

eman ta zabal zazu



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatea  
Facultad de Ciencia y Tecnología



Gradu Amaierako Lana / Trabajo Fin de Grado  
Fisikako Gradua / Grado en Física

# Aleaciones con memoria de forma en base Hierro

Egilea/Autor/a:

Jago Txintxurreta Beitia

Zuzendaria/Director/a:

José María San Juan



### ABSTRACT

En este trabajo se ha realizado un estudio de las aleaciones con memoria de forma en base hierro, tanto a nivel teórico como práctico. Con tal propósito, en primer lugar se ha realizado una revisión general sobre las aleaciones con memoria de forma y la transformación martensítica: el proceso de transición de fase que confiere a estas aleaciones las propiedades de la memoria de forma y la superelasticidad. A su vez, se ha estudiado la Fricción Interna, una magnitud física de los materiales gracias al cual se pueden caracterizar procesos de transición de fase como la transformación martensítica. Por último, se ha estudiado la transformación  $\gamma - \varepsilon$ , proceso que ocurre en las aleaciones que han sido analizadas en el apartado experimental. Se han seleccionado dos muestras del tipo Fe-Mn-Si-Cr-Ni con concentraciones distintas, y se les han aplicado las técnicas de recocido, templado y de pulido, antes de realizarles las medidas de Fricción Interna a distintas temperaturas mediante Espectroscopia Mecánica.

### ABSTRACT

This paper analyses iron based shape memory alloys in both theoretical and experimental way. In order to do that, a general study about Shape Memory Alloys (SMA) and martensitic transformation has been made. This phase transitions gives to alloys the properties of superelasticity (SE) and shape memory effect (SME). The Internal Friction, a physical magnitude which is used to characterize phase transitions has also been studied, as well as, the  $\gamma - \varepsilon$  phase transition, which happens in Fe-SMA-s. The experimental part of the work has been completed with two Fe-Mn-Si-Cr-Ni samples with different concentrations. They have been annealed, tempered and finally polished before applying them the Mechanical Spectroscopy technique, in which the Internal Friction is measured at different temperatures.

# ÍNDICE

|   |    |
|---|----|
| ÍNDICE DE FIGURAS .....                   | iv |
| ÍNDICE DE TABLAS .....                    | v  |
| 1. INTRODUCCIÓN .....                     | 1  |
| 1.1. OBJETIVOS .....                      | 1  |
| 1.2. PRESENTACIÓN DE LOS SMA.....         | 1  |
| 1.2.1. HISTORIA .....                     | 2  |
| 1.2.2. TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA.....   | 3  |
| 1.2.3. Efecto Memoria de Forma (SME)..... | 5  |
| 1.2.4. Efecto Superelástico (SE).....     | 7  |
| 1.2.5. OTRAS CARACTERÍSTICAS.....         | 9  |
| 1.3. PRESENTACIÓN DE LOS Fe-SMA.....      | 10 |
| 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....            | 12 |
| 2.1. FRICCIÓN INTERNA.....                | 12 |
| 2.1.1. FUNDAMENTO FÍSICO .....            | 12 |
| 2.1.2. TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA.....   | 15 |
| 2.2. Aleaciones Fe-Mn-Si.....             | 20 |
| 2.2.1. TRANSFORMACIÓN MARTENSITICA.....   | 21 |
| 2.2.2. CARACTERÍSTICAS GENERALES.....     | 23 |
| 2.2.3. EFECTOS DE LA COMPOSICIÓN .....    | 25 |
| 2.2.4. EFECTOS DEL TRATAMIENTO .....      | 27 |
| 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES .....          | 29 |
| 3.1. SELECCIÓN DE LAS MUESTRAS.....       | 29 |
| 3.2. TRATAMIENTO TÉRMICO .....            | 30 |
| 3.2.1. EQUIPO DE TRATAMIENTO.....         | 30 |

|        |                                  |    |
|--------|----------------------------------|----|
| 3.2.2. | TÉCNICA.....                     | 31 |
| 3.3.   | PULIDO .....                     | 32 |
| 3.4.   | ESPECTROSCOPIA MECÁNICA .....    | 33 |
| 3.4.1. | EQUIPO DE FRICCIÓN INTERNA.....  | 33 |
| 3.4.2. | TÉCNICA.....                     | 36 |
| 4.     | RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....      | 39 |
| 4.1.   | RESULTADOS .....                 | 41 |
| 4.2.   | DISCUSIÓN.....                   | 44 |
| 4.2.1. | ANÁLISIS GENERAL .....           | 44 |
| 4.2.2. | FMS2-5 .....                     | 45 |
| 4.2.3. | FMS3-2 .....                     | 47 |
| 4.2.4. | COMPARACIÓN Y CONCLUSIONES ..... | 47 |
| 5.     | REFERENCIAS.....                 | 49 |

# ÍNDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| FIG.1. 1. ESQUEMA DE LAS DISTINTAS FASES CRISTALINAS, A NIVEL MACROSCÓPICO Y MICROSCÓPICO (21) .....  | 4  |
| FIG.1. 2. DIAGRAMA TENSIÓN-DEFORMACIÓN-TEMPERATURA QUE EXHIBE EL EFECTO DE MEMORIA DE FORMA DE UNA ALEACIÓN Ti-Ni (7). .....  | 6  |
| FIG.1. 3. DIAGRAMA TENSIÓN-DEFORMACIÓN QUE MUESTRA LA CURVA TÍPICA DEL EFECTO SUPERELÁSTICO (19).....   | 8  |
| FIG.1. 4 SE OBSERVA LA DEPENDENCIA QUE EXISTE ENTRE LA TENSIÓN APLICADA A UN SMA Y LAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMACIÓN. EN LA FIGURA A) VEMOS CÓMO LA RELACIÓN LINEAL QUE EXISTE ENTRE AMBAS, DADA POR LA ECUACIÓN (1.1), MIENTRAS QUE EN LA FIGURA B) SE APRECIA EL CAMBIO QUE EXPERIMENTAL LOS CICLOS SUPERELÁSTICOS A DISTINTAS TEMPERATURAS. FIGURA A) OBTENIDA DE (18) Y B) DE (20) ..... | 9  |
| FIG. 2. 1 DIFERENTES NIVELES DE ESFUERZO DURANTE CICLOS DE CARGA Y DESCARGA.....  | 14 |
| FIG. 2. 2: : LAS APORTACIONES DE LOS TRES TÉRMINOS A LA FRICCIÓN INTERNA DURANTE LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA (13).....   | 17 |
| FIG. 2. 3: ESPECTROS DE FI CON DISTINTAS RAMPAS DE TEMPERATURA (13) .....   | 19 |
| FIG. 2. 4 PLANO (111) $\Gamma$ Y SUS DIRECCIONES CRISTALOGRÁFICAS. EN LA FIGURA A) SE MUESTRA DENTRO DE LA ESTRUCTURA CÚBICA MIENTRAS QUE EN LA FIGURA B) SE OBSERVA EL APILAMIENTO ATÓMICO DEL PLANO Y LAS DIRECCIONES CRISTALOGRÁFICAS EN LA BASE CÚBICA [A B C] Y EN LA HEXAGONAL [ A B C D] .....   | 22 |
| FIG. 2. 5 SECUENCIA DE PLANOS CRISTALOGRÁFICOS DE LA ESTRUCTURA CÚBICA, Y LA DIRECCIÓN Y DIMENSIÓN DEL LDESPLAZAMIENTODESPLAZAMIENTO DEL PLANO C PARA OBTENER LA ESTRUCTURA HEXAGONAL.....  | 23 |
| FIG.3. 1: PÉNDULO DE TORSIÓN INVERTIDO GORBEA. EL SISTEMA CRIOGÉNIO SE COLOCA ALREDEDOR DE LA BARRA QUE DESCENDE DEL SISTEMA MECÁNICO. ....   | 34 |
| FIG.3. 2: ESQUEMA DEL SISTEMA MECÁNICO DEL PÉNDULO DE TORSIÓN INVERTIDO GORBEA. IMAGEN MODIFICADA (17).....   | 35 |
| FIG.3. 3: SISTEMA DE SUJECIÓN DE LA MUESTRA DENTRO DEL PÉNDULO. A) MUESTRA. B) BARRA. C) SOPORTE PARA FACILITAR EL MONTAJE. ESTA FOTO PERTENECE A UN PÉNDULO DE TORSIÓN INVERTIDO QUE NO ES EL GORBEA, PERO EL SISTEMA DE SUJECIÓN ES SIMILAR EN AMBOS PÉNDULOS.....  | 36 |

|  |    |
|--|----|
| FIG.4. 1: ESPECTRO DE LA FRICCIÓN INTERNA Y LA VARIACIÓN DEL MÓDULO, QUE PERTENECE A LA CUARTA MEDIDA REALIZADA A LA MUESTRA DE FMS3 ..... | 39 |
| FIG.4. 2: ESPECTROS DE F.I. Y VARIACIÓN DE MÓDULO OBTENIDOS DE LAS MEDICIONES REALIZADAS A LA MUESTRA FMS2-5. ....                         | 42 |
| FIG.4. 3: ESPECTROS DE F.I. Y VARIACIÓN DE MÓDULO OBTENIDOS DE LAS MEDICIONES A LA MUESTRA FMS3-2.....                                     | 43 |

## ÍNDICE DE TABLAS

|   |    |
|---|----|
| TABLA 1: NOMBRE Y COMPOSICIÓN DE LAS MUESTRAS DE FMS (10).....  | 21 |
| TABLA 2: TEMPERATURAS DE TRANSFORMACIÓN Y TEMPERATURAS DE LOS PICOS DE F.I. DE LAS CUATRO MEDICIONES REALIZADAS A LA MUESTRA FMS2-5 ..... | 43 |
| TABLA 3: TEMPERATURAS DE TRANSFORMACIÓN Y TEMPERATURAS DE LOS PICOS DE F.I. DE LAS CUATRO MEDICIONES REALIZADAS A LA MUESTRA FMS3-2 ..... | 44 |

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es el estudio de las aleaciones con memoria de forma en base hierro, tanto a nivel bibliográfico como experimental.

Para la parte teórica ha sido necesaria la adquisición de conocimientos sobre distintos temas sobre la física del estado sólido y de metalurgia física. Se ha utilizado material bibliográfico acerca de las aleaciones con memoria de forma en general, y las de base hierro en particular, transiciones de fase en estado sólido y fricción interna, así como técnicas experimentales de tratamiento y estudio de materiales metálicos.

Por otro lado, la parte experimental se ha llevado a cabo realizando varias mediciones de fricción interna sobre dos aleaciones con memoria de forma en base hierro, así como el tratamiento previo de estas muestras. Los resultados obtenidos las mediciones se han analizado poniendo en práctica los conocimientos adquiridos sobre el tema mediante la revisión bibliográfica. En esta parte experimental he recibido ayuda por parte del equipo que trabaja en el Grupo de Investigación en Metalurgia Física del Departamento de Física de la Materia Condensada (DFMC) de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la UPV-EHU.

Las muestras utilizadas en este trabajo pertenecen un proyecto de colaboración en el que participó el DFMC, y ya fueron investigadas en un trabajo de tesis doctoral anterior. En este trabajo se han realizado pruebas distintas, utilizando un equipamiento más avanzado que el que había anteriormente.

Como último objetivo, la escritura del presente documento, en el que se trata de resumir y explicar lo más claramente posible el trabajo realizado, dando la base teórica necesaria para su comprensión, y explicando los resultados obtenidos.

## 1.2. PRESENTACIÓN DE LOS SMA

Las aleaciones con memoria de forma, también conocidas como SMA (Shape Memory Alloys), son aleaciones que presentan las propiedades mecánicas de efecto de memoria de forma, SME (Shape Memory Effect) y superelasticidad, SE (Superelasticity). Gracias a estas propiedades, estos materiales son capaces de recuperar la forma original tras sufrir deformaciones que en otro tipo de metales superarían el límite elástico. Estos efectos son causados por un cambio de fase en



la estructura cristalina llamada Transformación Martensítica, y que se da bajo ciertas condiciones.

Estas propiedades hacen que los SMA tengan multitud de aplicaciones potenciales. Hoy en día se utilizan en campos tan variados como la medicina, construcción, electrónica...

### 1.2.1. HISTORIA

La Transformación Martensítica fue descubierta por primera vez en la última década del siglo XIX por Adolf Martens. La propiedad de la memoria de forma tiene su origen en esta transición de fase, aunque en un principio se pensó que era un proceso irreversible.

El efecto de memoria de forma fue descubierto en 1932 en una muestra de Oro-Cadmio por el investigador A. Ölander. Más tarde, en 1950 L.C. Chang y T.A.Read observaron estos cambios en la microestructura del mismo material (1). En 1938 también se observó este efecto en una aleación de Cobre-Zinc.

En 1949, los investigadores Kurdjumov y Khandros (2) observaron la reversibilidad del proceso de transformación, gracias a la termoelasticidad de la transformación martensítica de ciertas aleaciones.

En 1963, Büehler y sus colaboradores lo descubrieron en una aleación de Niquel-Titanio (Ni-Ti) (3). Este descubrimiento fue inesperado, ya que el objetivo de los experimentos que se estaban llevando a cabo con la aleación de Ti-Ni no estaban enfocados a estudiar la memoria de forma. A partir de ese momento, en la década de los 70, se desarrollaron en EEUU más aleaciones con estos componentes, la más famosa de las cuales se conoce como Nitinol, que coge su nombre de los laboratorios en los que se elaboró y patentó (Niquel Titanium Naval Ordnance Laboratory).

Desde el inicio de su producción para la industria, la aleación más utilizada en los SMA ha sido el NiTi, al que se le han añadido compuestos ternarios para cambiar y mejorar algunas de sus propiedades (4) (temperaturas de transformación, resistencia a la corrosión, fatiga...). También se ha utilizado el Cobre (Cu) como base para los SMA, que da como resultado aleaciones que tienen algunas propiedades inferiores a los de NiTi (resistividad eléctrica, facilidad de extrusión, resistencia a la corrosión, biocompatibilidad...), pero que tiene otras ventajas sobre estos, no solo en cuanto a precio, sino en la facilidad de fabricación y manipulación, particularmente a micro y nano escala.

También se han utilizado aleaciones con memoria de forma de base de Hierro (Fe-SMA). En la década de los 80 se descubrió que la aleación Fe-Si-Mn tenía la propiedad de la memoria de forma (5), y a partir de ahí las aleaciones con base de hierro han sido investigadas y desarrolladas para obtener propiedades similares a las de NiTi. Como en un principio no se obtuvieron los resultados deseados, las líneas de investigación se apartaron de los Fe-SMA, aunque recientemente se han obtenido grandes resultados con aleaciones Fe-Ni-Co-Al (6).

### 1.2.2. TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA

Las dos características principales de los SMA, tanto el SME como la SE tienen su origen en la Transformación Martensítica, que es una clase particular de transición de fase displaciva.

La mayoría de los metales y cerámicas tienen sus átomos ordenados de forma regular en una estructura tridimensional llamada estructura cristalina. Esta estructura se puede ver alterada por las condiciones externas que afectan al material, como pueden ser la temperatura, la presión...

Las transiciones de fase en los sólidos se pueden clasificar en dos grupos: las reconstructivas y las displacivas.

En las reconstructivas, los enlaces entre los iones que forman la estructura cristalina se rompen, y los iones se desplazan a nuevos puntos de equilibrio mediante un proceso de difusión. Para que estas transiciones ocurran tienen que darse condiciones de altas temperaturas, ya que de lo contrario, la transición sería muy lenta.

En las displacivas se produce un desplazamiento cooperativo de los átomos que forman el cristal a lo largo de unas distancias pequeñas (inferiores a las distancias atómicas). De esta manera, el material tendrá una nueva estructura cristalina, pero los átomos tendrán los mismos primeros vecinos que tenían en la estructura original.

La transformación Martensítica es una transición de fase displaciva. Está caracterizada por un desplazamiento de cizalla de los átomos. La fase inicial, llamada Austenita, suele tener una simetría de la red cristalina alta, generalmente cúbica. Al bajar la temperatura por debajo de la temperatura de transformación martensítica, la estructura cristalina cambia, pasando a una fase con una simetría cristalográfica menor llamada martensita.

La martensita suele nuclear a partir defectos de la red (dislocaciones y faltas de apilamiento) que hay en la austenita. Alrededor estos puntos, la red se deforma dando lugar a cristales de martensita que pueden extenderse en distintas direcciones dentro de la propia fase austenita. Estos cristales se llaman “variantes”. El apilamiento de dichas variantes puede dar lugar a dos tipos de martensita. Si las variantes están “autoacomodadas”, es decir, crecen en direcciones alternadas, la deformación que sufre la red no se traduce en un cambio de la forma macroscópica del material, ya que la deformación que crea una variante se contrarresta con la deformación de la siguiente. En este caso se dice que es una “martensita replegada” o “twinned martensite”. Si las variantes crecen, en su mayoría, en una dirección determinada, entonces sí que habrá una deformación del material a nivel macroscópico. En este caso la martensita estará “reorientada”, y se denominará “martensita desplegada” o “detwinned martensite”.

