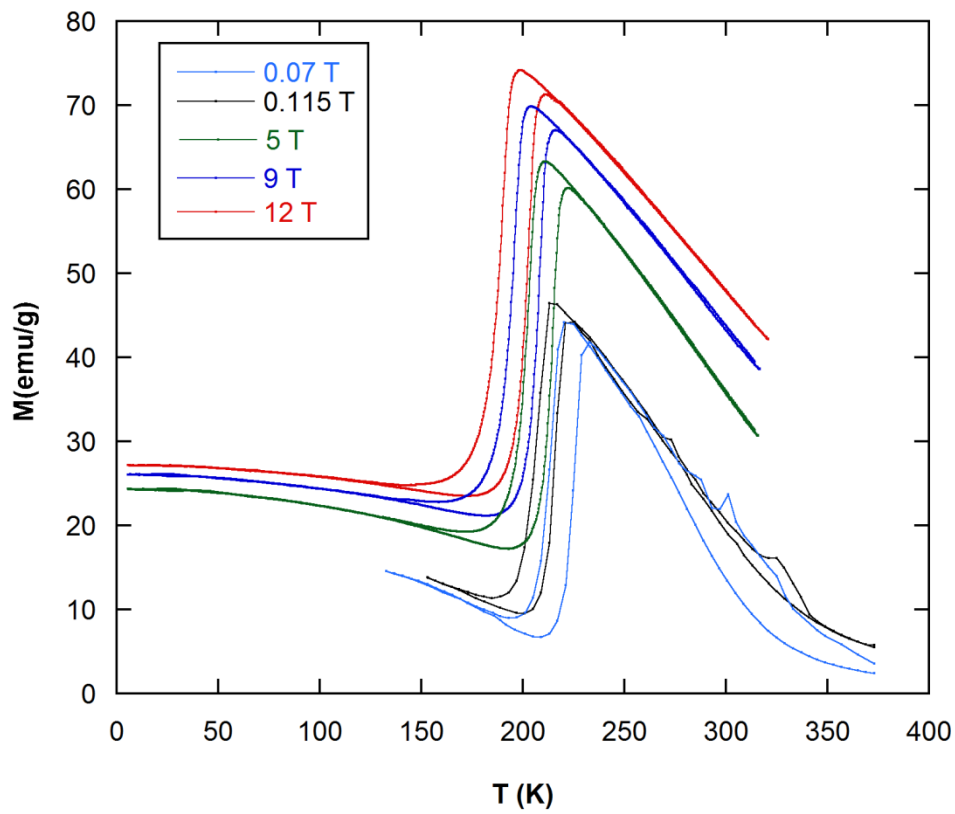


Figura 2.25: $M(T)$ para IF4 a diferentes campos.

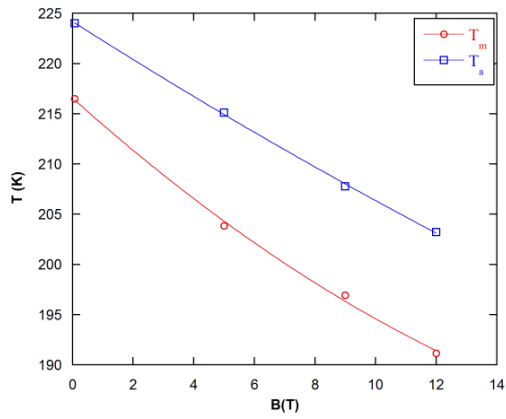


Figura 2.26: Diagrama de fases de IF4.

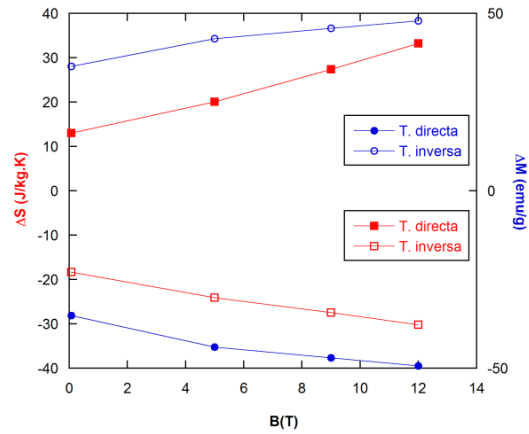


Figura 2.27: ΔM y ΔS para IF4.

