



PROYECTO FIN DE CARRERA

“EFECTO DE LA ADICIÓN DE TITANIO EN LAS PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES DE ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA FERROMAGNÉTICAS EN BASE Ni-Mn-Ga”

Departamento de Física

Escuela Técnica Superior de Ingeniero Industriales y de
Telecomunicación

Alumno: Alberto Arrarás Vidaurre

Tutor: Vicente Sánchez-Alarcos Gómez

Pamplona, 29 de Abril de 2015

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| 1 INTRODUCCIÓN | 4 |
| 1.1 Aleaciones con memoria de forma | 4 |
| 1.1.1 Aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas..... | 4 |
| 1.2 La transformación martensítica | 5 |
| 1.3 Propiedades de las aleaciones con memoria de forma | 9 |
| 1.3.1 Efecto memoria de forma..... | 9 |
| 1.3.2 Superelasticidad | 10 |
| 1.3.3 Efecto memoria de forma magnética | 11 |
| 1.4 Aleaciones Ni-Mn-Ga | 13 |
| 1.4.1 Aleaciones Heusler | 13 |
| 1.4.2 Fases de alta temperatura | 14 |
| 1.4.3 Propiedades magnéticas | 14 |
| 1.4.4 Influencia de la composición | 15 |
| 1.4.5 Influencia del orden atómico | 16 |
| 1.5 Objetivos | 17 |
| | |
| 2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES | 19 |
| 2.1 Preparación y elaboración | 19 |
| 2.1.1 Corte de material..... | 19 |
| 2.1.2 Lijado | 21 |
| 2.1.3 Balanzas | 22 |
| 2.1.4 Horno de arco..... | 23 |
| 2.1.5 Horno vertical | 24 |
| 2.2 Caracterización de la muestra | 26 |

| | |
|--|-----------|
| 2.2.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM) | 26 |
| 2.2.2 Calorímetro diferencial de barrido (DSC) | 27 |
| 2.2.3 Microscopio óptico | 29 |
| 2.2.4 Difractómetro de Rayo X..... | 30 |
| 2.2.5 Magnetómetro SQUID..... | 31 |
| 3 RESULTADOS EXPERIMENTALES | 33 |
| 3.1 Elaboración | 33 |
| 3.1.1 Elaboración | 33 |
| 3.1.2 Homogeneización | 34 |
| 3.2 Caracterización microestructural..... | 38 |
| 3.2.1 Microscopía óptica..... | 38 |
| 3.2.2 Análisis de los parámetros de transformación | 41 |
| 3.2.3 Difracción Rayos X..... | 47 |
| 3.3 Medidas magnéticas..... | 48 |
| 3.4 Influencia de Ti en respuesta a tratamientos térmicos | 53 |
| 4 CONCLUSIONES | 63 |
| 5 BIBLIOGRAFÍA..... | 64 |

1 INTRODUCCIÓN

En este proyecto se ha estudiado la influencia de la adición de Ti a la aleación con memoria de forma Ni-Mn-Ga. Para una mejor comprensión del mismo, se procederá a explicar los fundamentos básicos de este tipo de aleaciones.

1.1 ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA

Existen ciertos materiales que pueden responder a cambios en su entorno mediante variaciones reversibles y controladas de alguna de sus propiedades físicas. Se los conoce como “materiales inteligentes”. Dentro de este grupo de materiales se encuentran las aleaciones con memoria de forma, en inglés Shape Memory Alloys (SMA). Estas aleaciones se caracterizan por cambiar su forma al verse expuestas por estímulos externos tales como variaciones de temperatura, tensiones o campo magnético y por volver a su forma original al cesar dicho estímulo, llegando a poder producirse deformaciones de un 10%. El mecanismo gracias al que consigue esto es una transformación de fase estructural denominada transformación martensítica y que debido al carácter termoelástico de las SMA tienen unas propiedades tales como la memoria de forma o la superelasticidad. Todas estas características hacen que estos materiales tengan grandes posibilidades por lo que han provocado un gran interés en distintos campos como la medicina, la electrónica o la ingeniería, donde se utilizan como sensores, controladores o actuadores.