Al calentar un material que está en fase martensita se dará la transición de fase inversa, volviendo a la fase austenita las variantes de martensita que se habían creado al bajar la temperatura. La transformación austenita-martensita se denomina transformación directa, mientras que la transformación martensita-austenita es la transformación inversa. En la Fig.1. 1 podemos ver esquemáticamente las distintas fases cristalinas de un SMA.

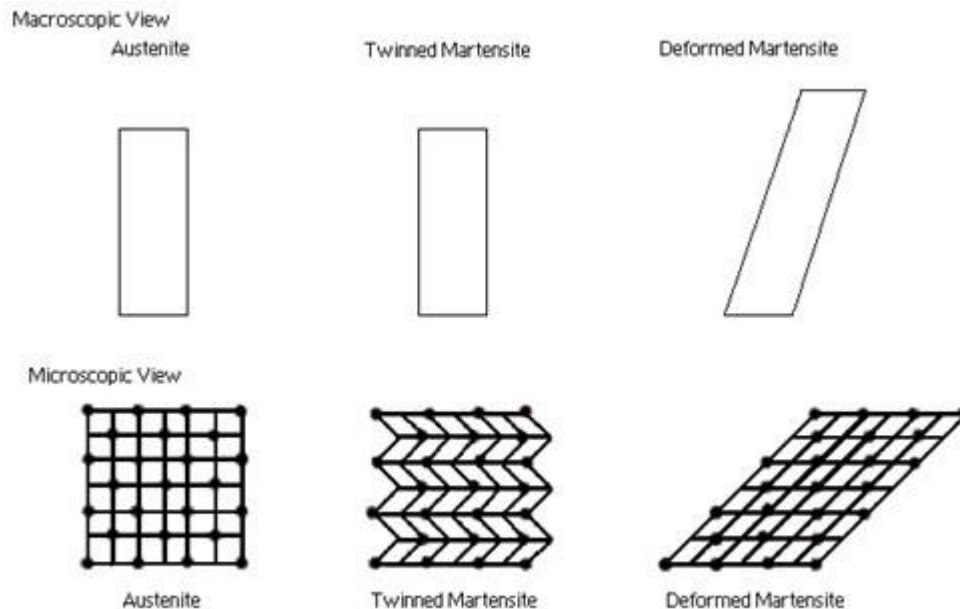


Fig.1. 1. Esquema de las distintas fases cristalinas, a nivel macroscópico y microscópico (21)

Los cambios en la estructura cristalina causan cambios en las propiedades físicas del material. Así, haciendo mediciones de distintas propiedades del material

(resistividad eléctrica, fricción interna...) se puede saber a qué temperaturas ocurre la transformación.

La transformación martensítica es un proceso que ocurre dentro de un intervalo de temperaturas. Para acotar este intervalo se utilizan cuatro temperaturas significativas para las transformaciones martensíticas, y que son las que corresponden a las temperaturas en las que empieza y acaban las transformaciones directas e inversas. El inicio de la transformación directa se da en  $M_S$  (martensitic start), y termina en  $M_F$  (martensitic finish), mientras que la transformación inversa empieza en  $A_S$  (austenitic start) y acaba en  $A_F$  (austenitic finish).

Las temperaturas de transformación no coinciden para la transformación directa y a inversa; es decir,  $M_F$  no tiene el mismo valor que  $A_S$  ni  $A_F$  tiene el mismo valor que  $M_S$ , por lo que es un proceso con histéresis, como veremos tanto en la revisión bibliográfica como en los resultados experimentales. La magnitud de la histéresis, que, según el material, puede variar de unos pocos grados hasta más de cien grados centígrados, es un factor de gran importancia para las propiedades mecánicas del material. Por ello, hay que tener en cuenta la magnitud de la histéresis a la hora de elegir un SMA para utilizarlo en una aplicación determinada

La transformación martensítica también se puede inducir aplicando una tensión al material, como veremos más adelante, y es lo que se conoce como efecto superelástico.

### 1.2.3. Efecto Memoria de Forma (SME)

La Fig.1. 2 muestra el mecanismo del efecto de memoria de forma mediante un diagrama de tensión-deformación-temperatura (7).

- Una aleación con memoria de forma está en fase austenita a una temperatura superior a la  $M_S$  (punto A del diagrama).
- Al enfriarlo por debajo de  $M_F$ , la estructura cristalina cambia, creando variantes de martensita autoacomodadas (punto B del diagrama).
- Aplicando una carga, el material se deforma, primero elásticamente, hasta llegar a un valor de carga  $\sigma_S$ , a partir de la cual, las variantes de martensita se reorientan en la dirección favorecida por la carga. Esta reorientación se aprecia en el "plateau" que vemos entre  $\sigma_S$  y  $\sigma_F$ , que es la tensión en la que las variantes se han reorientado del todo.

En este punto, la martensita ha pasado de estar replegada a estar desplegada.

Si seguim

os aplicando más tensión, el material se deformará elásticamente según el módulo de elasticidad de la martensita desplegada, punto C del diagrama.

- Al retirar la carga, el material volverá a la forma que tenía cuando la martensita se había reorientado del todo, punto D del diagrama.
- Calentando la martensita desplegada, al alcanzar la temperatura  $A_s$ , empezará la transformación inversa a la fase austenita, punto E del diagrama. Este proceso concluirá al llegar a la temperatura  $A_f$ , punto F del diagrama. En este instante, el material se encontrará en fase austenita, y habrá recuperado la forma inicial, que tenía en el punto A.

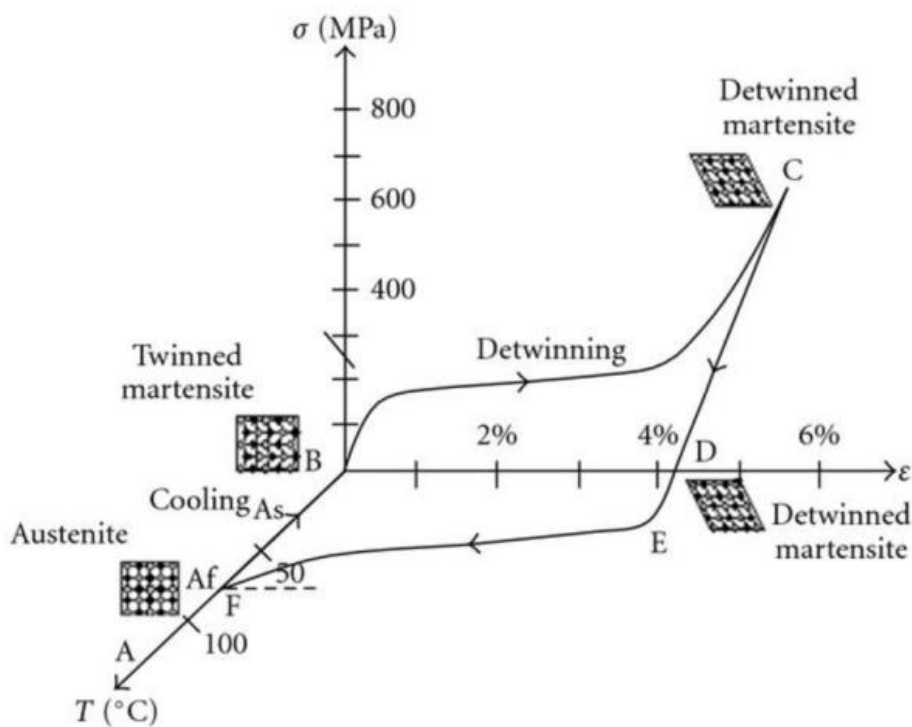


Fig.1. 2. Diagrama tensión-deformación-temperatura que exhibe el efecto de memoria de forma de una aleación Ti-Ni (7).

La deformación que algunos SMA son capaces de recuperar es superior al 8%, mientras que la tensión que el material puede ejercer al recuperar la forma inicial puede superar los mil MPa. Así, estos materiales pueden llegar a ofrecer una densidad de energía del orden de  $10^7$  J/m<sup>3</sup>, que es tres órdenes de magnitud superior a otros materiales que se utilizan para la fabricación de actuadores (8).

### 1.2.4. Efecto Superelástico (SE)

En la Fig.1. 3 vemos esquemáticamente la representación del efecto superelástico en un diagrama de tensión-deformación.

- En el punto A el material está en una temperatura superior a  $A_f$  en la que la fase austenita es estable. Se le aplica una tensión y el material se deforma elásticamente hasta que la tensión supera  $\sigma^{Ms}$ , punto B del gráfico.
- En este momento se empieza a producir la transformación martensítica inducida por tensión. Durante la transformación, el material es fácil de deformar. El “plateau” entre el punto B y el C indica que con un aumento de carga pequeño se obtiene una gran deformación. Esto ocurre hasta alcanzar la tensión  $\sigma^{Mf}$ , que indica el final de la transformación martensítica. En este momento nos encontramos en el punto C del diagrama.
- Si la carga sigue aumentando, el material se deformará elásticamente con el módulo elástico de la martensita desplegada, que se aprecia entre el punto C y D del diagrama. Si la tensión siguiera aumentando, la martensita desplegada se deformaría plásticamente, y entonces el material no podría recuperar la forma original.
- Al retirar la tensión del material, este volverá a la forma inicial en un proceso que tiene tres fases: primero se recuperará elásticamente hasta el punto E, en el que la disminución de la tensión da inicio a la transformación martensítica inversa,  $\sigma^{As}$  (punto E). Después, se dará la transformación inversa hasta la tensión  $\sigma^{Af}$ , que indica que la martensita ha desaparecido (punto F). Por último, el material recuperará elásticamente la forma inicial con el módulo de elasticidad del material en fase austenita.

Como se puede observar es un proceso con histéresis, ya que las tensiones a las que ocurren las transformaciones, al igual que pasa con las temperaturas, no son las mismas en la transformación directa y la inversa.

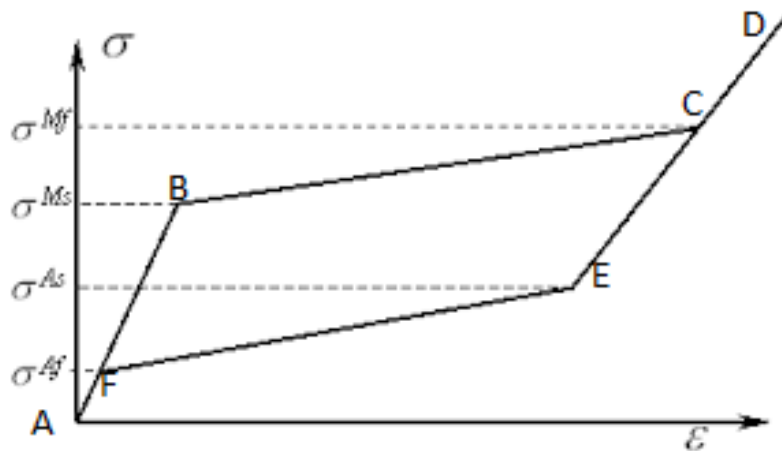


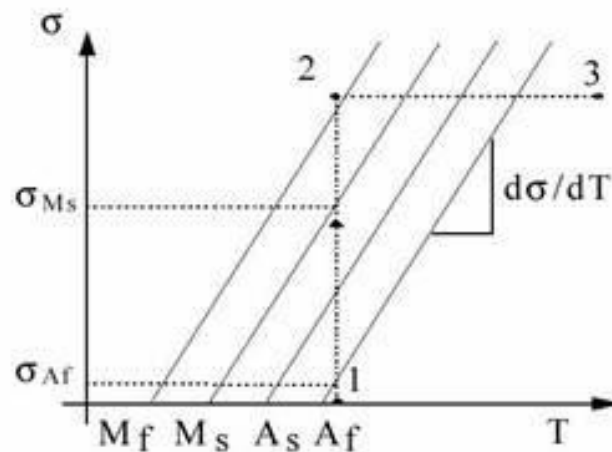
Fig.1. 3. Diagrama tensión-deformación que muestra la curva típica del efecto superelástico (19)

Aunque el efecto superelástico es un proceso que ocurre a temperatura constante, la temperatura a la que ocurre tiene una gran importancia en este fenómeno. Esto se debe a que las tensiones a las que ocurren las transformaciones de fase tienen dependencia lineal con la temperatura. Esta relación viene descrita por la ecuación de Clausius-Clapeyron (8):

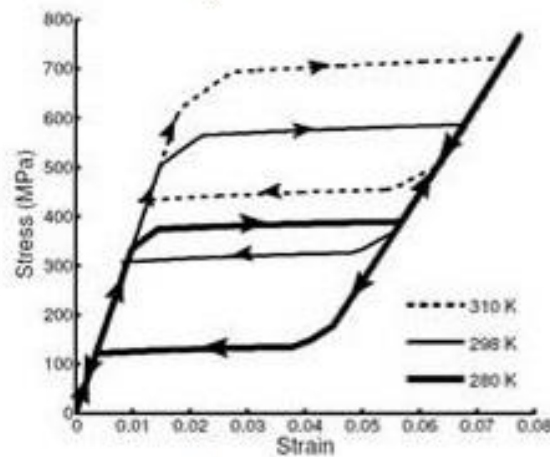
$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{\Delta H^{Tr}}{\epsilon T_0} \quad (1.1)$$

donde  $\sigma$  es el valor de la tensión a la que ocurre una transición de fase,  $\Delta H^{Tr}$  es la entalpía de transformación,  $\epsilon$  es la deformación asociada a la transformación cristalográfica y  $T_0$  es la temperatura de equilibrio. Esto es, la temperatura a la que la energía libre de Gibbs de la austenita y la martensita son las mismas. Como es difícil de medir, se considera  $T_0$  como la temperatura intermedia entre  $M_S$  y  $A_F$  (8).

De esta manera relacionamos las tensiones de transformación  $\sigma^{M_S}$ ,  $\sigma^{M_F}$ ,  $\sigma^{A_S}$  y  $\sigma^{A_F}$  con las temperaturas  $M_S$ ,  $M_F$ ,  $A_S$  y  $A_F$ . En la Fig.1. 4 vemos la dependencia que hay entre las tensiones y las temperaturas de transformación.



a)



b)

Fig.1. 4 Se observa la dependencia que existe entre la tensión aplicada a un SMA y las temperaturas de transformación. En la figura a) vemos cómo la relación lineal que existe entre ambas, dada por la Ecuación (1.1), mientras que en la figura b) se aprecia el cambio que experimentan los ciclos superelásticos a distintas temperaturas. Figura a) obtenida de (18) y b) de (20)

Esto implica, también, que la temperatura de transformación depende de la tensión a la que está sometido el material, factor a tener en cuenta al diseñar actuadores de SMA.

### 1.2.5. OTRAS CARACTERÍSTICAS

Hasta ahora hemos descrito de manera general el SME y la SE, explicando brevemente el efecto de las distintas variables que existen en estos procesos. La principal variable que hemos examinado ha sido cómo la temperatura a la que ocurre el efecto superelástico cambia los valores de las tensiones de



transformación. Pero hay que mencionar que hay otros muchos factores que determinan las características de los procesos de los SMA. El tratamiento térmico aplicado al material, el tratamiento mecánico, la velocidad de calentamiento y enfriamiento del material en el SME, la composición del material, en suma todo aquello que modifica la microestructura, son factores a tener en cuenta en estos procesos, como veremos más adelante.

El doble efecto de memoria de forma es un buen ejemplo de la importancia que tienen estos factores. Para que un material tenga la cualidad del doble efecto de memoria de forma es necesario “entrenarlo”. Mediante un tratamiento mecánico, el material va a ser capaz de recordar la forma que tenía tanto en la fase austenita (efecto de memoria de forma simple), como en la fase martensita (doble efecto de memoria de forma). Es decir, al calentar el material por encima de  $A_F$  adoptará una forma determinada, mientras que al enfriarlo por debajo de  $M_F$ , el material se deformará para adoptar otra forma.

### 1.3. PRESENTACIÓN DE LOS Fe-SMA

En 1982, una aleación de Fe-Mn-Si (FMS) fue considerada como SMA (5), gracias al efecto de memoria de forma que exhibía. A partir de entonces se han desarrollado varios tipos de SMA con base de hierro, como el Fe-Pt, Fe-Pd y Fe-Co-Ni-Ti, aunque únicamente las FMS han sido utilizadas con éxito en el campo de la industria (9).

La fase austenita de los Fe-SMA se denomina fase  $\gamma$ , y tiene una estructura cúbica centrada en las caras. Dependiendo de la aleación, la austenita se puede transformar en tres martensitas distintas (10) :

- Martensita  $\alpha'$ : tiene una estructura cúbica centrada o tetragonal centrada, que se encuentra en las aleaciones Fe-Pt, Fe-Ni-C y Fe-Ni-Co-Ti. Presenta memoria de forma cuando se forma en plaquetas finas.
- Martensita  $\epsilon$ : tiene una estructura hexagonal compacta, y aparece en aleaciones de Fe-Mn, Fe-Cr-Ni y Fe-Mn-Si-(Cr)-(Ni). Esta última aleación es la que se va a estudiar en este trabajo.
- Martensita TCC: tiene una estructura tetragonal centrada en las caras, y es la menos corriente; solo se ha encontrado en algunas aleaciones Fe-Pt y Fe-Pd.