A continuación se muestran las gráficas para la muestra **IF5**:

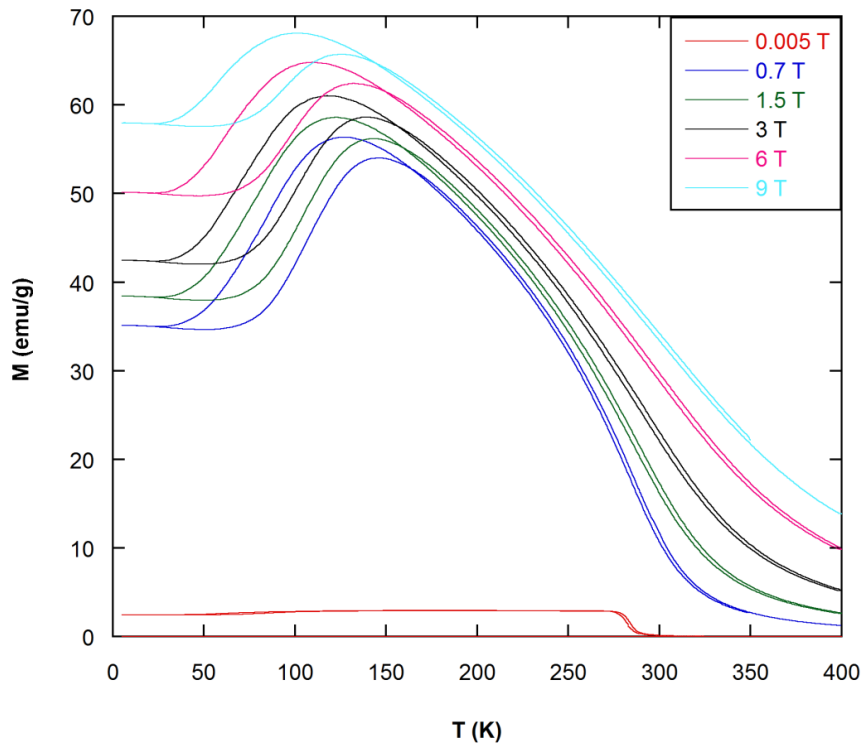


Figura 2.28: Gráficas $M(T)$ para diferentes campos magnéticos, muestra IF5.

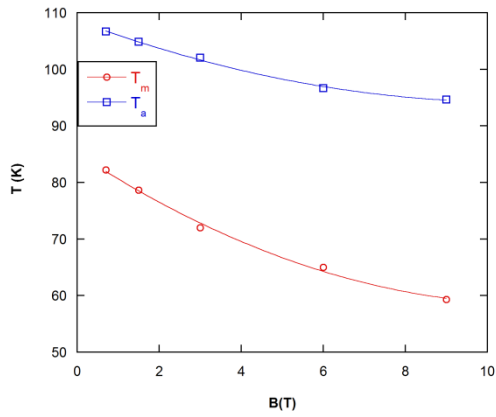


Figura 2.29: Diagrama de fases, muestra IF5.

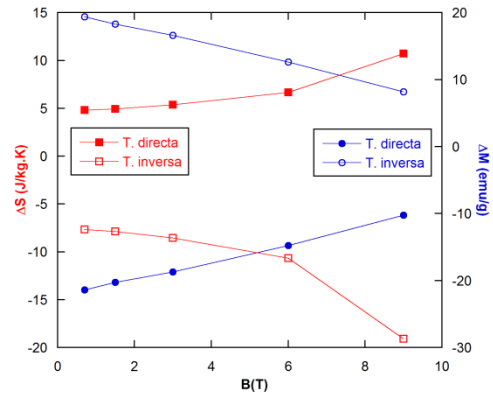


Figura 2.30: ΔM y ΔS para IF5.