Los primeros descubrimientos sobre las aleaciones con memoria de forma se realizaron en la década de 1930 cuando se descubrió el efecto de la superelasticidad en una aleación de Au-Cd [1] y cuando se observó en una aleación Cu-Zn cómo aparecía y desaparecía la fase martensita en función de la temperatura [2]. Fue en 1962 cuando se realizó el descubrimiento más importante, cuando se desarrolló una aleación de Ni-Ti llamada Nitinol (Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory) [3], que poseía un efecto memoria de forma con mayor magnitud y además de unas propiedades mecánicas óptimas, permitiendo utilizar de manera práctica dispositivos basados en aleaciones con memoria de forma. Este descubrimiento desencadenó tanto el estudio de las propiedades de los materiales con memoria de forma como la búsqueda de otras aleaciones con estas propiedades, aunque a pesar de esto el Nitinol sigue siendo la aleación con memoria de forma más empleada debido a sus excelentes propiedades mecánicas, así como su biocompatibilidad y su elevada resistencia a la corrosión.

1.1.1 Aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas

Conocemos como aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas (FSMA) a aquellas aleaciones que presentan transformación martensítica termoelástica y además son ferromagnéticas, haciendo que esta mezcla de propiedades le confieran unas

características especiales. En estas aleaciones tiene lugar un fenómeno magneto-mecánico llamado memoria de forma magnética (Magnetic Shape Memory, MSM) que consiste en provocar una deformación macroscópica a temperaturas inferiores a la de Curie, mediante la aplicación de un campo magnético externo induciendo una redistribución de dominios cristalinos e incluso la transformación martensítica. Cabe también destacar el hecho de que las características magnéticas son diferentes en las fases estructurales de alta y de baja temperatura, permitiendo que cuando se está en las proximidades de la transformación martensítica al aplicar un campo magnético se produzca un cambio de entropía magnética que puede hacer aparecer un efecto magnetocalórico, que consiste la variación de la temperatura de un material cuando se le aplica a este un campo magnético.

En 1996 se observó por primera vez una gran deformación inducida por un campo magnético, en una aleación Ni-Mn-Ga próxima a la estequiometría Ni_2MnGa , aleación que puede llegar alcanzar deformaciones del 10% [4]. Desde entonces esta aleación ha sido tomada como referencia de FSMA y estudiada ampliamente. Los principales inconvenientes de las aleaciones Ni-Mn-Ga son las bajas temperaturas de transformación martensítica y magnética y su elevada fragilidad. Esto ha provocado una intensa búsqueda de otras FSMA (como por ejemplo Ni-Mn-In, Ni-Fe-Ga, Fe-Pd) o así como gran número de estudios sobre la influencia del dopaje con un cuarto elemento en las propiedades de las aleaciones, por ejemplo la sustitución de Ni por Co o Fe ocasiona el aumento de la temperatura de Curie, el descenso de la temperatura de transformación y el aumento de la temperatura de saturación [5]. Respecto a las propiedades mecánicas, en aleaciones en base cobre se ha demostrado que mejoran con la adición de un elemento afinador de grano, como Ti o Zn. Sin embargo, hasta la fecha no se ha llevado a cabo ningún estudio en este sentido en Ni-Mn-Ga.

1.2 LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA

La *transformación martensítica* se define como una transformación estructural sólido-sólido entre dos fases con diferente estructura cristalográfica. Esta transformación se caracteriza por ser de primer orden, displaciva (sin difusión atómica) y acompañada por una deformación homogénea de red controlada por un mecanismo de cizalla de planos atómicos. La transformación martensítica tiene lugar entre una fase de alta temperatura, llamada *austenita* y una fase de baja temperatura llamada *martensita* que posee una menor simetría cristalina.

Como la transformación es de primer orden lleva asociada un intercambio de calor (por lo tanto un cambio de entalpía), un cambio de volumen, histéresis térmica y la coexistencia de las fases de alta y baja temperatura en el intervalo de temperaturas en el que tiene lugar la transformación [6].

Que la transformación sea displaciva implica que los átomos se desplazan de manera coordinada distancias inferiores a las interatómicas para formar la nueva

estructura [7]. Esto hace que no haya rotura de enlaces y por lo tanto la posición relativa de los átomos se mantiene, haciendo que se mantenga el grado de homogeneidad composicional y el orden atómico de la fase inicial. Como no se produce migración atómica, la transformación se produce de manera casi instantánea, limitada solo por la velocidad de propagación del sonido del material, por lo tanto estas transformaciones se consideran atérmicas, es decir, que son función de la temperatura y no del tiempo [8]. Otra característica debida al carácter displacivo de la transformación martensítica es que esta puede ocurrir a muy bajas temperaturas, donde no es posible ningún proceso de difusión [9].