La aleación FMS ha sido previamente estudiada y se han hecho un gran esfuerzo para crear una aleación con un gran efecto de memoria de forma, fuerza, resistencia a la corrosión, soldabilidad y plasticidad para fines industriales, y así obtener una SMA más barata que el conocido Ti-Ni, y que además tuviera

propiedades similares o superiores a este. Aunque esto no ha sido posible hasta el momento, se han obtenido buenos resultados para esta aleación, después de ser tratado adecuadamente, tanto en el modo de fundición y tratamientos térmicos como en el tratamiento mecánico posterior.

Debido a la gran histéresis térmica que presentan los FMS entre su transformación directa e inversa, que supera el centenar de grados centígrados (10), el efecto superelástico no se ha podido obtener en estas aleaciones, ya que la tensión necesaria para inducir la transformación martensítica directa a una temperatura superior a  $A_F$  deformaría plásticamente la aleación. Por lo tanto, este material no tiene las características adecuadas para ser utilizado como sensor-actuador.

Por otra parte, las temperaturas de transformación dependen de la proporción de cada compuesto del material. En el modo de uso más general de los FMS, la temperatura de transformación  $M_S$  se establece unos pocos grados por debajo de la temperatura ambiente (10). Al elevar la temperatura por encima de  $A_F$ , el material recuperará la forma que tenía a temperatura ambiente. La tensión de recuperación ejercida por los FMS es de una magnitud considerable. Estas características hacen de los FMS un material adecuado para reforzar puntos delicados de ciertas estructuras, más que para la función de sensor-actuador, propio de los Ti-Ni.

Así, aunque no han conseguido el objetivo de desbancar a los Ti-Ni del mercado, han sido utilizados con éxito en la construcción, como junta de tubos o eclisas para railes de tren.

Por último, cabe destacar que recientemente se han obtenido resultados similares a los del Ti-Ni con la aleación Fe-Ni-Co-Al (6), (11).

## 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. FRICCIÓN INTERNA

La transformación martensítica da lugar a cambios en la estructura cristalina de un material que crean variaciones en las propiedades físicas de los materiales. Al igual que la transformación martensítica, otras transiciones de fase, o cambios en las propiedades del material pueden ocurrir a distintas temperaturas. A la hora de diseñar un producto, el conocimiento de dichas temperaturas es esencial, ya que un cambio en las propiedades físicas del material afectaría severamente a las prestaciones del producto.

Hay varios métodos que se utilizan para conocer el comportamiento de las propiedades físicas de un material con respecto a la temperatura, como calorimetría diferencial de barrido DSC, la medición de la resistividad eléctrica y/o la susceptibilidad magnética, así como la Espectroscopia Mecánica, entre otras.

En este trabajo se han utilizado la última técnica, pues es la que nos da la información más completa sobre las temperaturas de transformación, y se basa en la medición de la Fricción Interna y la Variación de Módulo del material. Por lo tanto, en la siguiente sección se explicarán distintos aspectos de esta propiedad, y como se puede utilizar para investigar las propiedades del material.

#### 2.1.1. FUNDAMENTO FÍSICO

La regla más conocida y general que define la relación entre la tensión aplicada a un material y la deformación que sufre, es la Ley de Hooke.

$$\sigma = E\varepsilon \quad (2.1)$$

donde E es el módulo de elasticidad, que establece la relación lineal entre la tensión  $\sigma$  y la deformación  $\varepsilon$ .

Esta ecuación implica directamente tres postulados:

- Para cada valor de  $\sigma$  hay un solo valor de equilibrio  $\varepsilon$ , y viceversa. La recuperación total de la forma es un corolario de este postulado, ya que a tensión nula, la deformación se recuperará hasta el valor inicial.
- El valor de equilibrio se alcanza de manera instantánea

- La relación entre  $\sigma$  y  $\epsilon$  es lineal.

El módulo depende directamente de las fuerzas interatómicas, y las reglas indicadas se cumplen bajo condiciones específicas de elasticidad. Esta ley no tiene en cuenta la anisotropía del material, la temperatura a la que sucede, la magnitud de la carga, los tratamientos térmicos, los defectos cristalinos, las impurezas, y muchas otras variables que afectan realmente al proceso.

Está demostrado que la Ley de Hooke es aplicable para deformaciones inferiores a  $1 \times 10^{-6}$ , ya que en esta escala las dislocaciones no se despegan de los anclajes, y la densidad y la distribución de los defectos no es alterada. Un esfuerzo externo que supere el límite en el que es aplicable la Ley de Hooke produce en el material cambios en las variables internas que tendrán dependencia temporal. Esto significa que una vez aplicado un esfuerzo, tendrá que pasar un cierto tiempo antes de que la deformación alcance el estado de equilibrio. A este reordenamiento de las variables del material se le denomina relajación. Como las variables que estamos analizando en esta ocasión son mecánicas, a este fenómeno se le denomina relajación mecánica.

La dependencia de la deformación elástica con respecto al tiempo se denomina efecto anelástico. Estos tres postulados definen la anelasticidad:

- Para cada valor de  $\sigma$  hay un solo valor de equilibrio  $\epsilon$ , y viceversa.
- El valor de equilibrio se alcanza al discurrir un cierto tiempo.
- La relación entre  $\sigma$  y  $\epsilon$  es lineal. Esto significa que si un esfuerzo  $\sigma_1(t)$  produce una deformación  $\epsilon_1(t)$ , y un esfuerzo  $\sigma_2(t)$  produce una deformación  $\epsilon_2(t)$ , entonces un esfuerzo  $\sigma_1(t) + \sigma_2(t)$  produce una deformación  $\epsilon_1(t) + \epsilon_2(t)$ .

La recuperación completa de la forma es un corolario del primer postulado, aunque en este caso, la recuperación también será dependiente del tiempo. También hay que indicar que el segundo postulado no implica que toda la respuesta del material será anelástica; una parte de la deformación alcanzará el equilibrio instantáneamente, mientras que otra lo hará tras un tiempo.

En la Fig. 2. 1 vemos distintos ciclos de carga y descarga aplicados a un material. En el caso (a), la tensión ejercida es inferior al límite elástico  $\sigma_E$ , y no llega a alterar las variables internas del material, por lo que el comportamiento de este sigue la Ley de Hooke. Si se supera este límite elástico, caso (b), el material sufrirá la relajación anelástica, por lo que sus propiedades mecánicas cambiarán. A partir de esta tensión, los ciclos de carga y descarga producirán un lazo de histéresis mecánica cerrado. Vemos en el caso (c) que material exhibe dos módulos elásticos: uno

relajado, una vez superado el  $\sigma_E$ , y que corresponde al material que ha alcanzado la deformación de equilibrio; y el no relajado, que corresponde a tensiones inferiores al límite elástico. Existe una tensión límite a partir de la cual la deformación que sufre el material será irreversible, y el lazo de histéresis quedará abierto. Se le denomina límite anelástico  $\sigma_A$ .

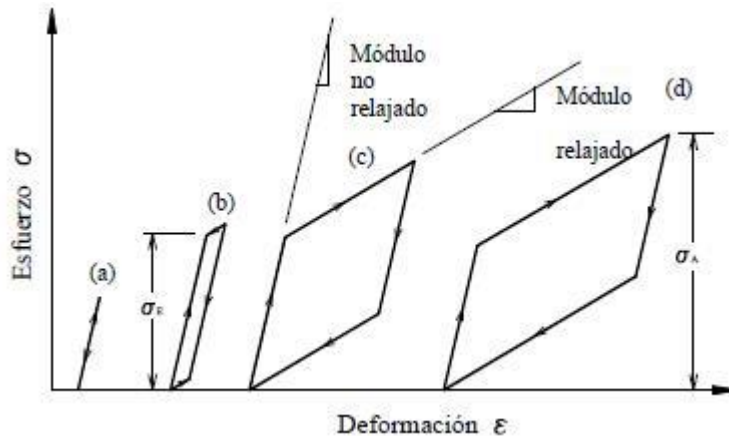


Fig. 2. 1 Diferentes niveles de esfuerzo durante ciclos de carga y descarga

Consideremos un experimento idealizado en el que tenemos una lámina/barra firmemente atada por un extremo a una pared. La lámina está en un entorno sin aire, y despreciamos el efecto del peso de la lámina y su anclaje a la pared. La lámina se encuentra en su posición de equilibrio hasta que la flexionamos con nuestra mano, alejándola de su posición inicial, pero sin llegar a deformarla plásticamente. Al soltarla, la lámina empezará a oscilar con una amplitud  $A_0$  y la frecuencia natural de la barra.

Si la lámina tuviera un comportamiento ideal como el que describe la Ley de Hooke, oscilaría eternamente con esta misma amplitud y frecuencia. Lo que vemos, en cambio, es que la amplitud de las oscilaciones va disminuyendo hasta que deja de oscilar y alcanza el equilibrio inicial. Sabiendo que no hay rozamiento con el aire, y el anclaje es ideal, la razón de este comportamiento se debe a que la energía entregada por la mano ha sido disipada en pérdidas internas por el propio material. Esta pérdida irreversible de energía se denomina Fricción Interna.

El comportamiento anelástico que he descrito anteriormente está directamente relacionado con la Fricción Interna. El retraso que tiene la deformación con respecto al esfuerzo aplicado en el comportamiento anelástico es consecuencia del tiempo que tardan las variables internas en alcanzar el valor de equilibrio. Estas variables internas cambian por efecto de corrientes térmicas, cambio de momentos magnéticos o movimiento de los defectos de la red, que bajo una fuerza

externa, “saltan” de un estado de equilibrio a otro. El cambio de cada una de estas unidades microscópicas implica un gasto de energía irreversible. Este gasto de energía es lo que hemos descrito anteriormente como Fricción Interna.

Es evidente que la cantidad y tipo de unidades móviles dentro de la red (defectos, dislocaciones...) estará relacionado con la cantidad de energía disipada en los procesos anelásticos, y por lo tanto, con el tiempo de retrasos. Obteniendo el valor de la Fricción Interna será posible cuantificar los fenómenos anelásticos, y así conocer el retraso que hay entre la tensión y la deformación.

La espectroscopia mecánica utiliza mediciones de Fricción Interna para obtener información sobre la estructura de un material. Se trata de realizar un esfuerzo  $\sigma_0$  con una frecuencia  $\omega$  sobre el material, sin que se produzca una deformación permanente, y medir el desfase entre el esfuerzo aplicado y la respuesta del material, en modo de deformación. De esta manera se puede obtener información sobre la energía disipada durante el proceso de carga y descarga.

Hay que mencionar la importancia de la frecuencia de la tensión que se aplica durante la espectroscopia mecánica. Si la frecuencia es muy alta (del orden del MHz o kHz), las unidades móviles de la microestructura no tendrán tiempo suficiente para llegar al estado de equilibrio, la estructura no podrá relajarse y por lo tanto no habrá Fricción Interna. En cambio, si la frecuencia es demasiado baja, el tiempo de retraso entre tensión y deformación será muy pequeño comparado con el periodo de la oscilación, y por lo tanto, la Fricción Interna medida será nula. Las mediciones más altas de la Fricción Interna se obtienen cuando  $\omega\tau = 1$ , donde  $\tau$  es el tiempo de relajación de las unidades móviles de la microestructura. Las frecuencias a la que se trabaja en espectroscopia mecánica varían entre unas decenas de kHz algunos mHz, utilizando equipos diferentes, pero en el caso que nos ocupa hemos utilizado un péndulo de torsión en oscilación forzada que trabaja entre 5Hz y 1 mHz.

### 2.1.2. TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA

Para obtener una información completa sobre un material, se realizan mediciones de Fricción Interna bajo distintas condiciones. En la espectroscopia mecánica, las variables de las que depende la medición son la temperatura a la que se realiza, la amplitud de la tensión aplicada y la frecuencia de esta. Normalmente se hace un barrido en una de estas variables, para conocer el comportamiento del material con respecto a estas variables (12) (13).

Sin embargo, cuando no estamos analizando un proceso de relajación interno, sino una transformación de fase, la situación es muy diferente en lo que concierne a la medida de la fricción interna. En este último caso, el cambio de las variables de la medición actúa como una sonda de la estructura interna del material, y el valor de las mediciones de Fricción Interna tiene un comportamiento específico. Estos valores dependen de las variables cinéticas del proceso que ha producido el cambio en la estructura, como lo son la velocidad con la que cambia la temperatura o la frecuencia de las oscilaciones. A estos cambios en los valores de la Fricción Interna se les denomina Efectos Transitorios (12) (13).

Según el tipo de fenómeno que se haya producido en el material, podemos hablar de dos tipos de efectos transitorios:

- Irreversibles: Cuando el material sufre cambios que no le permitirán volver al estado original: transiciones de fase por difusión, procesos de precipitado, cambios microestructurales irreversibles.
- Reversibles: Cuando el material padece transiciones de fase displacivas y que tienen la propiedad de ser reversibles, como la transformación martensítica o la ferroeléctrica.

Las mediciones durante la transformación martensítica evidencian que hay tres términos que contribuyen a la Fricción interna:

$$FI(T) = FI_{Tr}(T) + FI_{PT}(T) + FI_{Int}(T) \quad (2.2)$$

- El término Transitorio,  $FI_{Tr}$ , es la parte que de la  $FI$  que procede de los cambios de las condiciones de las mediciones, que en este caso es el cambio de temperatura. Aparece únicamente durante el calentamiento y el enfriamiento de la muestra, y se anula si la temperatura es constante. Su valor alcanza su máximo en forma de pico durante la transformación martensítica, y tiene dependencia de la velocidad del cambio de temperatura, y de la frecuencia y la amplitud de las oscilaciones.
- El término de Transición de Fase,  $FI_{PT}$ , que corresponde a la contribución de la microestructura cuando se está dando la transición de fase.
- El término Intrínseco,  $FI_{Int}$ , corresponde a la contribución de cada fase, austenita y martensita, y depende únicamente de la microestructura de estas.

Para el estudio completo de los datos de  $FI$  obtenidos durante una transformación martensítica es necesario separar cada uno de los tres términos. En la Fig. 2. 2 podemos ver la evolución de cada una de las aportaciones a la  $FI$  total en función de la temperatura.

Es posible obtener la  $FI_{Tr}$  mediante el siguiente experimento. Se trata de obtener el valor de la  $FI$  total bajo determinadas condiciones de  $\dot{T}$ ,  $\omega$  y  $\sigma_0$ . Después, bajo las mismas condiciones se hacen las mismas mediciones pero a temperatura constante. Es decir, se detiene la rampa de calentamiento o enfriamiento cada cierto intervalo de temperatura, y se mide el valor de la  $FI$  cuando la temperatura se estabilice. Después, se continúa con la rampa de temperatura. De esta manera se obtiene lo que se denomina el "Espectro Isotérmico", y que se compone de las aportaciones de la  $FI_{PT}$  y la  $FI_{Int}$ . Como hemos dicho antes, la  $FI_{Tr}$  se anula si la temperatura es constante. Restando el Espectro Isotérmico al espectro de la  $FI$  total quedará únicamente la aportación que hacen los efectos transitorios.

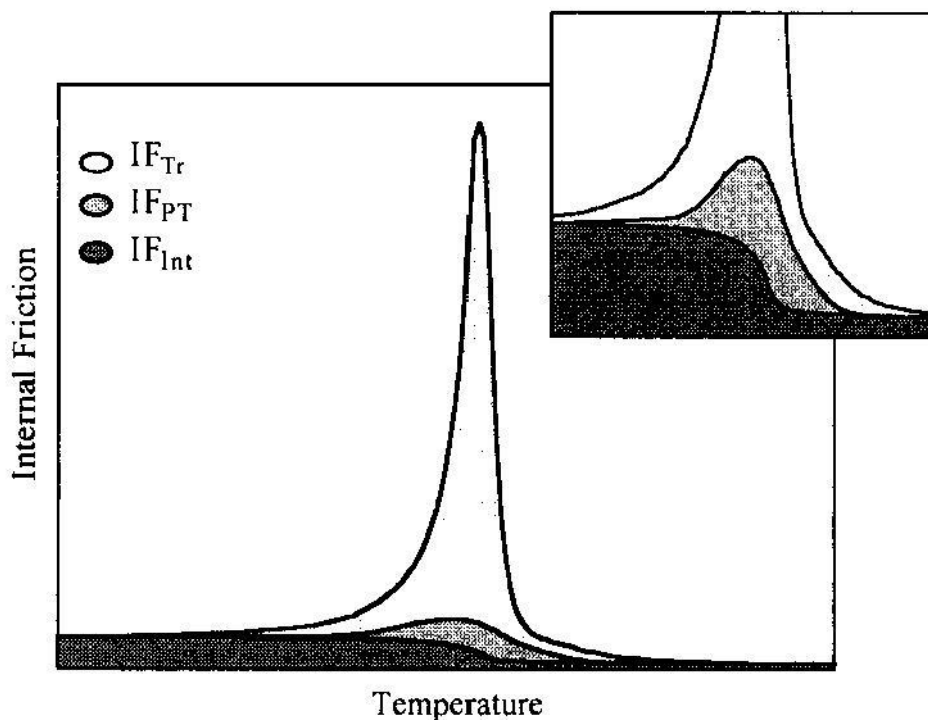


Fig. 2. 2: : Las aportaciones de los tres términos a la Fricción Interna durante la transformación martensítica (13)

También hay que mencionar que si la frecuencia de las oscilaciones con las que se hacen las mediciones de la fricción interna no es la adecuada, el espectro de la  $FI$  que se obtiene será similar al Espectro Isotérmico.