Un hecho relevante que se observa, es que la variación de la imanación para esta aleación disminuye a medida que aumenta el campo. En las anteriores muestras, en cambio, la variación de la imanación tenía una tendencia ascendente con el campo.

Por último, presentamos los datos obtenidos para **IF6**:

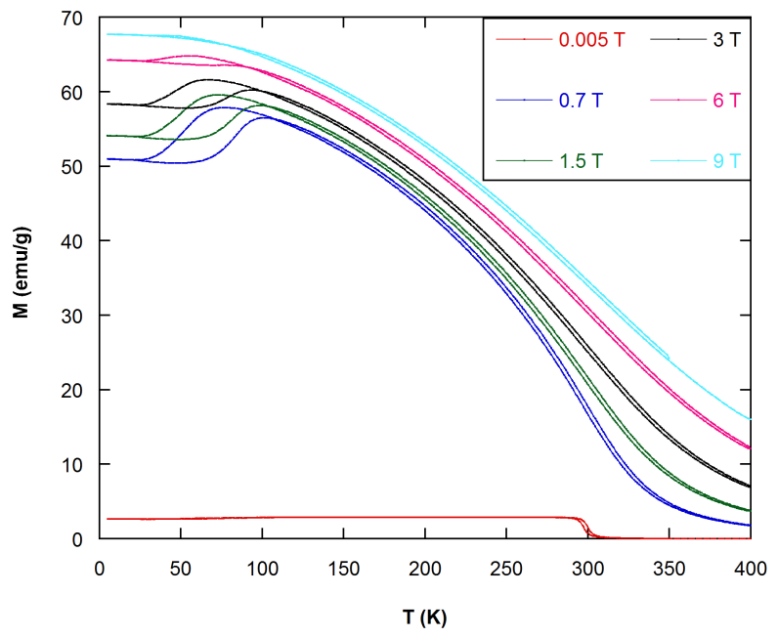


Figura 2.31: Gráfica $M(T)$ para los diferentes campos magnéticos aplicados, muestra IF6.

Para esta muestra, se observa cómo a medida que aumenta el campo, va desapareciendo la transformación. El fenómeno denominado "kinetic arrest", podría ser el causante de esta situación. Como comentamos en el capítulo anterior, al aplicar campo magnético, la fase con mayor imanación tiende a estabilizarse. En el caso de las MSMA esta fase es la austenita, pues bien, el "kinetic arrest", es el fenómeno por el cual, la aplicación de campo magnético hace que la fase austenita quede retenida y no se produzca transformación [16, 20, 21].

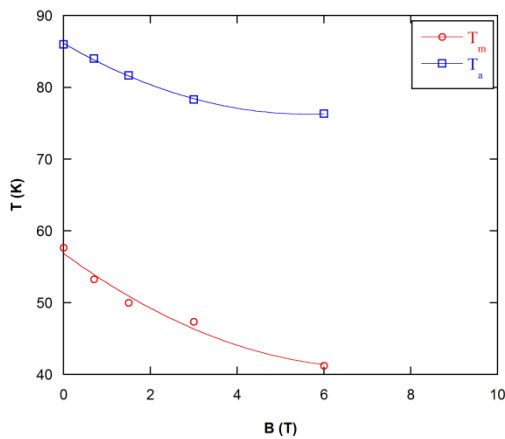


Figura 2.32: Diagrama de fases de la muestra IF6.

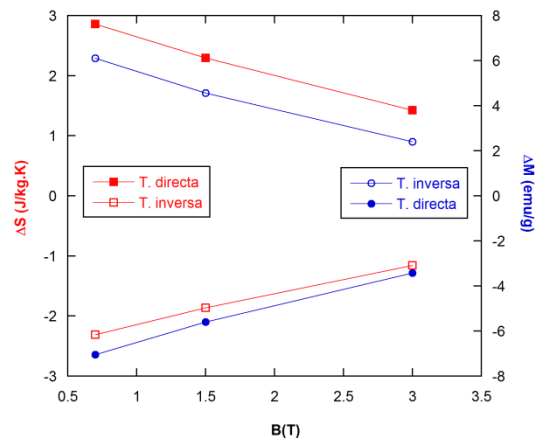


Figura 2.33: ΔM y ΔS para IF6.