Si observamos la transformación martensítica desde el punto de vista cristalográfico la podemos considerar como la superposición de dos procesos: una deformación homogénea de la red cristalina y una cizalladura invariante de los planos atómicos como se ve en la figura 1.1. Aunque hay que tener en cuenta que aparecen de energías elásticas y superficiales que pueden llegar a detener la transformación.

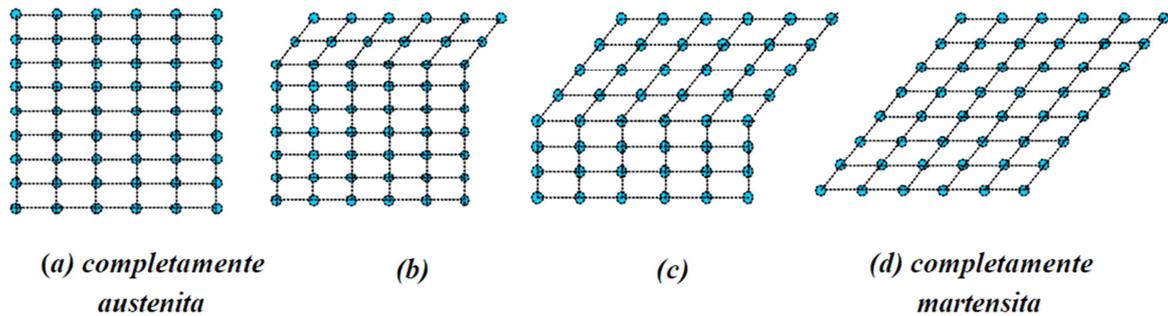


Figura 1.1: Representación de la transformación de la austenita (a) en martensita (d) mediante el desplazamiento de capas de átomos (b) y (c)

Estas deformaciones producirían una variación de forma y volumen que requerirían cierta energía. Para minimizar esta energía tiene lugar un proceso de acomodación que consiste en la deformación de la nueva red mediante un proceso de cizalladura invariante, que puede producirse por dos mecanismos: por deslizamiento o por maclado [10,11], cuyas representaciones se ven en la figura 1.2. Este proceso consigue mantener la forma macroscópica original de la austenita tras producirse la transformación martensítica.

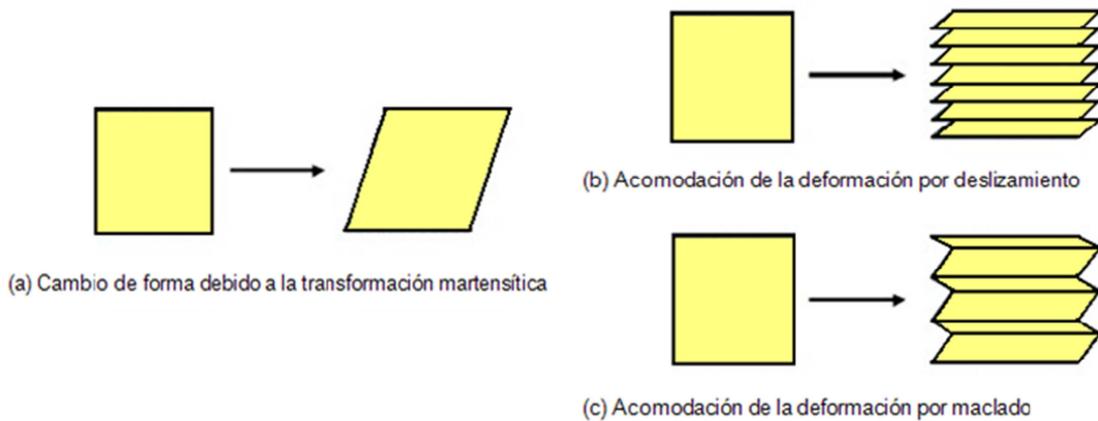


Figura 1.2: Representación esquemática de los procesos de acomodación por deslizamiento (b) y por maclado (c) de la transformación martensítica (a)

Ambos mecanismos se diferencian en que en el deslizamiento se producen roturas de enlaces y por lo tanto no es un proceso reversible como en el caso del maclado como se observa en la figura 1.3. Para que tenga lugar la memoria de forma el proceso debe ser reversible por lo que el maclado debe ser el proceso predominante.

Si observamos la figura 1.4 podemos ver que la frontera de maclado es un plano especular, esto quiere decir que si nos situamos en la frontera una dirección es simétrica respecto a la otra, los átomos situados en esa frontera tienen el mismo número y tipo de enlaces en ambas direcciones. Estas fronteras tienen como propiedad que poseen una energía muy baja y tienen cierta movilidad, por lo que la relativa estabilidad de la fase martensítica no se ve fuertemente afectada por el número o la localización de esas fronteras.