Para estudiar los efectos transitorios que suceden durante procesos de transiciones estructurales, como la transformación martensítica, es necesario un gran número de datos experimentales. Para obtenerlos hay que hacer mediciones de  $FI$  bajo distintas condiciones. Los resultados de las mediciones dependen de varios factores como los ya mencionados  $\omega$ ,  $\sigma_0$  y  $\dot{T}$  (sobre todo de este último), así como de otros factores como  $n(T)$ , la fracción de volumen transformado. Se han desarrollado varios modelos matemáticos que explican el comportamiento de la



Fricción Interna durante la transformación martensítica en función de las variables que he mencionado y que fueron revisados en (13).

La  $FI_{Tr}$  es directamente proporcional al ratio de la temperatura,  $\dot{T}$ , e inversamente proporcional a la frecuencia  $\omega$ . La relación de estos parámetros respecto a la  $FI_{Tr}$  se puede expresar de la siguiente manera:  $FI_{Tr} \propto \dot{T}^p / \omega^l$ , siendo el valor de  $p$  y  $l$  igual a uno en la mayoría de los modelos. Por otra parte, todos los modelos coinciden en que hay una relación lineal entre  $FI_{Int}$  y  $\partial n / \partial T$ , que es el cambio de la fracción de volumen transformado respecto al cambio de temperatura. Por lo tanto, se concluye que todos los modelos tienen una estructura básica similar:

$$FI_{Tr}(T) = K \frac{\partial n}{\partial T} f(\omega, \sigma_0, \dot{T}) \quad (2.3)$$

donde  $K$  es una constante, distinta según el modelo, y  $f(\omega, \sigma_0, \dot{T})$  es una función de  $\omega$ ,  $\sigma_0$  y  $\dot{T}$ .

Para obtener información más detallada del espectro de la FI es necesario separar las tres contribuciones, y estudiar cada una de estas por su parte. Por ejemplo, la dependencia de la  $FI_{Int}$  respecto a  $n(T)$  se utiliza para conocer la fracción de volumen transformado. Para determinar la validez de los distintos modelos que explican la transformación martensítica hay que obtener la contribución de la transición de fase al espectro de la FI.

Se han desarrollado varios métodos de análisis de datos para separar las tres contribuciones, cuyo objetivo es obtener la expresión de la fracción de volumen transformada en función de la temperatura,  $n(T)$ . Principalmente se utilizan tres métodos distintos: el isotérmico, el iterativo y el de la rampa de temperatura (14).

El primero utiliza el espectro isotérmico y su relación con  $n(T)$  para obtener los tres espectros. El segundo utiliza una función matemática que representa la  $FI_{Int}$ , además del espectro total de la FI. Mediante las relaciones entre las contribuciones a la FI y un proceso matemático iterativo separa los tres espectros. Por último está el método de la rampa de temperatura. Consiste en utilizar una gran cantidad de datos experimentales obtenidos con distintas rampas de temperatura, y a partir de ellas interpolar las funciones matemáticas que ajustan el modelo matemático que representa la transformación a la data obtenida.

- **METODO DE LA RAMPA DE TEMPERATURA**

Este método aprovecha la relación que hay entre la fricción interna y la velocidad con la que cambia la temperatura,  $\dot{T}$ , también denominado rampa de

temperatura. Con distintas rampas obtenemos distintos espectros de fricción interna, como podemos ver en la Fig. 2. 1.

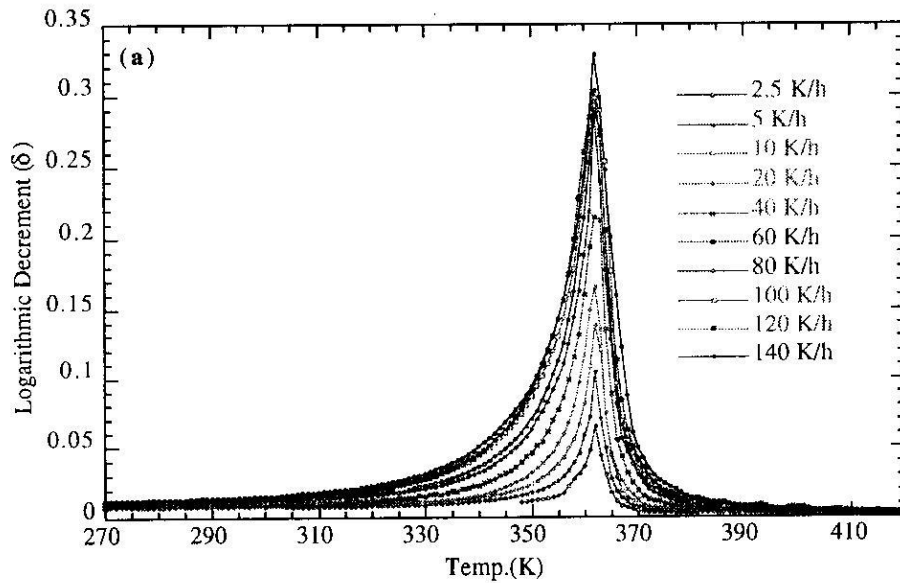


Fig. 2. 3: Espectros de FI con distintas rampas de temperatura (13)

Se trata de hacer mediciones de fricción interna con distintas rampas, obteniendo así una gran cantidad de datos experimentales que después se utilizan para lograr expresiones matemáticas.

Una vez se tienen todos estos datos experimentales, para cada temperatura del barrido se describe una función de la FI en función de la velocidad del cambio de temperatura:

$$FI(\dot{T}) = F(\dot{T}) + const \quad (2.4)$$

La función  $F(\dot{T})$  corresponderá a la parte de la FI con dependencia de la rampa de temperatura, el transitorio, mientras que la constante hace referencia al término intrínseco y al transitorio, que no dependen de la rampa. Recuperando la expresión (2.3) tenemos:

$$FI_{Tr} = K \frac{\partial n}{\partial T} f(\dot{T}) \quad (2.5)$$

así que podemos modificar la ecuación (2.4) para obtener

$$FI(\dot{T}) = a(T)f(\dot{T}) + c(T) \quad (2.6)$$

Donde  $c(T)$  se refiere a la contribución de los términos de transición de fase e intrínseco, mientras que  $a(T)$  es la parte del término transitorio dependiente de la temperatura. Como vemos en la ecuación (2.5):

$$a(T) = K \frac{\partial n}{\partial T} \quad (2.7)$$

Para la temperatura  $T_i$  tendremos los términos  $a(T_i)$  y  $c(T_i)$  que ajustan la función  $f(\dot{T})$  al valor experimental. Ajustando esta función en cada temperatura obtendremos los valores de estos términos para cada temperatura, y así podremos estimar las funciones  $a(T)$  y  $c(T)$ .

De esta manera tendremos

$$FI_{Tr}(T) = a(T)f(\dot{T}) \quad (2.8)$$

y

$$FI_{Int}(T) + FI_{TF}(T) = c(T) \quad (2.9)$$

Para conocer la fracción de volumen transformada en función de la temperatura se debe transformar la ecuación (2.7)

$$\int_{T_{inicial}}^T \frac{a(T)}{K} dT = constante \times [n(T) - n(T_{inicial})] \quad (2.10)$$

Sabemos que  $n(T_{inicial}) = 0$  y que  $n(T_{final}) = 1$ , así que podemos normalizar la ecuación, obteniendo finalmente:

$$n(T) = \frac{\int_{T_{inicial}}^T \frac{a(T)}{K} dT}{\int_{T_{inicial}}^{T_{final}} \frac{a(T)}{K} dT} \quad (2.11)$$

A partir de aquí, utilizando la ecuación (2.8) obtenemos la expresión de la  $FI_{Int}(T)$ . De esta manera ya conocemos las expresiones de  $FI(T)$ ,  $FI_{Tr}(T)$  y  $FI_{Int}(T)$ , así que obtener  $FI_{PT}(T)$  es trivial.

## 2.2. Aleaciones Fe-Mn-Si

Las muestras utilizadas para este trabajo son aleaciones elaboradas a partir de Hierro (Fe), Manganeso (Mn), Silicio (Si), Cromo (Cr) y Níquel (Ni), que contienen distintas concentraciones de cada elemento. La nomenclatura que reciben estas muestras es FMS, e indica los elementos más importantes de la composición. Las muestras pertenecen a un trabajo de colaboración que realizó el departamento de Materia Condensada. Una de ellas (FMS1) proviene del centro de investigación de la empresa UGINE-SAVOIE, de Francia, mientras que las otras tres fueron

elaboradas por Nippon Kokan Inc. (NKK), de Japón (10). Fueron entregadas al departamento de Física de Materia Condensada en forma de placas que habían sido laminadas, primero en caliente y después en frío hasta un espesor de 0.5mm (10).

En la Tabla 1 se muestra la composición de cada una de estas muestras:

| %en peso    | Fe   | Mn   | Si  | Cr  | Ni  |
|-------------|------|------|-----|-----|-----|
| <b>FMS1</b> | Base | 16.3 | 5.2 | 9.2 | 4.1 |
| <b>FMS2</b> | Base | 28.7 | 6.1 | 6.0 | -   |
| <b>FMS3</b> | Base | 20.2 | 5.2 | 8.5 | 5   |
| <b>FMS4</b> | base | 15.8 | 6.1 | 9.2 | 5   |

Tabla 1: Nombre y composición de las muestras de FMS (10)

En un trabajo previo de Tesis Doctoral (10) las cuatro muestras fueron analizadas mediante espectroscopia mecánica, pero la instrumentación utilizada para esas mediciones no ofrecía la posibilidad de variar la frecuencia, como lo hace el péndulo de torsión que se utiliza hoy en día. Por lo tanto, los resultados obtenidos en aquel trabajo van a servir de guía para las pruebas de este trabajo, pero estas medidas serán más completas.

De estas cuatro muestras se han seleccionado dos para este trabajo: FMS2 y FMS3. En la muestra FMS1 no se puede apreciar la transformación martensítica directa completa, como se explicará más adelante. Por su parte, la muestra FMS4 da resultados muy parecidos a los de FMS3, y ya que el trabajo de medición del espectro de la Fricción Interna es algo tedioso, no merece la pena hacerlo con dos muestras que dan resultados tan parecidos.

### 2.2.1. TRANSFORMACIÓN MARTENSITICA

La transformación martensítica se da cuando los átomos de la red cristalina de la austenita sufren una transición de fase displaciva. Para que esto ocurra, la red cristalina sufre una cizalladura, y se crea una nueva estructura cristalina de un nivel de ordenamiento menor. Es evidente que las microestructuras de la fase austenita y de la martensita tienen que tener similitudes, ya que si no fuera así, sería

imposible obtener la martensita sin que hubiera un proceso de difusión. Esto es lo que ocurre en la transformación de fase  $\gamma$ - $\epsilon$  en las aleaciones de FMS (10).

Entre las dos fases existe la siguiente relación:

- Los planos  $(111)_\gamma$  y  $(0001)_\epsilon$  son paralelos, y el apilamiento de los átomos en estos planos es el mismo, como vemos en la Fig. 2. 4 a y b.
- Las direcciones cristalográficas  $[11\bar{2}]_\gamma$  y  $[1\bar{1}00]_\epsilon$  son paralelas, como vemos en la Fig. 2. 1 b.

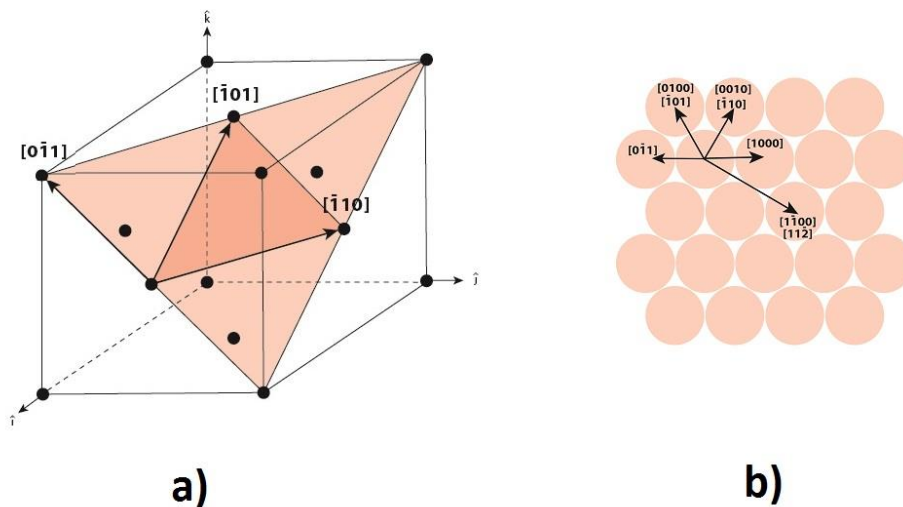


Fig. 2. 4 Plano  $(111)_\gamma$  y sus direcciones cristalográficas. En la Figura a) se muestra dentro de la estructura cúbica mientras que en la Figura b) se observa el apilamiento atómico del plano y las direcciones cristalográficas en la base cúbica  $[a b c]$  y en la hexagonal  $[a b c d]$

Lo que distingue las dos estructuras es la secuencia en la posición de las capas de apilamiento. En el ccc la secuencia de las capas es ...ABCABC... mientras que en el hc la secuencia es ...ABABAB... Para pasar de la primera secuencia a la segunda, tiene que haber un desplazamiento de  $\frac{a}{\sqrt{6}}$ , siendo  $a$  el parámetro de la red cúbica, en la dirección  $[11\bar{2}]_\gamma$  cada dos planos atómicos  $(111)_\gamma$ , como se observa en la Fig. 2. 5.

De esta manera se obtiene una estructura hexagonal compacta con una relación  $c/a$  ideal de  $\sqrt{3/8}$ , aunque la que aparece en realidad difiere un poco de este valor, ya que aparte de la cizalla, también se da un cambio de volumen.

Por otra parte, hay que mencionar que por simetría, existen cuatro planos  $(111)_\gamma$ , y también tres direcciones de cizallamiento  $[11\bar{2}]_\gamma$  para cada uno de estos planos, por lo que en total, la martensita  $\varepsilon$  puede aparecer en doce orientaciones distintas.

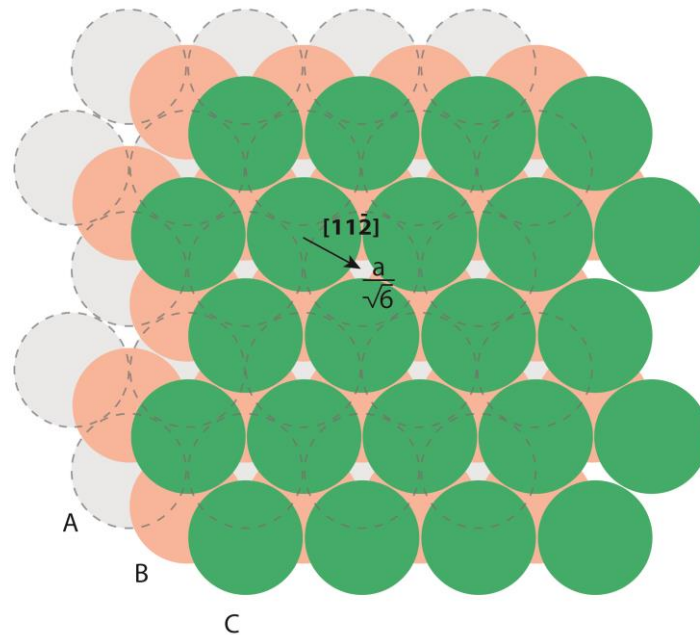


Fig. 2. 5 Secuencia de planos cristalográficos de la estructura cúbica, y la dirección y dimensión del desplazamiento del plano C para obtener la estructura hexagonal.

Como está explicado en la introducción, si toda la martensita se orienta en una dirección concreta el material sufrirá una deformación neta, mientras que si las distintas placas de martensita se orientan en direcciones diferentes, lo que se denomina autoacomodación, la deformación neta será nula. El primer caso aparece con la martensita de deformación, que se induce al aplicar una presión al material a una temperatura superior a  $M_S$ , mientras que el segundo caso se da con la martensita térmica, que se obtiene al bajar la temperatura del material.

### 2.2.2. CARACTERÍSTICAS GENERALES

Las características de una muestra de FMS dependen de su composición, los tratamientos que haya recibido etc. pero comparte una serie de características generales que comparte con todos los FMS.