De todo lo visto hasta ahora sobre las gráficas $M(T)$, hay que destacar varias cosas. En primer lugar, se observa que la imanación para la muestra IF0 es significativamente pequeña en comparación con los valores que alcanzan las demás muestras (Figura 2.19). Esto se debe, a que la temperatura de Curie está muy cerca de la temperatura de transformación, haciendo que la imanación no aumente mucho antes de sufrir la transformación.

En segundo lugar, los diagramas de fase, salvo para IF2, presentan un comportamiento diferente a lo estudiado hasta ahora en otras aleaciones magnéticas. En otras aleaciones, la variación de la temperatura de transformación con respecto del campo tendía a ser cada vez más grande. En cambio, en los diagramas de fase obtenidos en estas aleaciones, esta, tiende a ser cada vez más pequeña. La causa de este comportamiento puede deberse, a que la fase no está estabilizada, a la aparición de la fase- γ y al fenómeno de "kinetic arrest".

En tercer lugar, la variación de la entropía calculada a través de las gráficas de $M(T)$, salvo para IF2 e IF6, presenta un comportamiento opuesto al esperado, ya que debería disminuir en vez de aumentar. A pesar de que la manera habitual de calcularla es a través de la ecuación de Clausius-Clapeyron, esta relación termodinámica únicamente es válida para una situación de equilibrio. En este caso, la dependencia observada en los diagramas de fase indica una situación de no equilibrio en algunas de las aleaciones estudiadas. Por ello, la aplicación de la ecuación de Clausius-Clapeyron no será válida, obteniendo así un comportamiento de la variación de la entropía en función del campo aplicado opuesto al esperado.

Por último, como ya comentamos en la introducción teórica, la composición juega un papel muy importante en las propiedades de las aleaciones. A tenor de lo visto en los resultados, se comprueba este hecho y se observan dos comportamientos diferentes en función de la composición. Por una parte, se encontrarían las aleaciones IF0, IF2, IF3 e IF4 y por otra parte, las aleaciones IF5 e IF6.

Esta distinción en las propiedades, queda patente en el comportamiento de ΔM . Para el primer grupo (IF0, IF2, IF3 e IF4), la variación de la imanación aumenta a medida que aumenta el campo magnético. Para el segundo grupo (IF5 e IF6) en cambio, ΔM disminuye con el campo magnético.

La distinción hecha se observa también, tanto en las temperaturas de transformación como en el ancho de histéresis.