**-CARÁCTER NO TERMOELÁSTICO:** El carácter termoelástico de una transformación martensítica en las SMA está asociado a que las tensiones y deformaciones que aparecen durante la transformación térmica, son acomodados bajo la forma energía elástica en la red en la fase austenita, que se opone al aumento descontrolado de las variantes de martensita, y finalmente queda almacenada en energía elástica de la red de la martensita. También se asocia a la histéresis térmica de la transformación. Los materiales que presentan una histéresis alta presentan un carácter no termoelástico, mientras que los que tienen histéresis pequeña son termoelásticos.

En el caso de los FMS, la aparición de la martensita provoca una deformación plástica de la austenita. Esta deformación provoca la pérdida de movilidad de las interfaces martensita-austenita, llegando a detener el avance de la transformación.

**-MEMORIA DE FORMA SIMPLE CAUSADA POR LA MARTENSITA DE DEFORMACIÓN:** El efecto de memoria de forma se da comúnmente cuando se deforma un material en fase martensita, y al calentarlo vuelve a la forma que tenía inicialmente. En los FMS, las interfaces martensita–martensita tienen poca movilidad, debido a la alta histéresis térmica de estas aleaciones, y en consecuencia, la tensión necesaria para reorientar las variantes de martensita en la dirección favorecida es tan grande que causa la deformación plástica irreversible de la muestra. Por ello hace falta un procedimiento diferente para obtener el efecto de memoria de forma de los FMS. Hay dos métodos para esto.

1. Deformar la muestra a una temperatura ligeramente superior a  $M_s$ . Así, la tensión aplicada causará la transformación martensítica en la cual, la martensita se inducirá en la dirección favorecida por la tensión. La deformación permanecerá una vez desaparezca la tensión, ya que la muestra estará a una temperatura inferior a  $A_s$  debido a la gran histéresis térmica.
2. Aplicando una tensión durante la transformación directa. Aplicando una tensión mientras la muestra se enfría y ocurre la transformación martensítica, las variantes de martensita que aparecen serán las que están favorecidas por la dirección de la tensión. La deformación de la muestra desaparecerá al elevar la temperatura de la muestra por encima de  $A_f$ .

**-AUSENCIA DE EFECTO SUPERELÁSTICO:** Como se explica en la introducción, el efecto superelástico ocurre al deformar una muestra a una temperatura superior a  $A_f$ . Esta tensión provoca que la temperatura  $M_s$  aumente. La temperatura de transformación  $M_s$  bajo el efecto de la tensión se denomina  $M_s^\sigma$ . Para cierto valor de  $\sigma$ ,  $M_s^\sigma$  quedará por encima de la temperatura de la muestra, dando lugar a la transformación martensítica.

En el caso de los FMS, la temperatura  $M_S^\sigma$  nunca llegará a superar  $A_F$ , ya que la diferencia de temperatura entre ambas es muy grande, mayor que 100°C. La tensión aplicada necesaria para ello deformaría plásticamente la muestra. Por lo tanto, la propiedad de la superelasticidad queda inhabilitada.

### 2.2.3. EFFECTOS DE LA COMPOSICIÓN

Después de analizar las características generales de los FMS, podemos centrarnos en el efecto que tiene la composición de la propia muestra en parámetros que afectan a la transformación interna, como la Temperatura de Neél, la estabilidad de la fase austenita, aparición de distintas fases de martensita, la energía de apilamiento de la austenita. . . además del efecto que tienen en otras propiedades físicas de la muestra.

Para empezar, hay que aclarar qué es la temperatura de Neél y cómo afecta a la transformación martensítica.

#### 2.2.3.1. TEMPERATURA DE NEÉL Y SU INFLUENCIA:

La temperatura de Neél ( $T_N$ ) es la temperatura por debajo de la cual un material es antiferromagnético, y una vez superada, pasa a ser paramagnético. En las aleaciones FMS, la fase austenita ( $\gamma$ ) disminuye su energía libre al pasar al estado antiferromagnético (cuando está por debajo de la  $T_N$ ), y esto hace que se estabilice, impidiendo que se transforme a la fase  $\epsilon$ .

Como sabemos, para provocar la transformación martensítica de un material se baja la temperatura de la muestra. Al alcanzar  $M_F$  la transformación habrá concluido. Según la posición relativa de la temperatura  $T_N$  podemos tener tres casos distintos:

- $T_N < M_F$ : La temperatura de Neél no afecta a la transformación martensítica, ya que esta habrá acabado para cuando se alcance  $T_N$ .
- $M_F < T_N < M_S$ : La fase  $\gamma$  se estabiliza en medio de la transformación. A veces, aplicar una tensión externa provoca la fuerza necesaria para continuar con la transformación.
- $M_S < T_N$ : En este caso la fase  $\gamma$  es estable antes de alcanzar la  $M_S$  por lo que la transformación ni siquiera empieza a producirse.

La temperatura de Neél se ve fuertemente afectada por la composición de la aleación, y es fácilmente controlable cambiando la cantidad del Manganeso o del Silicio en la aleación.



### 2.2.3.2. MANGANESO

El manganeso estabiliza la fase  $\gamma$ , por lo que por encima de cierta cantidad, inhibe totalmente la transformación. Por esta razón, al aumentar su porcentaje, las temperaturas de transformación descienden.  $T_N$  también aumenta al incrementar la cantidad de Mn en la aleación, y se estima que por encima del 32% la transformación martensítica queda inhibida (10).

Si el porcentaje en peso sobrepasa cierto valor, se propicia la aparición de martensita  $\alpha'$ , que es perjudicial para el efecto de memoria de forma.

### 2.2.3.3. SILICIO

El aumento de la cantidad de Si en la aleación provoca que la energía de falta de apilamiento disminuya, favoreciendo la transformación martensítica (las temperaturas de transformación aumentan), aunque su efecto es mucho menor que el del Mn. La  $T_N$  disminuye con el aumento de la proporción del Si.

Por otra parte, aumenta la elasticidad de la aleación, por lo que permite aplicar tensiones mayores sin deformar plásticamente la muestra, y facilitando de esta manera la formación de martensita.

Además, mejora la resistencia a la oxidación a altas temperaturas, aunque en porcentajes superiores al 8% reduce mucho la ductilidad, haciendo más difícil el trabajo sobre estas piezas.

### 2.2.3.4. CROMO

Mejora la resistencia a la oxidación y a la corrosión a altas temperaturas. Disminuye la temperatura  $M_S$ , y aumenta el límite elástico de la austenita. Por encima de cierto porcentaje produce la aparición de la ferrita en lugar de la austenita, dificultando los procesos de fundición y moldeo.

### 2.2.3.5. NIQUEL

Evita la aparición de la ferrita (causada por el Cromo), propiciando la formación de la austenita  $\gamma$ . Pero esto mismo, su efecto estabilizador de la austenita, hace que dificulte la transformación martensítica. Mejora la tenacidad y la dureza de la aleación.

## 2.2.4. EFFECTOS DEL TRATAMIENTO

La transformación martensítica se ve afectada muy severamente por el tratamiento que el material ha recibido. Los tratamientos térmicos de ciclado térmico y recocido y templado del material, o tratamientos mecánicos, como la pre-deformación, son algunos de estos tratamientos. Mediante estas técnicas se consigue la estabilización de las temperaturas de transformación y el aumento de la fracción de material transformado, entre otras cosas, sirven para adecuar el material a la función que va a desempeñar. En función de las características de dichos tratamientos (temperatura y tiempo de recocido, número de ciclos, porcentaje de pre-deformación...) las propiedades del material serán unas u otras. Se han estudiado los efectos que tienen en los FMS los tratamientos térmicos de ciclado térmico y el de recocido y templado.

### 2.2.4.1. EFFECTOS DEL CICLADO TÉRMICO

Los procesos de transformación martensítica directa e inversa producen cambios en la microestructura del material que quedan remanentes, aunque la forma de la muestra que sufre las transformaciones quede inalterada. Es necesario conocer cómo afectan estos cambios en la microestructura a las características de un SMA a lo largo de su vida útil, y esto se estudia mediante el ciclado térmico. Para ello se llevan a cabo ciclos de transformación del SMA y se estudia, mediante espectroscopia mecánica, de qué manera cambian las temperaturas de transformación o la fracción de volumen transformado a lo largo del ciclado. En los estudios realizados con los FMS se concluye que con el ciclado las temperaturas de transformación directa e inversa disminuyen, mientras que la fracción de volumen transformado aumenta (15).

Esto se debe a que durante el ciclado se produce un aumento de las dislocaciones móviles, que son los puntos a partir de los cuales se nuclea la martensita. Al haber más puntos de nucleación, la fracción de martensita transformada también aumenta. Por otra parte, el término elástico de interacción entre las dislocaciones también aumenta, dificultando la transformación directa (de ahí la disminución de la temperatura de transformación directa), y facilitando la transformación inversa.

El solapamiento entre la transformación martensítica y la transformación magnética (que ocurre al bajar la temperatura del material de la  $T_N$ ) puede afectar a la fracción de martensita transformada, ya que si la temperatura de transformación directa toma valores inferiores a la  $T_N$  a causa del ciclado, la transformación se verá impedida por la estabilización de la fase  $\gamma$ .

### 2.2.4.2. EFEECTO DEL RECOCIDO Y TEMPLADO

La fase austenita es una fase estable a temperaturas altas, pero no a temperatura ambiente. Para tener un material con la fase austenita a temperatura ambiente es necesario “congelar” esta fase, y por ello se le aplica el tratamiento de recocido y templado. Consiste en calentar la muestra a una temperatura en la que la austenita es estable (por lo menos 600°C), mantenerlo a esta temperatura un cierto periodo de tiempo, y enfriarlo a temperatura ambiente de golpe. Más adelante se explican los detalles de esta técnica. De esta manera, la fase austenita no tiene tiempo de transformarse en las fases de equilibrio que le corresponden a las temperaturas entre la temperatura de recocido y la de ambiente, y se obtiene una fase austenita metaestable a temperatura ambiente, que es la que sufre la transformación martensítica. La temperatura a la que se hace el recocido, y el tiempo que dura este proceso repercuten sensiblemente en las características de la microestructura de la muestra al final del proceso.

Se ha observado que durante el proceso de recocido puede darse la recristalización del material (16). El proceso de laminado y mecanizado de las muestras deja el material con gran cantidad de dislocaciones y faltas de apilamiento en la microestructura. Es a partir de estos defectos en la microestructura donde se producen las variantes de martensita. Al superar cierta temperatura de recocido (aproximadamente 800°C) ocurre un proceso de recristalización que hace que la densidad de dislocaciones baje de manera notable. Esto provoca que la temperatura de transformación directa aumente y que la inversa disminuya, provocando una disminución de la histéresis en las muestras tratadas a temperaturas superiores a la de la recristalización. Por lo tanto, la fracción de volumen transformado será menor en los tratados a alta temperatura que en los tratados a menor temperatura.

Por último, cabe destacar la influencia de la temperatura de recocido en el efecto que el ciclado térmico ejerce sobre la fracción de volumen transformado. En las muestras en las que ha ocurrido la recristalización durante el recocido, la cantidad de dislocaciones es pequeña, por lo que con el ciclado, la cantidad de dislocaciones, y por lo tanto, la cantidad de martensita transformada aumenta, como se ha explicado en el apartado anterior. En las muestras en las que no ha habido recristalización, la cantidad de dislocaciones inicial es muy grande, y la transformación directa se ve muy impedida. Con el ciclado, la cantidad de dislocaciones aumenta, con lo que se impide más aún la transformación, tanto que cada vez se formará menos martensita.

### 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En esta sección se explicarán las técnicas experimentales que se han llevado a cabo en este trabajo, así como el material utilizado para ello. La parte más importante de la experiencia ha sido la de la medición de fricción interna de las muestras FMS2 y FMS3, para lo cual se ha hecho uso del el péndulo de torsión invertido de bajas temperaturas que se encuentra en los laboratorios de Metalurgia Física de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la UPV-EHU. Pero este ha sido el último de los pasos que se han dado para obtener el espectro de fricción interna de las muestras, ya que anteriormente, las muestras han sido tratadas para que las mediciones fueran óptimas. En esta sección se explicará la técnica, el equipo y los efectos de los pasos que se han dado hasta obtener el resultado final.

El proceso que se ha llevado a cabo con cada una de las muestras se puede dividir en cuatro apartados: selección, tratamiento térmico de recocido y templado, desbaste y pulido de las muestras y medición de la Fricción Interna.

#### 3.1. SELECCIÓN DE LAS MUESTRAS

El primer paso para analizar un material es seleccionar la muestra a la que se le van a realizar las pruebas. Para esta selección hay que tener en cuenta el tipo de pruebas a las que la muestra va a ser sometida.

Las muestras de cada tipo de FMS son láminas que están guardadas y enumeradas en otro laboratorio del Grupo en el DFMC. Como he mencionado antes, las pruebas a las que serán sometidas las muestras se realizarán en el péndulo de torsión invertido. Este instrumento tiene una pequeña plataforma en la que hay que instalar la muestra que se quiere analizar, y que tiene unas medidas determinadas. Las láminas fueron cortadas en su día para adecuarse a esta plataforma, por lo que todas tienen medidas similares. Son de forma rectangular, de aproximadamente 5 mm de ancho, 1 mm de grosor y 50 mm de largo.

Las muestras seleccionadas fueron la muestra número 5 de los FMS2 (FMS2-5) y la FMS3-2, y fueron guardadas en sendos frascos de cristal con etiquetas para su identificación. Posteriormente fueron tratadas térmicamente y lijadas y pulidas, antes de introducirlas en el péndulo para las medidas de fricción interna.

## 3.2. TRATAMIENTO TÉRMICO

Como ya se ha explicado anteriormente, la fase austenita  $\gamma$  es estable a altas temperaturas, pero no a temperatura ambiente. Para obtener esta fase a temperatura ambiente, es necesario “congelar” esta fase. Esto se consigue gracias al tratamiento de recocido y templado. En la sección 2.2.4.2 se describe el efecto que surte el tratamiento en las muestras, y sobre todo, la variación de dichos efectos según la temperatura del recocido. Teniendo en cuenta que las muestras que dan mejor rendimiento tras el ciclado térmico son las muestras en las que ha ocurrido la recristalización (las que han sido recocidas a temperaturas superiores a  $800^{\circ}\text{C}$ ), las muestras seleccionadas han sido recocidas a una temperatura de  $900^{\circ}\text{C}$  durante 30 minutos, y templadas a  $0^{\circ}\text{C}$ .

### 3.2.1. EQUIPO DE TRATAMIENTO

El horno tiene una estructura vertical. La muestra, que está atada con un hilo metálico, se introduce en un tubo de cuarzo vertical. Este hilo metálico es de aleación Kanthal, compuesta de hierro, cromo y aluminio, y que es muy utilizado en hornos por su alta resistencia a la temperatura. El hilo está sujeto a un pasador, que, al retirarlo de la estructura, deja caer la muestra a un recipiente de cristal lleno de agua a  $0^{\circ}\text{C}$  colocado debajo. De esta manera se produce el templado. Para conocer la temperatura de la muestra, se introduce en el tubo un termopar tipo K.

El aire, a temperaturas tan elevadas, reacciona, oxidando la muestra. Por ello el tubo está conectado a una bomba rotatoria de vacío que elimina el aire del tubo de cuarzo hasta una presión de  $10^{-2}$  mbar. Para calentar la muestra se introduce gas argón inerte en el tubo, que permite el calentamiento por convección, y cuya presión se controla con un manómetro que permite conocer la presión del gas dentro del tubo de cuarzo.

La temperatura del horno se selecciona mediante un Controlador de Temperatura, modelo Eurotherm 818. Tiene tres indicadores de temperatura: el Set Point, que indica la temperatura que pide el usuario; la que indica la temperatura del horno; y la del termopar de medida tipo K, que indica temperatura de la muestra.

### 3.2.2. TÉCNICA

Consta de cuatro apartados principales: colocación de la muestra, purga del tubo, calentamiento y templado.

Para la colocación de la muestra dentro del tubo de cuarzo, primero hay que rodearla con el cable de Kanthal para que quede bien sujeta. El otro extremo del cable irá sujeto a un pasador, el cual, al soltarlo, dejará caer la muestra al recipiente con agua. Junto con la muestra, hay que introducir el termopar K para medir la temperatura de la muestra dentro del tubo de cuarzo.

Una vez colocada la muestra y el termopar, hay que purgar el interior del tubo. Para ello se activa la bomba rotatoria hasta obtener la presión deseada, y se introduce gas Argón abriendo una válvula. Se repite el proceso de purga, en este caso del argón que hemos introducido mezclado con el aire que quedaba de la purga anterior. Repitiendo este proceso tres veces, eliminamos el aire residual del recipiente.

Para el calentamiento hay que volver a introducir el gas en el tubo hasta 800 mbar de presión. La muestra va a recibir el calor por convección gracias a este gas. Se activa el horno y se indica la temperatura deseada del Set Point. La temperatura no tiene que subir hasta los 900°C de golpe, sino que en intervalos de 60-100°C. Cuando la temperatura del horno alcanza la del Set Point se vuelve a incrementar la temperatura.

Con la subida de la temperatura del horno, la presión del gas argón también aumenta. Cada 200°C de aumento de temperatura, la presión sube unos 100 mbar aproximadamente, por lo que hay que purgar el gas del interior y volver a meter 800 mbar.

El desfase de la temperatura de la muestra con la del horno es de unos 20°C a los 900°C. Una vez el Set Point y la temperatura del horno han alcanzado los 900°C hay que seguir aumentando la temperatura del Set Point poco a poco hasta que la muestra alcance los 900°C. Una vez ocurre esto, hay que esperar 30 minutos mientras ocurre el recocido.

La última parte de este apartado experimental consiste en el templado a 0°C. Cuando la muestra lleva 30 minutos a 900°C hay que retirar el pasador del que está colgada, y caerá al recipiente con agua. Este recipiente ha sido preparado con anterioridad; se ha llenado de agua y hielos y ha estado el tiempo de recocido metido en una nevera.

Una vez la muestra ha caído al agua, hay que retirar el alambre que la rodea, y el proceso se da por finalizado. A causa de la alta temperatura a la que ha estado expuesta, y a pesar de las precauciones tomadas, la muestra presenta signos de oxidación y rugosidad en la superficie. Estas marcas serán eliminadas en el proceso de desbaste y pulido.

### 3.3. PULIDO

Las muestras que han recibido el tratamiento térmico presentan oxidación en la superficie, por lo que hay que pulirlas antes de introducirlas en el péndulo de torsión.

Este proceso se lleva a cabo manualmente en un laboratorio con equipamiento para el corte y pulido de piezas metálicas para su análisis. Las muestras que van a ser estudiadas mediante microscopio óptico o Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) tienen que tener una superficie totalmente lisa y pulida. Se requiere hacer un buen número de pasadas con lijas y paños de distinto poder de abrasión para obtener el resultado deseado. Se utilizan lijas y paños de forma circular, y una pulidora que las hace rotar respecto a un eje que se mueve de forma circular (movimiento planetario), para que los surcos que dejan las lijas tengan direcciones distintas en cada pasada, y dañar lo menos posible la microestructura de la superficie. Para las muestras que se van a analizar mediante la Espectroscopia Mecánica no hace falta ese nivel de pulido. Así pues, las muestras pueden ser lijadas y pulidas cuidadosamente a mano con una lija. Todo el proceso se lleva a cabo con guantes de látex.

Cuando se ha retirado el óxido de las muestras, para eliminar los restos de grasa o suciedad que pueden quedar en la superficie, la muestra se introduce en un vaso de precipitados con una solución alcohólica, que a su vez se mete en un limpiador de ultrasonidos. Las vibraciones que este aparato transfiere a la solución alcohólica ayudan a diluir los restos de suciedad en la muestra.

Una vez acabado el proceso, se extrae la muestra del vaso de precipitados con unas pinzas, se limpia con agua destilada y se mete en un frasco de cristal, listo para la medición.

### 3.4. ESPECTROSCOPIA MECÁNICA

La técnica que se ha utilizado para caracterizar la transformación martensítica de las aleaciones FMS ha sido la espectroscopia mecánica, mediante la cual se obtienen los espectros de fricción interna de los materiales. Una técnica muy común que se utiliza cuando se quieren caracterizar cambios de fase en la estructura cristalográfica de los materiales es la denominada DSC (Differential Scanning Calorimetry), que consiste en medir el flujo de calor que ocurre en el material cuando hay una transición de fase. Sin embargo, la diferencia de energía interna que hay entre la fase austenita y la martensita de los FMS es muy pequeña, y por lo tanto, el flujo de calor que se da al pasar de una a otra es muy pequeño y difícil de medir mediante DSC. Por este motivo se ha utilizado la espectroscopia mecánica.

#### 3.4.1. EQUIPO DE FRICCIÓN INTERNA

Para realizar las medidas se ha utilizado el Péndulo Gorbea, y es un péndulo de torsión invertido para mediciones a baja temperatura. Es un diseño que se creó mediante la colaboración Grupo de Metalurgia Física del DFMC, junto con el laboratorio EPFL de Lausana, Suiza. Es un equipo diferente del péndulo con el que se hicieron las mediciones de fricción interna anteriores a las muestras FMS. El péndulo anterior permitía trabajar únicamente a una frecuencia de las oscilaciones fija. En el nuevo péndulo, el usuario puede determinar todas las variables de la medición.

El nuevo modelo permite hacer mediciones de tres maneras distintas. En función de la temperatura, calentando y enfriando la muestra con una rampa de la elección del usuario, y amplitud y frecuencia de las oscilaciones constantes. En función de la frecuencia, que puede variar de 10 a  $10^{-4}$  Hz, y a temperatura constante. Y en función de la amplitud, en condiciones isoterma y con oscilaciones de amplitud cambiante, pero frecuencia constante.

Podemos considerar que el péndulo consta de siete sistemas para su funcionamiento: Sistema anti-vibratorio, sistema mecánico, sistema criogénico y de control de temperatura, sistema de vacío, sistema electrónico y sistema de automatización. Fig.3. 1.





Fig.3. 1: Péndulo de torsión invertido Gorbea. El sistema criogénico se coloca alrededor de la barra que desciende del sistema mecánico.

Las mediciones que realiza este péndulo son de una precisión muy alta, por lo que cualquier vibración puede alterar los resultados. Para evitar problemas derivados de las vibraciones que pueda sufrir el péndulo, se ha instalado un sistema de amortiguamiento. Consiste en una losa de hormigón sostenida por tres amortiguadores.

El sistema mecánico está dispuesto sobre esta losa, y consta de dos partes; la móvil y la fija. La parte fija consta de una cámara de vacío, dentro de la cual se encuentra el sistema móvil, y un plato, que soporta el peso de la cámara, y a través del cual se introducen en la cámara los sistemas eléctricos y de vacío.

El sistema móvil es el que aplica la deformación a la muestra. Se trata de dos bobinas de Helmholtz y un imán. Al pasar una corriente por las bobinas se induce un campo magnético que atrae o repele el imán, que está colocado de manera que ejerce un movimiento de rotación sobre el eje vertical. Conectado a este imán se encuentran el sistema de deformación y el de suspensión Fig.3. 2.

El sistema de deformación consiste en una barra vertical, que parte desde el imán que hace la rotación, y que está introducida en un horno de forma tubular. La muestra se coloca en la parte inferior de la barra. Un extremo de la muestra se fija, mediante un sistema de sujeción, Fig.3. 3, a la barra que baja desde el imán, mientras que el otro extremo está fijado a la parte inferior del horno. El sistema de suspensión se encarga de aliviar la tensión que puede sufrir el equipo debido a la expansión de la barra por efecto del incremento de la temperatura.

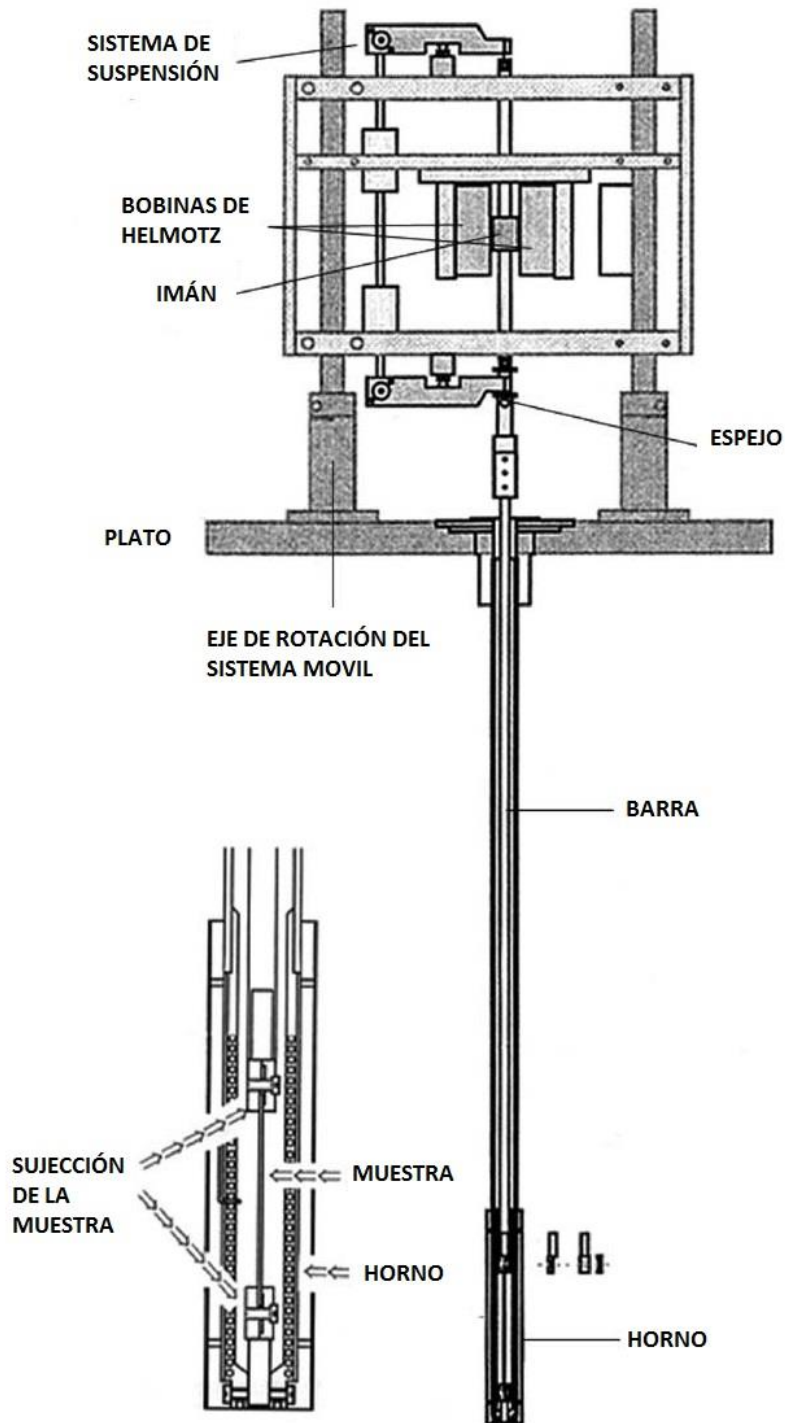
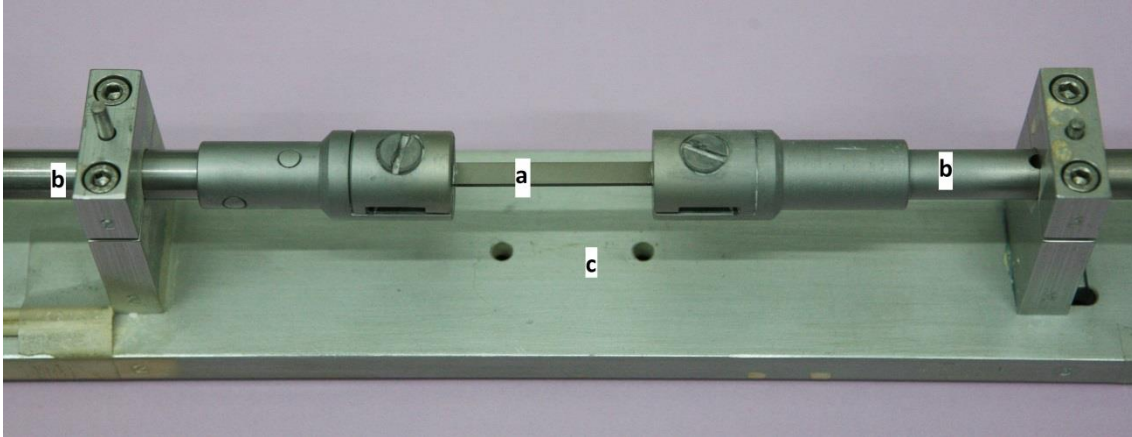


Fig.3. 2: Esquema del sistema mecánico del Péndulo de torsión invertido Gorbea. Imagen modificada (17).

El sistema electrónico manda una corriente eléctrica sinusoidal a las bobinas de Helmholtz, creando un movimiento de rotación oscilante en el imán. La barra vertical rota con él, torsionando la muestra, cuya parte superior está conectada a la barra móvil mientras que la inferior tiene un anclaje fijo. Para medir la deformación de la muestra, hay un espejo colocado a la altura del plato, y que refleja un rayo

láser. Con la oscilación de la barra, el haz que el espejo refleja hace un movimiento oscilatorio que se registra en un fotodetector. Esta señal se analiza, y se compara con la señal eléctrica que se manda a las bobinas. El tangente del desfase entre las dos señales nos da el valor de la fricción interna.



**Fig.3. 3:** Sistema de sujeción de la muestra dentro del péndulo. a) muestra. b) Barra. c) soporte para facilitar el montaje. Esta foto pertenece a un péndulo de torsión invertido que no es el Gorbea, pero el sistema de sujeción es similar en ambos péndulos

Las mediciones a baja temperatura se realizan normalmente en un rango que va de los 80 K a los 700K. Las temperaturas mínimas se alcanzan rodeando el tubo del horno con un recipiente en el que se introduce nitrógeno líquido. El horno que rodea la muestra es una bobina de  $10\Omega$ . La temperatura de la muestra se mide gracias a un termopar que se introduce en el horno al lado de la muestra, y que tiene una precisión de  $\pm 0.1K$ . El sistema está regulado por un controlador de temperatura Eurotherm 903, y que controla un sistema de suministro de potencia de 1500W.

Por último, todos estos apartados se manejan mediante el sistema de automatización desde un ordenador con el programa LABView para Microsoft Windows. Este programa permite elegir el modo de medición y las variables con las que se va a realizar, como la temperatura máxima y mínima de la medición, y la rampa de temperatura, amplitud y frecuencia de las oscilaciones, etc.

#### 3.4.2. TÉCNICA

De los tres modos de uso que tiene el péndulo, las muestras han sido analizadas en función de la temperatura. Las transformaciones directa e indirecta de los FMS ocurren en el rango de temperaturas entre los 150K y 450K, por lo que se va a utilizar el modo de mediciones de baja temperatura. Este proceso tiene cuatro

partes fundamentales: montaje de la muestra, crear vacío dentro de la cámara, colocación del sistema criogénico, y el lanzamiento de la medición.

Para el montaje de la muestra, primero hay que retirar la barra del interior del horno. Para eso hay que deshacer el vacío que pudiera haber dentro de la cámara. Después de soltar los tornillos que sujetan la parte superior de la cámara, hay que levantar esta pieza mediante una pequeña grúa que se hay en el techo del laboratorio. Después de asegurar la tapa para que no se nos caiga, se suelta la parte superior de la barra, que está conectada al imán, de la parte inferior, que está introducida dentro del horno y sujeto a la muestra.

El rozamiento de las varillas móviles del péndulo con el aire a presión atmosférica es más grande que lo que se pretende medir en un experimento de fricción interna, por lo que se requiere hacer vacío en el interior del péndulo. Además el vacío permite también evitar la oxidación superficial de las muestras durante la medida. Por ello, se realiza vacío mediante una bomba rotatoria hasta una presión de 10-2 milibares, que se mide con un Pirani. Sin embargo, en las medidas a bajas temperaturas (en el presente trabajo entre 100 K y 500 K) nos encontramos con el problema de que la respuesta térmica del sistema, requerida para que la regulación de temperatura funcione, es muy lenta. En efecto, el término de conducción a través del varillaje es muy pequeño, el término de radiación prácticamente nulo, y al hacer vacío el término de convección se hace también mínimo. En estas condiciones la regulación de temperatura no funciona adecuadamente para seguir una rampa de calentamiento y/o enfriamiento. Para resolver este problema se introduce una pequeña presión residual de 2 milibares de He gas, que incrementa el término de transmisión térmica, para que pueda trabajar bien la regulación, pero que no incrementa de forma sustancial el término de rozamiento mecánico, no afectando a las medidas.

Para conseguir las bajas temperaturas que se necesitan en este tipo de mediciones se utiliza un sistema criogénico, que consiste en un recipiente adiabático, denominado dewar, lleno de nitrógeno líquido, y que rodea el compartimento donde se encuentra la muestra. El nitrógeno se obtiene de un gran depósito que se encuentra en la calle. Para el uso en el laboratorio se llena un recipiente de 60 litros en el contenedor y se transporta hasta el laboratorio. Mediante un sencillo sistema que consiste en una pequeña bomba de aire, un tubo metálico y uno de goma, se extrae el nitrógeno del recipiente grande y se introduce en el dewar. Hay que llenar el recipiente antes de cada medición.

Por último, hay que lanzar la medida. Se hace mediante el ordenador que controla todo el sistema mediante el programa HP-VEE. Este programa es el que lanza la

### 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

medición. Para lanzar la medición el programa pide información al usuario para crear la carpeta donde se guardarán los datos de la prueba, y también las variables con las que el usuario quiere que se realice la prueba.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tras realizar todos los procesos explicados en el apartado anterior, se procedió a estudiar la transformación marenítica en las FMS mediante fricción interna. Se realizaron cuatro mediciones a cada muestra, todas ellas comienzan con una temperatura superior a 400K, y la muestra en fase austenita. Se realiza una bajada de temperatura a una velocidad de 1.5K/min, hasta llegar a un mínimo de cerca de 100K. Durante esta bajada de temperatura se produce la transformación martensítica directa  $\gamma - \epsilon$ . Al llegar a la temperatura mínima, la temperatura se mantiene constante durante 10-15 minutos, antes de volver a subir hasta temperaturas superiores a  $A_F$ , por encima de 400K, en la que la medición se da por finalizada.