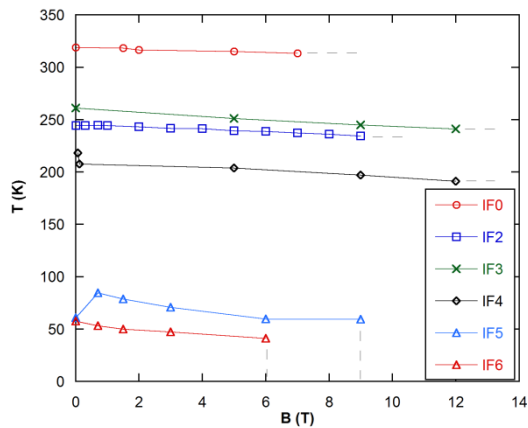


Figura 2.34: T_m para distintas aleaciones

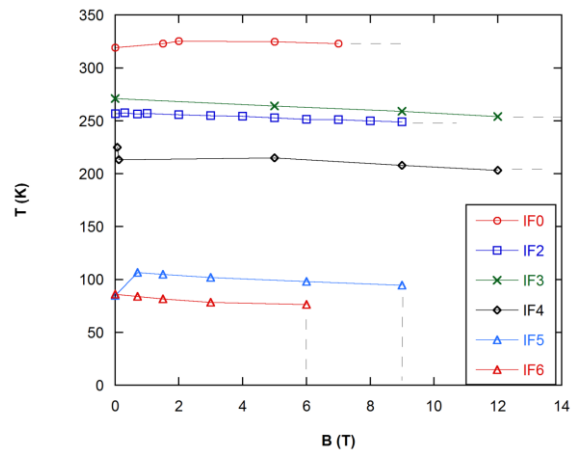


Figura 2.35: T_a para distintas aleaciones

En ambas figuras (Figura 2.34 y Figura 2.35), se observa una gran salto entre las temperaturas de transformación de las aleaciones del grupo IF0, IF2, IF3 e IF4 y las del grupo IF5 e IF6. Este, entre las muestras IF0 e IF4 es de, aproximadamente, 120 K. Mientras que, entre las muestras IF4 e IF5 es de, aproximadamente, 125 K.

De nuevo se constata el papel fundamental de la composición, ya que, las temperaturas de transformación de la muestra con 2% de Fe y 3% están cambiadas y es que la IF2 debería estar por encima de la IF3. Esto es debido a que en cada muestra no sólo varía el Ni y el Fe, si no que, están variando también los porcentajes de los otros elementos, debido a que, experimentalmente, resulta muy complicado controlar la composición.

En la Figura 2.36, se representa el ancho de histéresis obtenidos de las gráficas $M(T)$ a campos magnéticos bajos. En ella, se observa de nuevo esa distinción entre las distintas composiciones. Para las muestras del primer grupo, el valor del ancho de histéresis está entorno a los 9 K. Para las aleaciones del segundo grupo, este valor es significativamente mayor, es de aproximadamente 30 K.

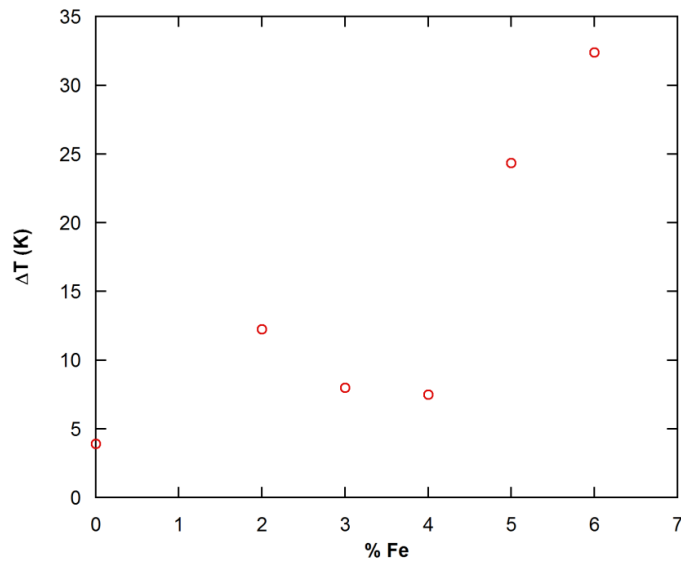


Figura 2.36: Representación del ancho de histéresis en función del % de Fe, obtenido a través de $M(T)$ para campos bajos.

En la Figura 2.37, recopilamos los datos de T_m , obtenidos a través de DSC y de $M(T)$, de esta última, a campo bajo y a 9 Teslas. En ella, se observa perfectamente la influencia del campo en la transformación así como la influencia de la composición.

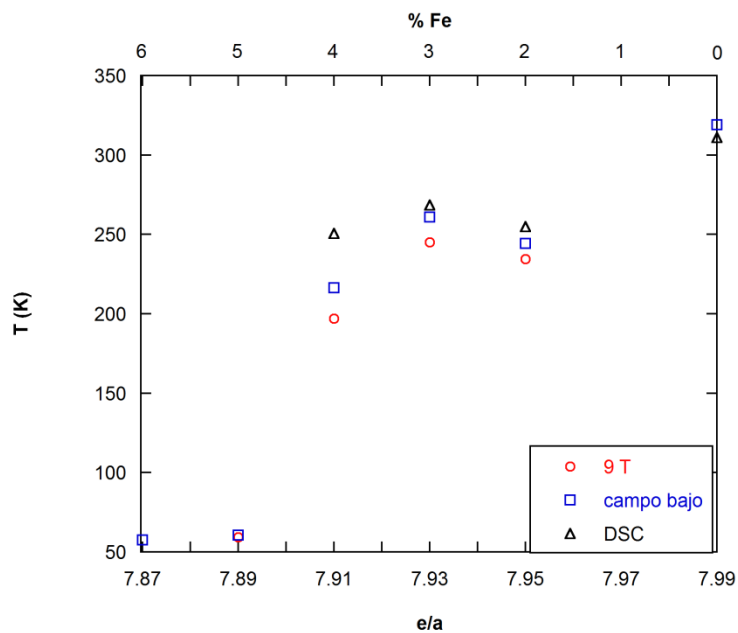


Figura 2.37: Representación de T_m frente a la concentración electrónica y el % de Fe. Datos de DSC y $M(T)$.

En la siguiente figura, Figura 2.38, está representada la temperatura de Curie, T_C obtenida de las gráficas de la imanación a campos bajos, frente a la concentración electrónica y el % de Fe.

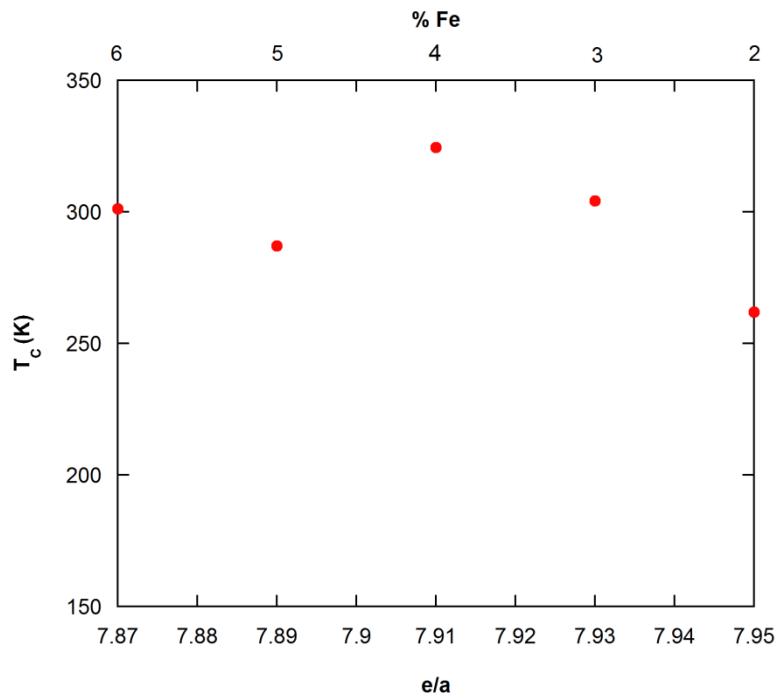


Figura 2.38: Temperatura de Curie obtenida para campos bajos de las gráficas de $M(T)$, en función de la concentración electrónica y del % de Fe.

Por último, en la Tabla 3 se resumen las temperaturas características, así como la variación de la entropía calculadas a partir de DSC, para IF0, IF2, IF3 e IF4. Se ha completado con los datos de IF5 e IF6, obtenidos de las gráficas $M(T)$ a campo magnético bajo. La variación de la temperatura de transformación T_m en función del campo, han sido obtenidas de los diagramas de fases.