La Fig.4. 1 muestra el comportamiento típico asociado a una medida de la Fricción Interna en un ciclo de transformación de las aleaciones de tipo FMS. Se trata de la cuarta y última medida realizada a la muestra de FMS3. A continuación se explican la información que aparece en las gráficas.

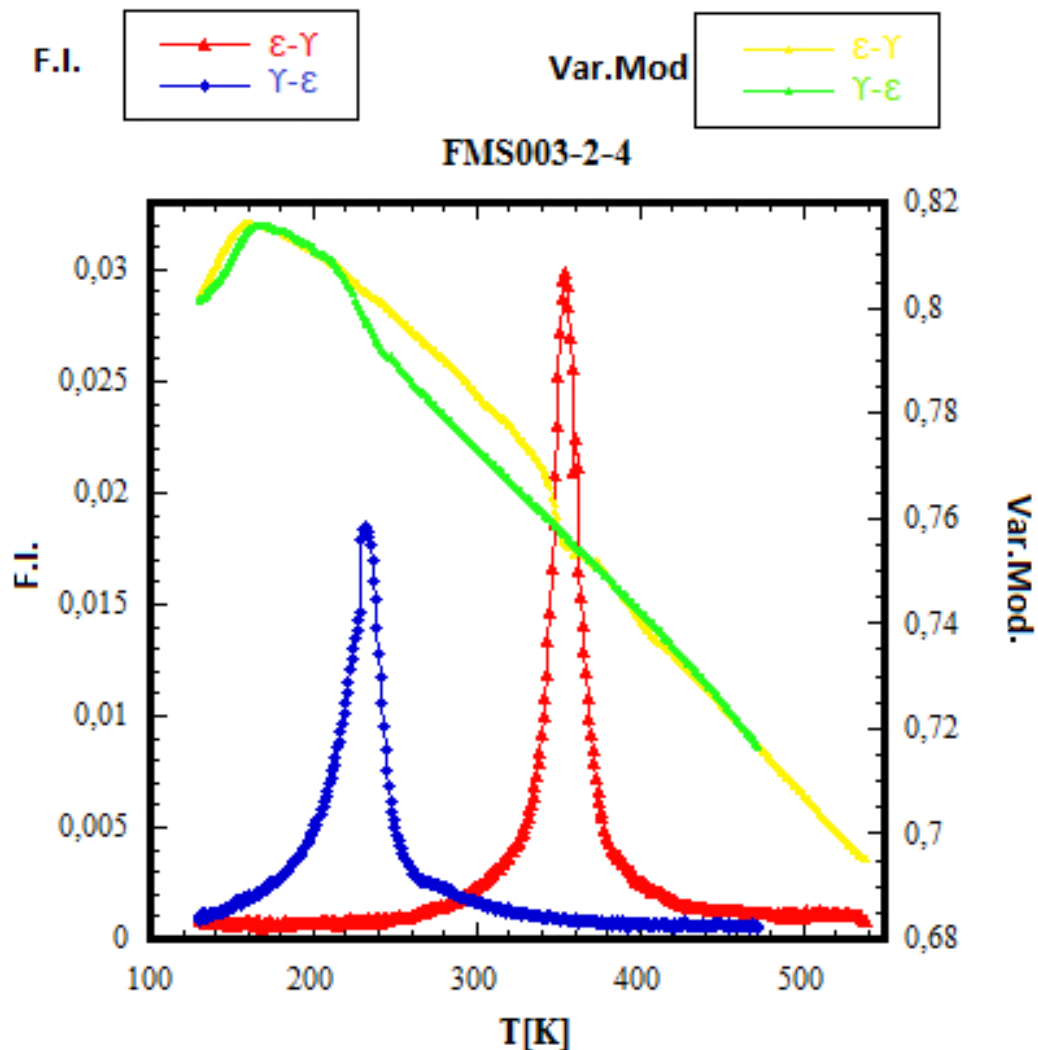


Fig.4. 1: Espectro de la Fricción Interna y la Variación del módulo, que pertenece a la cuarta medida realizada a la muestra de FMS3

El péndulo de torsión recoge gran cantidad de datos en cada momento de la medición, y los guarda en el fichero que crea para cada medición. Contiene datos sobre la temperatura de la muestra, el desfase entre torsión y deformación, la variación del módulo, la deformación de la muestra en cada momento, el tiempo transcurrido desde el inicio de la medición... Para el análisis de los resultados, los datos del fichero se transfieren una hoja de cálculo del programa KaleidaGraph.

Las magnitudes en las que mejor se refleja la transición de fase son la Fricción Interna y la Variación del Módulo dinámico, por lo que se han graficado los valores de estas magnitudes para cada temperatura.

- **Explicación del gráfico:** La ordenada de la izquierda se refiere al valor de la Fricción Interna, mientras que el de la derecha se refiere a la Variación de Módulo. En la abscisa aparece la temperatura. Los puntos azules y los rojos indican el valor de la F.I. para cada temperatura, mientras que los verdes y los amarillos indican los de la Variación de Módulo. La Fricción Interna es una propiedad física sin magnitudes, mientras que la Variación del Módulo está expresada en unidades arbitrarias. Los datos dibujados con los colores verde y azul se han hecho durante la bajada de temperatura (transformación directa  $\gamma-\epsilon$ ), mientras que el rojo y el amarillo se han realizado durante la subida (transformación inversa  $\epsilon-\gamma$ ), como se indica en los cuadrados de la parte superior del dibujo.

El nombre de la gráfica, FMS003-2-4, indica a) el tipo de muestra al que se le ha realizado la medición (aleación FMS3), b) la muestra elegida entre todas las del mismo tipo (muestra 2), y el número de la medición que se le ha realizado (la medición número 4). Mediante este sistema de nomenclatura es sencillo organizar y guardar los datos de las distintas mediciones que realiza el péndulo.

- **Interpretación del gráfico:** En el gráfico se aprecian claramente dos picos en el espectro de la Fricción Interna, uno para la transformación  $\gamma - \epsilon$  y otro para la transformación  $\epsilon - \gamma$ . Como está explicado en la sección teórica, la Fricción Interna transitoria, que es la que hace la mayor contribución al espectro total, es directamente proporcional a la cantidad del material que se transforma en cada temperatura.

En la transformación directa, al acercarnos a  $M_S$ , la martensita empieza a desarrollarse desde las dislocaciones de la fase austenita. Al medida que desciende la temperatura, la austenita será cada vez energéticamente más inestable, y más dislocaciones serán el punto de nucleación de la martensita. En un momento, la martensita se habrá expandido y estabilizado, y habrá cada vez menos porcentaje de austenita, hasta que la transición se haya completado. En el caso de la transformación inversa ocurre lo mismo pero en "dirección" contraria, solo que

ahora la martensita se hace inestable y las interfaces de martensita se mueven hacia atrás para regenerar la austenita.

Los picos que apreciamos en la gráfica son el reflejo del aumento y disminución de la cantidad nueva fase transformada por unidad de tiempo. Fuera de las temperaturas de transición, al no haber material en transformación de fase, la contribución a la  $FI$  total la hace únicamente el término intrínseco.

En cuanto a la Variación del Módulo, la gráfica muestra la diferencia relativa que experimenta la deformación de la muestra entre un ciclo de torsión y el siguiente. La tensión aplicada en todos los ciclos es la misma, por lo que, si la deformación resultante es distinta según la temperatura, se deduce que el término que relaciona la tensión con la deformación (el módulo elástico) varía con la temperatura. Se ha representado en unidades arbitrarias (u.a.), ya que lo que se mide es el cambio relativo entre una medida y la siguiente.

Tiene un comportamiento lineal con la temperatura hasta que llega a las temperaturas de transición de fase. Tanto en la transformación directa como en la inversa, al aproximarse a la temperatura del pico de la  $FI$ , sufre una variación en su comportamiento lineal; en la transformación directa sufre una subida abrupta, mientras que en la transformación inversa, experimenta una bajada. El comportamiento lineal se recupera al alcanzar temperaturas cercanas al final de la transformación. La fuerte caída que experimenta el módulo a temperaturas bajas se explicará más adelante.

#### 4.1. RESULTADOS

Hay que aclarar que la temperatura inicial, la mínima y la final de cada medición han sido elegidas a partir de la información que mostraba la medición anterior. De esta manera se pretendía visualizar mejor el inicio y el final de las transformaciones. Estos parámetros, en las primeras mediciones de cada muestra, FMS002-5-1 y FMS003-2-1, han sido elegidos basándose en mediciones anteriores. En esta ocasión no se ha diferenciado el color de los datos durante la bajada y la subida, pero todas las gráficas coinciden con el modelo de la Fig.4.1.

Por otra parte, las temperaturas de transición de fase se han calculado a partir de los datos obtenidos en las mediciones. Para ello se ha implementado un programa en Fortran. Las temperaturas de transición son aquellas a las que ocurren el 5% y el 95% de la transformación total. La  $FI_{Tr}$  es directamente proporcional a la cantidad de volumen que se está transformando en cada temperatura. Sumando todos los valores de  $FI$  obtenidos durante la transformación tendremos un valor representativo de la cantidad total de material transformado. Por último, calculando a qué temperaturas se ha obtenido el 5% y el 95% de la  $FI$  total



tendremos las temperaturas de transformación. Para el cómputo de la suma se han discriminado los valores de  $FI$  muy lejanos a las temperaturas de transición, ya que, aparte de ser muy bajos (al no haber transición, solo aporta la  $FI_{Int}$ ), desplazarían el valor de las temperaturas de transición.

En la Fig.4. 2 y Fig.4. 3 se muestran los espectros de la  $FI$  y la Variación del Módulo que se obtuvieron en las mediciones hechas al FMS2-5 y FMS3-2 respectivamente. En la Tabla 2 y Tabla 3 se pueden ver las temperaturas de transformación además de la temperatura de los picos de  $FI$  en la transformación directa e inversa.

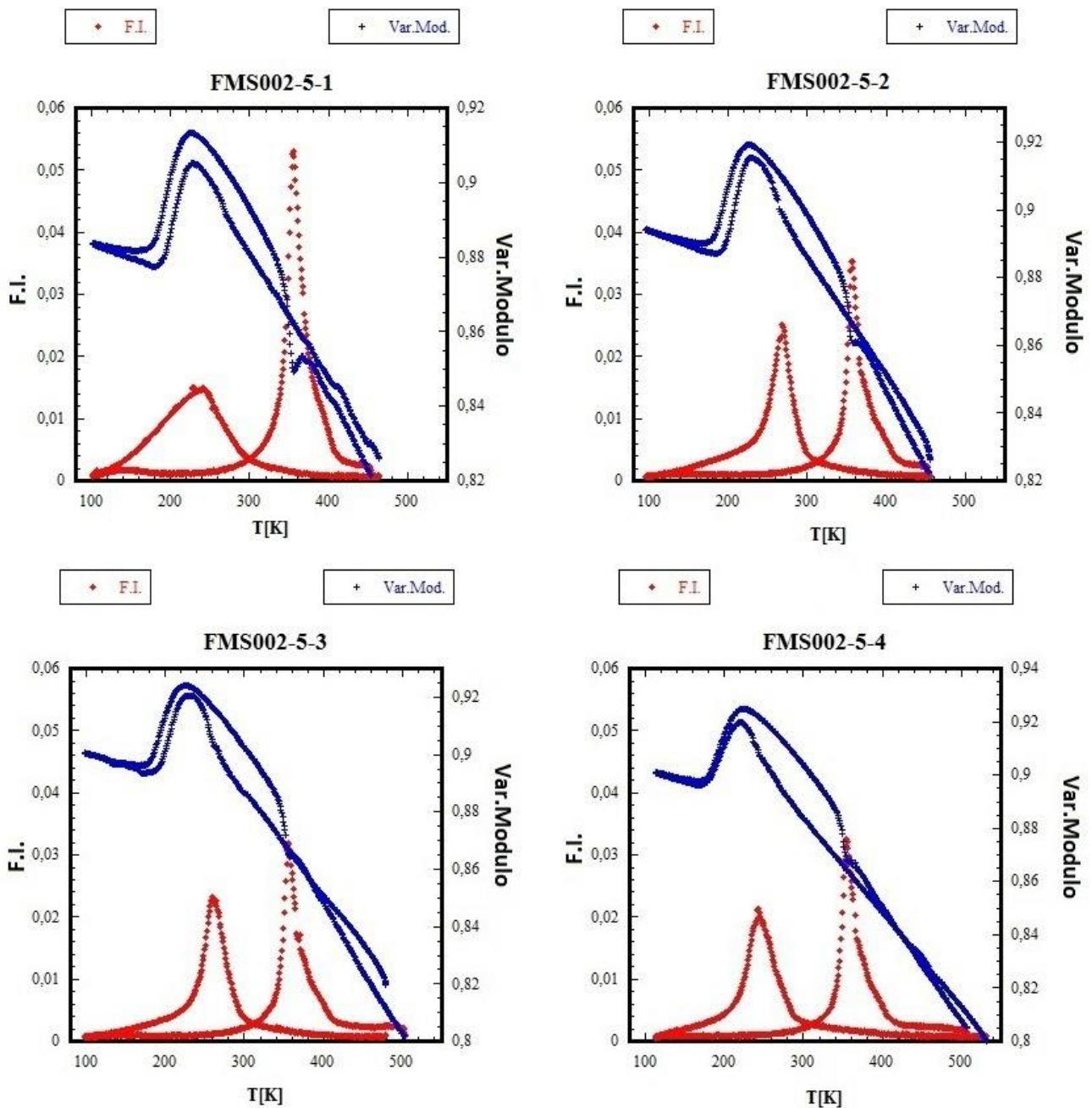


Fig.4. 2: Espectros de F.I. v Variación de Módulo obtenidos de las mediciones realizadas a la muestra FMS2-5.

|          | $M_S$ | $M_F$ | $A_S$ | $A_F$ | Pico $\epsilon$ - $\gamma$ | Pico $\gamma$ - $\epsilon$ |
|----------|-------|-------|-------|-------|----------------------------|----------------------------|
| FMS2-5-1 | 310   | 145   | 307   | 415   | 355                        | 229                        |
| FMS2-5-2 | 331   | 165   | 316   | 426   | 355                        | 268                        |
| FMS2-5-3 | 330   | 171   | 319   | 472   | 355                        | 259                        |
| FMS2-5-4 | 339   | 166   | 320   | 460   | 354                        | 242                        |

Tabla 2: Temperaturas de transformación y temperaturas de los picos de F.I. de las cuatro mediciones realizadas a la muestra FMS2-5