	%Fe	e/a	T_m (K)	T_a (K)	A_s (K)	A_f (K)	M_s (K)	M_f (K)	ΔS (J/Kg.K)	*dT/dH (T.directa)
IF0	0	7.99	311	338	325	342	322	304	44.6	-0.9/-0.7
IF2	2	7.95	255	284	264	295	270	232	26.4	-0.7/-1.6
IF3	3	7.93	268	307	267	329	299	230	37.8	-2.7/-0.9
IF4	4	7.91	251	291	257	313	279	213	25.1	-2.7/-1.5
IF5	5	7.89	61	85	59	113	107	39	3.1	-4.5/-1.0
IF6	6	7.87	54	86	53	103	90	34	0.05	-4.0/-2.4

Tabla 3: Temperaturas de transformación martensítica, variación de la entropía en la transformación y variación de las temperaturas en función del campo para las aleaciones estudiadas. * Valor de la variación de la temperatura de transformación respecto del campo, dado en forma de intervalo. Para el mínimo/máximo campo magnético aplicado.

CAPITULO III

Conclusiones

3.1 Conclusiones

En este TFG, se han fabricado y estudiado seis aleaciones metamagnéticas con memoria de forma, con la siguiente composición: $Mn_{49}Ni_{42-x}Sn_9Fe_x$ ($x=0,2,3,4,5,6$ en % atómico). Se ha caracterizado la transformación estructural mediante medidas calorimétricas, se ha estudiado la influencia del campo magnético en la transformación estructural y se ha estudiado la influencia de la composición en la transformación estructural y magnética.

Una vez realizado el análisis de las distintas aleaciones podemos concluir lo siguiente:

1. La composición juega un papel fundamental en las propiedades de cada aleación, como se esperaba a tenor de los diversos estudios que han sido realizados de otras aleaciones de este tipo.

Mediante el estudio calorimétrico, se ha observado que a medida que aumenta la cantidad de Fe en la aleación disminuyen las temperaturas de transformación T_m y T_a . Se ha observado también, que la variación de entropía disminuye a medida que aumenta la cantidad de Fe.

2. A través de las medidas realizadas con los diferentes magnetómetros, se ha observado que, la aplicación de campo magnético desplaza la transformación martensítica hacia temperaturas bajas, determinando sus diagramas de fase.

La variación de las temperaturas de transformación en función del campo en los diagramas de fase, tiende a ser más pequeña. Este comportamiento es diferente a lo conocido hasta ahora en otras aleaciones de este tipo y probablemente, esté relacionado con la no estabilización de la fase, el fenómeno de "Kinetic arrest" y la aparición de la fase- γ .

La situación de no equilibrio observada en esta serie de aleaciones no nos ha permitido la utilización de la ecuación de Clausius-Clapeyron para la determinación de la variación de la entropía en función del campo magnético aplicado.

3. A través de las medidas magnéticas, se observa que el aumento de la cantidad de Fe en las aleaciones hace que las temperaturas de transformación disminuyan. Dentro de este comportamiento, se podrían distinguir dos grupos de aleaciones, por un lado IF0, IF2, IF3 e IF4, y por otro lado IF5 e IF6. Las T_m de IF4, para

diferentes campos, están alrededor de los 200 K y las de IF5 alrededor de los 75 K, hay una diferencia de 125 K. Mientras que la diferencia entre la IF3 y la IF4 es de aproximadamente 50 K.

Esta diferencia entre el primer grupo de aleaciones y el segundo se observa también en el ancho de histéresis. Para las aleaciones con menor contenido de Fe, se ha determinado una anchura en la transformación de unos 9 K, y de alrededor de 30 K para las de mayor contenido de Fe (IF5 e IF6).

También se ha determinado la influencia del Fe en la evolución de la variación de la imanación con el campo aplicado. Para el caso de las aleaciones con un contenido de Fe menor del 4 %, la ΔM aumenta con el campo aplicado, mientras que en aquellas con un porcentaje mayor disminuye.