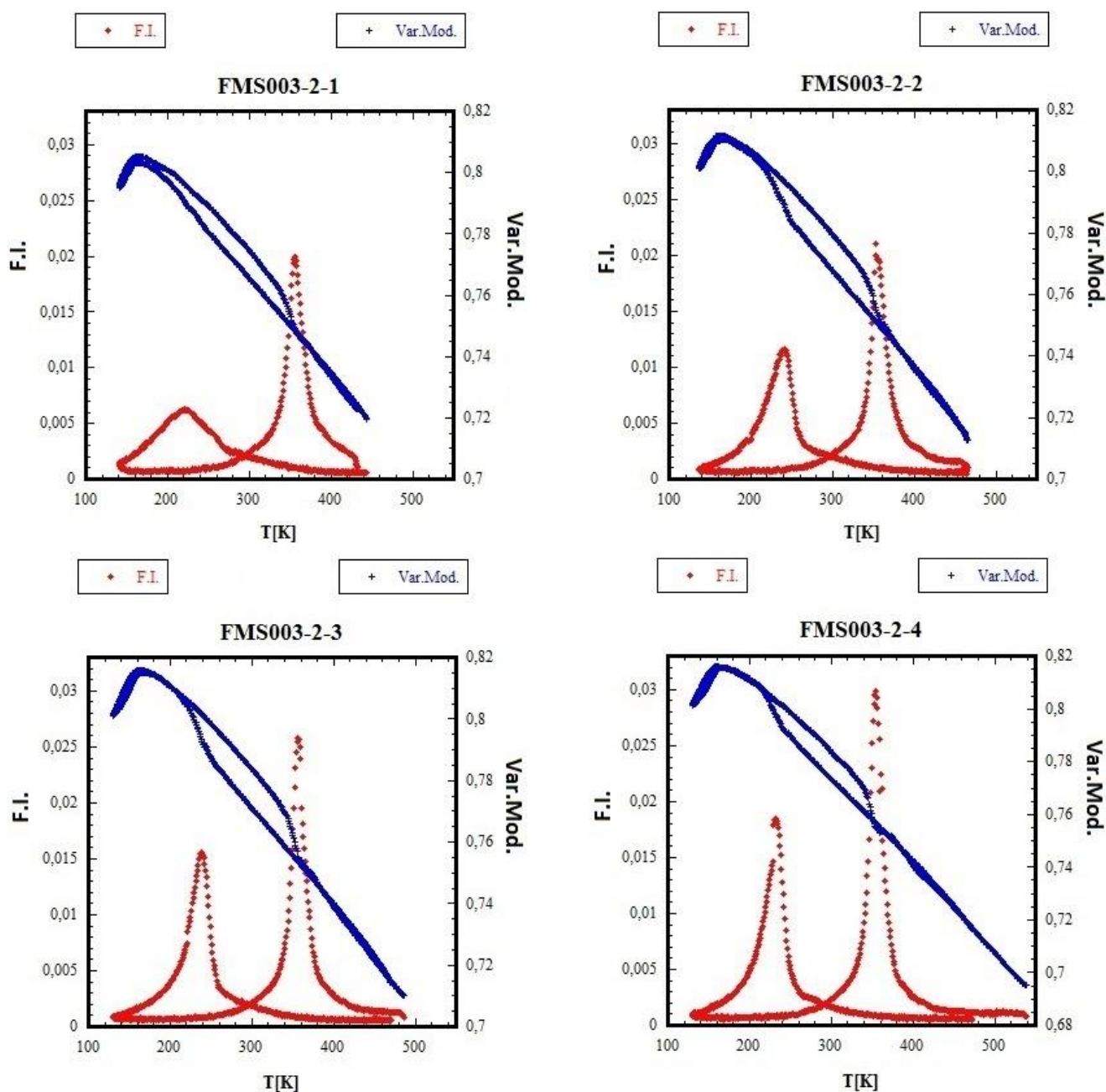


Fig.4. 3: Espectros de F.I. y Variación de Módulo obtenidos de las mediciones a la muestra FMS3-2

|                 | $M_S$ | $M_F$ | $A_S$ | $A_F$ | Pico $\epsilon$ - $\gamma$ | Pico $\gamma$ - $\epsilon$ |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|----------------------------|----------------------------|
| <b>FMS3-2-1</b> | 286   | 160   | 309   | 410   | 355                        | 221                        |
| <b>FMS3-2-2</b> | 284   | 179   | 311   | 403   | 353                        | 241                        |
| <b>FMS3-2-3</b> | 274   | 179   | 314   | 400   | 356                        | 239                        |
| <b>FMS3-2-4</b> | 265   | 175   | 311   | 395   | 354                        | 232                        |

Tabla 3: Temperaturas de transformación y temperaturas de los picos de F.I. de las cuatro mediciones realizadas a la muestra FMS3-2

## 4.2. DISCUSIÓN

Primero se analizará el comportamiento general de los espectros para ambos casos, ya que hay similitudes. Después se estudiarán las particularidades de los espectros de las dos muestras.

### 4.2.1. ANÁLISIS GENERAL

Para empezar, hay que remarcar la diferencia que existe entre la primera medición y el resto de las mediciones, en ambas muestras. Tanto en el gráfico FMS002-5-1 como en el FMS003-2-1, el pico de la transformación directa es mucho menos agudo y más bajo que en el resto de las gráficas. Esto puede deberse a que tras el tratamiento térmico en la fase  $\gamma$  seguido del posterior temple a  $0^\circ\text{C}$ , una elevada concentración de vacantes han sido congeladas a baja temperatura en condiciones de “no equilibrio”. Dado que la transformación martensítica comienza a una temperatura superior a la del temple,  $M_S > 0^\circ\text{C}$ , estas vacantes en sobresaturación son atrapadas o migran a las interfaces de martensita que se forman durante el primer enfriamiento de temple, y modifican el progreso de la transformación directa. Por ello, la transformación martensítica se ve obstaculizada durante la primera bajada, y la fracción de martensita transformada es más distribuida. Según se realizan ciclos térmicos, los mecanismos de transformación se van “desbloqueando” ya que el calentamiento por encima de  $A_F$ , la concentración de vacantes tiende a su equilibrio. Esto se refleja en las gráficas con picos cada vez más altos y estrechos, señal de que la transformación ocurre en una región de temperatura más localizada, y de que cada vez se transforma más martensita.

Con el pico de transformación inversa ocurre algo parecido, aunque no tan evidente como con el de la transformación directa. A medida que con los ciclos se

transforma más martensita, en la transformación inversa también se transformará más material, por lo que los picos son más altos.

Por último, las temperaturas a las que ocurre la mayor transformación de material (el máximo del pico), en el caso de la transformación inversa se mantiene prácticamente constante en todas las mediciones realizadas a cada muestra. Por el contrario, en las transformaciones directas tenemos un comportamiento diferente. En ambos casos, la temperatura del pico en la primera medición es significativamente más bajo que en el resto de las mediciones. En la segunda medida la temperatura del pico aumenta bruscamente, y a partir de esa medida desciende lentamente. Como se explica en la teoría esto se debe a que cada ciclo la cantidad de puntos de nucleación es mayor, por lo que se transforma más martensita. Pero para ello, el fenómeno que induce la transformación, que es la bajada de temperatura, tiene que ser mayor. De ahí que la mayor parte de la transformación ocurra a una temperatura cada vez más baja.

#### 4.2.2. FMS2-5

Para empezar con el análisis de los espectros de  $FI$  obtenidos con la muestra FMS2-5, hay que decir que no han sido los esperados. Como se ha explicado en el apartado anterior, el espectro obtenido en la primera medición es considerablemente distinto al resto de los espectros, tanto por su forma como por las temperaturas representativas de los cambios de fase.

Pero además, en el caso del FMS2-5, el pico de  $FI$  más alto de entre todas las transformaciones ocurre durante la transformación inversa del primer ciclo. Es decir, la mayor cantidad de martensita transformada en austenita ocurre en el primer ciclo. Además, lo que hace más extraño este fenómeno es que la cantidad de martensita transformada en la transformación directa de este ciclo es más pequeña que en el resto de los ciclos. Por lo tanto, parece que una parte de la muestra se encontraba en fase martensita antes de que ocurriera la transformación directa.

La evolución del tamaño del pico también difiere del teórico. Vemos que aparte de ser más estrechos, el tamaño de los picos es menor a medida que avanzan los ciclos. Es decir, con el ciclado, la cantidad de material transformado disminuye.

Por otra parte, la evolución de las temperaturas de transición tampoco es la esperada. Las temperaturas de inicio de transformación deberían descender con el ciclado, pero vemos que  $M_S$ ,  $M_F$  y  $A_S$  se mantienen prácticamente constantes durante el ciclado, y que aumenta. Por último, la temperatura del pico en la subida es constante, mientras que en el de bajada, la temperatura desciende. Este fenómeno sí que se corresponde con la base teórica. Esto evidencia un cambio en

el mecanismo de transformación, además de demostrar que la transformación inversa se ve, también, cada vez más impedida, lo cual no concuerda con la teoría.

Los fenómenos que se nos presentan experimentalmente están más acorde con un FMS que ha sido recocido por debajo de la temperatura de recristalización, ya que es en el primer ciclo en el que más material se transforma, y las temperaturas de transformación y de pico evidencian una dificultad cada vez mayor para que ocurran tanto la transformación directa como la inversa. Esto es sorprendente, ya que el tratamiento de recocido de este material se ha realizado por encima de dicha temperatura.

La razón por la que los resultados obtenidos sean inesperados se puede atribuir al efecto ya comentado de la interacción de las vacantes de temple.

En cuanto a los espectros de Variación de Módulo obtenidos, se aprecian ciertas irregularidades en la parte que se supone lineal con la temperatura, en comparación, por ejemplo, con los obtenidos con la muestra FMS3-2. Es de suponer que estas irregularidades son producto del mismo fenómeno que provoca los resultados inesperados del espectro de *FI*.

La abrupta bajada que experimenta la Variación del Módulo al final de la rampa de bajada se debe a una segunda transformación del material. En este caso, lo que cambia es la fase magnética de la aleación, que pasa de ser paramagnético a ser antiferromagnético cuando alcanza la Temperatura de Neél ( $T_N$ ). La fase antiferromagnética estabiliza la austenita, y por lo tanto la transformación se detiene. Además, el módulo elástico de la fase austenita es menor que la de la martensita. Por esta razón, al alcanzar la  $T_N$ , el módulo elástico de la martensita desciende hasta alcanzar el valor que tiene en la austenita. Según la bibliografía empleada la temperatura de Neél de la FMS2 es de 238K. Esta temperatura coincide totalmente con la temperatura a la que la Variación del Módulo desciende drásticamente en todos los espectros de FMS2.

Por último, en los espectros de fricción interna, después de pasar el pico de *FI* durante la bajada, la fricción interna desciende muy bruscamente hasta alcanzar unos valores mínimos. La razón es que al alcanzar la temperatura de transición magnética  $T_N$ , muy cercana al pico mencionado, la fricción interna sufre una bajada repentina y la transformación se detiene por la estabilización de la austenita.

Así hemos visto que la espectroscopia interna es una herramienta que permite también conocer algunas propiedades magnéticas de los materiales, sin necesidad de hacer experimentos específicos para ello.

### 4.2.3. FMS3-2

El análisis de los resultados obtenidos con la muestra FMS3-2 ha sido mucho más sencillo que el anterior, ya que las predicciones teóricas se han cumplido bastante fielmente.

Salvando la primera medición, que presenta irregularidades respecto a la forma, el resto de los espectros presentan temperaturas críticas y una evolución previsible.

Para empezar, los picos de los espectros, tanto en la transformación directa como en la indirecta, son cada vez más altos. Esto significa que la cantidad de material transformado en cada transición es cada vez mayor. Por otra parte, la temperatura  $M_S$  y la del pico de la transformación directa disminuyen con el ciclado, como consecuencia de que hay más cantidad de material susceptible de ser transformado (cada vez más puntos de nucleación).

Respecto a las temperaturas críticas en la transformación inversa, se mantienen prácticamente constantes. El aumento de la temperatura de transformación, debido a la mayor cantidad de puntos de nucleación, se ve contrarrestado con el aumento de la interacción elástica entre los puntos de nucleación, que facilita la transformación inversa.

Por último, en cuanto al espectro de Variación del Módulo, vemos que las predicciones se cumplen exactamente. Las zonas alejadas de las temperaturas de transición presentan una linealidad total, mientras que en las zonas de transición se dan subidas (transformación  $\Upsilon$ - $\epsilon$ ) y bajadas ( $\epsilon$ - $\Upsilon$ ) muy parecidas para todos los espectros. Además, la bajada del Módulo de Variación relacionada con la transformación magnética (paramagnético-antiferromagnético), ocurre exactamente a la  $T_N$  que tiene esta aleación, a 165K. Además, la temperatura del final de la transformación directa  $M_F$  es muy cercana a la  $T_N$ , pero se mantiene por encima, por lo que la transformación magnética apenas afecta a la transformación martensítica.

### 4.2.4. COMPARACIÓN Y CONCLUSIONES

Las diferencias entre los espectros de las dos muestras se debería poder explicar teniendo en cuenta, únicamente, la composición de cada una, ya que en lo que se refiere a los tratamientos, las dos han sido tratadas de la misma manera.

El manganeso estabiliza la fase  $\Upsilon$ , disminuyendo las temperaturas de transformación directa y aumentando la  $T_N$ . La FMS2 tiene un 28,7% de Mn (proporción de peso), mientras que la FMS3 tiene un 20.2%. Sabiendo esto, es de esperar que las temperaturas de transformación de la muestra FMS2-5 sean más

bajas que las de la muestra FMS3-2. Sin embargo, la muestra FMS3-2 tiene un 5% de Ni, (ver Tabla 1) que como ya se indicó estabiliza también la fase austenita y por consiguiente baja las temperaturas de la transformación martensítica. Como consecuencia, las dos muestras tienen la temperatura del pico de transformación martensítica muy próxima, pero la FMS2-5 tiene la  $T_N$  más alta que la FMS3.

Por último, viendo los resultados obtenidos con una muestra y con la otra, se llega a la siguiente conclusión: durante las medidas experimentales llevada a cabo con la muestra FMS2-5 se observa una interacción magnética que modifica la transformación martensítica, mientras que con la muestra FMS3-2 la parte experimental responde a lo que se esperaba para la transformación martensítica, que apenas interacciona con la transformación magnética.

## 5. REFERENCIAS

1. *Plastic deformation and diffusionless phase change in metals. The gold-cadmium beta phase.* **L.C CHANG, T.A. READ.** 1951, Trans. AIME, Vol. 191, pág. 47.

2. *First reports of the thermoelastic behaviour of the martensitic phase of Au-Cd alloys.* **G. V.KURDJUMOV, L.G. KHANDROS.** Doklady Akademii Nauk SSSR : s.n., 1949, Vol. 66, págs. 211-213.

3. *Effect of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition TiNi.* **W.J. BÜEHLER, J.V. GILFRICH, R.D.WILLY.** 1963, Journal of Applied Physics, Vol. 34:5, pág. 1475.

4. *Crystal structure and a unique "martensitic" transition.* **F.E.WANG, W.J. BÜEHLER, S.J. PICHART.** 1965, Journal of Applied Physics, Vol. 36:10, págs. 3232-3239.

5. *Shape memory effect in  $\gamma$ - $\epsilon$  transformations in Fe-30Mn-1Si alloy single crystals.* **A.SATO, E. CHISIMA, K.SOMA, T. MORI.** 1982, Acta Metallurgica, Vol. 30:6, pág. 1177.

6. *Ferrous polycrystalline shape-memory alloy showing huge superelasticity.* **Y. TANAKA, et al.** 2010, Science, Vol. 327:5972, págs. 1488-1490.

7. **P.K. KUMAR, D.C. LAGOUDAS.** *Introduction to shape memory alloys.* Texas, USA : Springer, 2008.

8. **K.TSUCHIYA.** Mechanisms and properties of shape memory effect and superelasticity in alloys and other materials: a practical guide. [aut. libro] I. OHKATA, K. TSUCHIYA and S.MIYAZAKI K. YAMAUCHI. *Shape memory and superelastic alloys. Technologies and applications.* s.l. : Woodhead Publishing, 2011.

9. **T.KUBO, H. MARUYAMA.** Ferrous (Fe-based) shape memory alloys (SMAs): properties, processing and applications. [aut. libro] I. Okhata, K. Tsuchiya and S. Miyazaki K. Yamauchi. *Shape memory and superelastic alloys. Technologies and applications.* s.l. : Woodhead Publishing, 2011.

10. **PÉREZ-SÁEZ, R.B.** Estudio mediante fricción interna de la transformación martensítica. Aleaciones con memoria de forma de Cu-Al-Ni elaboradas por pulvimetalurgia y de Fe-Mn-Si-Cr-Ni. Leioa : s.n., 1998.

11. *Superelastic response of the FeNiCoAlTi single crystals under tension and compression.* **L.W. TSENG, JI MA, I.KARAMAN, S.J. WANG, Y.I. CHUMLYAKOV.** 2015, Scripta Materialia, Vol. 101, págs. 1-4.



12. *Mechanical Spectroscopy*. **Juan, J. San**. Materials Science Forum, Vols. 366-368, págs. 32-73.
13. *Anelastic contributions and transformed volume fraction during thermoelastic martensitic transformations*. **R.B. PÉREZ-SÁEZ, V. RECARTE, M.L. NÓ, J.SAN JUAN**. 1998, Physical Review, Vol. 57:10, pág. 5684.
14. "5.4 Transitory Effects". **J. SAN JUAN, R.B. PÉREZ-SÁEZ**. 2001, Materials Science Forum, Vols. 366-368, págs. 416-436.
15. *Internal friction in Fe-Mn-Cr-Si-Ni shape memory alloys*. **R.B. PÉREZ-SÁEZ, M.L. NÓ, J. SAN JUAN**. s.l. : ELSERVIER, 1994, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 211, págs. 212-215.
16. **FEDERZONI, L**. Etude d'un acier inoxydable à mémoire de forme. *Ph. D.Thesis I.N.S.A-*. Lyon : s.n., 1993.
17. *High performance very low frequency forced pendulum*. **I. GUTIERREZ-URRUTIA, M.L. NÓ, E. CARREÑO-MORELLI, B. GUI SOLAN, R. SCHALLER, J. SAN JUAN**. s.l. : ELSERVIER, 2004, Materials Science and Engineering A, Vol. 370, págs. 435-439.
18. Ingenweb. [En línea] Department of Precision Engineering and Optics, Technical University of Budapest. <http://mihalcz.ingenweb.hu/keret.cgi?/sma/fundamentalsma.html>.
19. Smartlab. [En línea] Shape Memory Alloy Research Team. <http://smart.tamu.edu/overview/smaintro/detailed/detailed.html>.
20. Iitm. [En línea] Department of Applied Mechanics, Indian Institute of Technology Madras, 2015. <https://apm.iitm.ac.in/inelasticity.html>.
21. Alibaba. [En línea] Octubre de 2009. <http://news.alibaba.com/article/detail/metalworking/100188614-1-metals-knowledge%253Ashape-memory-alloys%253A-part.html>.