Bibliografía

- [1] A. Ölander. *Zeitschrift für Kristallografie* 83 (1932) 145.
- [2] A. B. Greninger. *Nature* 141 (1938) 38.
- [3] W. J. Bhueler, F. E. Wang. *Ocean Engineering* (1967) 105.
- [4] Z. Nishiyama. *Martensitic Transformations*, Ed. M. Fine, M. Meshi, C. Wayman. Academic Press (1978).
- [5] L. C. Chang, T. A. Read. *AIME* 191 (1951) 47.
- [6] K. Otsuka, C. M. Wayman, *Shape Memory Materials*, Ed. K. Otsuka, C. M. Wayman, Cambridge University Press (1999).
- [7] D. A. Porter, K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 2nd edition Nelson Thornes (1992).
- [8] Silvia de la Flor. *Simulación numérica y correlación experimental de las propiedades mecánicas en las aleaciones con memoria de forma*. Tesis Doctoral (2005), UPC.
- [9] Sara Moreno Mayor. *Cinéticas de ordenamiento atómico en aleaciones con memoria de forma Ni-Mn-Ga. Influencia en la transformación martensítica*. Proyecto fin de carrera (2012), UPNA.
- [10] A. Planes, L. Mañosa, M. Acet. *Journal of Physics: Condensed Matter* 21 (2009) 233201.
- [11] Adrian Urdiáin Goñi. *Influencia de la adición de Ti en la transformación martensítica y las propiedades magneto-mecánicas de la aleación metamagnética con memoria de forma Ni-Mn-In*. Proyecto fin de carrera (2012), UPNA.
- [12] J. Enkovaara, A. Ayuela, A. T. Zayak, P. Entel, L. Nordstrom, M. Dube, J. Jalkanen, J. Impola, R. M. Nieminen. *Materials Science and Engineering A* 378 (2004) 52.
- [13] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handley, V. V. Kokorin. *Applied Physics Letters* 69 (1996) 1966.
- [14] A N Vasil'ev, V D Buchel'nikov, T Takagi, V V Khovachko, EÂ IE Âstrin, *Shape memory ferromagnets*, Russian Academy of Science (2003).

- [15] Zhigan Wu. *Development of Ni-Mn-based Ferromagnetic Shape Memory Alloys*. Tesis Doctoral (2011), University of Western Australia.
- [16] M. Acet, L. Mañosa and A. Planes. *Magnetic-field-induced effects in martensitic Heusler-based magnetic shape memory alloys*. Handbook of Magnetic Materials, Elsevier B.V. 19 (2011).
- [17] W. O. Rosa, L. González, J. García, T. Sánchez, V. Vega, L. Escoda, J. J. Suñol, J. D. Santos, M. J. P. Alves, R. L. Sommer, V. M. Prida, B. Hernando1. *Physics Research International* 2012 (2012) 794171.
- [18] V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, V. Sánchez-Alarcos. *Journal of Alloys and Compounds* 536S (2012) S308.
- [19] V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, V. Sánchez-Alarcos, J. A. Rodríguez-Velamazán. *Acta Materialia* 60 (2012) 1937.
- [20] R. Y. Umetsu, K. Ito, W. Ito, K. Koyama, T. Kanomata, K. Ishida, R. Kainuma. *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 1389.
- [21] W. Ito, K. Ito, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Koyama, K. Watanabe, A. Fujita, K. Oikawa, K. Ishida, T. Kanomata. *Applied Physics Letters* 92 (2008) 021908.
- [22] J. M. Barandiarán, V. A. Chernenko, P. Lázpita, J. Gutiérrez, J. Feuchtwanger. *Physical Review B* 80 (2009) 104404.
- [23] J. M. Barandiarán, V.A. Chernenko, E. Cesari, D. Salas, P. Lázpita et al. *Applied Physics letters* 102 (2013) 071904.
- [24] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes. *Nature Materials* 4 (2005) 450.
- [25] X. Jin, M. Marioni, D. Bono, S. M. Allen, R. C. O'Handley, T. Y. Hsu. *Journal of applied physics* 91 (2002) 10.
- [26] V. A. Chernenko, J. Pons, C. Seguí, E. Cesari. *Acta Materialia* 50 (2002) 53.
- [27] J. Pons, V. A. Chernenko, R. Santamarta, E. Cesari. *Acta Materialia* 48 (2000) 3027.