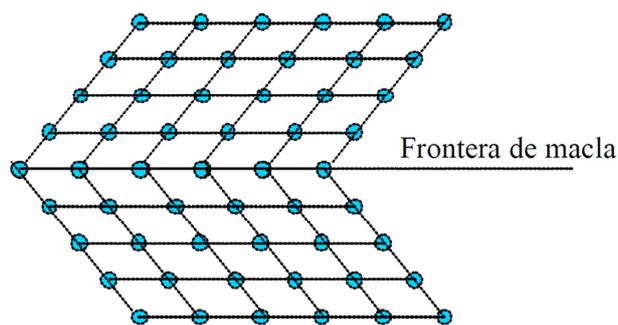


Figura 1.4: Representación esquemática de una frontera de maclado. Donde los átomos de la frontera tienen los mismos números y tipos de enlaces a cada lado, siendo éste un plano especular.

Si a una estructura acomodada por maclado se le aplica una tensión suficiente para mover las fronteras de maclado (como en la figura 1.5), el resultado será un

dominio cristalográfico (llamadas variantes) se convertiría una variante en otra que será elegida como la que tenga la orientación más favorable a la tensión aplicada. En una situación ideal se produciría una sola variante, proceso llamado *demaclado*.

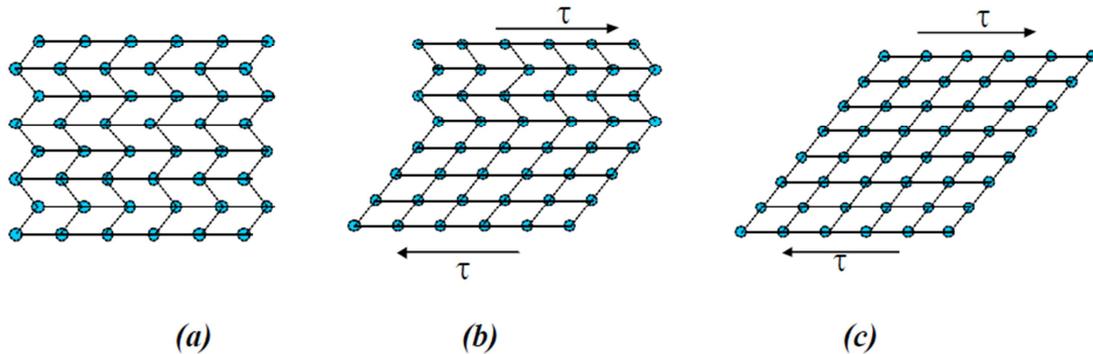


Figura 1.5: Movimiento de las fronteras de maclado debido a una tensión cortante. En (a) se encuentra la martensita en reposo, en (b) se le aplica un esfuerzo cortante y se comienzan a mover las variantes y en (c) todas las variantes se han movido quedando como resultado una única variante.

Se dice que una transformación martensítica es termoelástica cuando se produce con un crecimiento continuo de la fase martensítica durante el enfriamiento y la acomodación no produce deformaciones plásticas irreversibles, siendo por lo tanto totalmente reversible. Esta transformación se forma por nucleación; mientras se enfrían van creándose placas de martensita y si se calienta se produce el proceso inverso desapareciendo las placas en el orden contrario al de su creación hasta obtener la estructura de la austenita original.

Que sea termoelástica implica que haya un estado de equilibrio para cada temperatura y esfuerzo aplicado en el intervalo de temperaturas en el que se extiende la transformación. Este equilibrio viene definido por el balance local de las fuerzas que actúan sobre las interfases que separan las dos fases, martensita y austenita. Todo esto es en el caso ideal, pero en realidad se producen ciertos mecanismos de disipación que crean una histéresis, como la relajación elástica debida la acomodación y a la interacción entre los dominios de la fase martensítica.

Como se ilustra en la figura 1.6, la transformación tiene lugar en un rango de temperaturas. La transformación de austenita a martensita (transformación directa) comienza a una temperatura M_s y termina a una temperatura M_f , y la transformación de martensita a austenita (transformación inversa) comienza a A_s y termina en A_f , cumpliéndose siempre que $A_s > M_f$ y que $A_f > M_s$. Esta histéresis suele tener una magnitud de entre 20 y 40 grados.

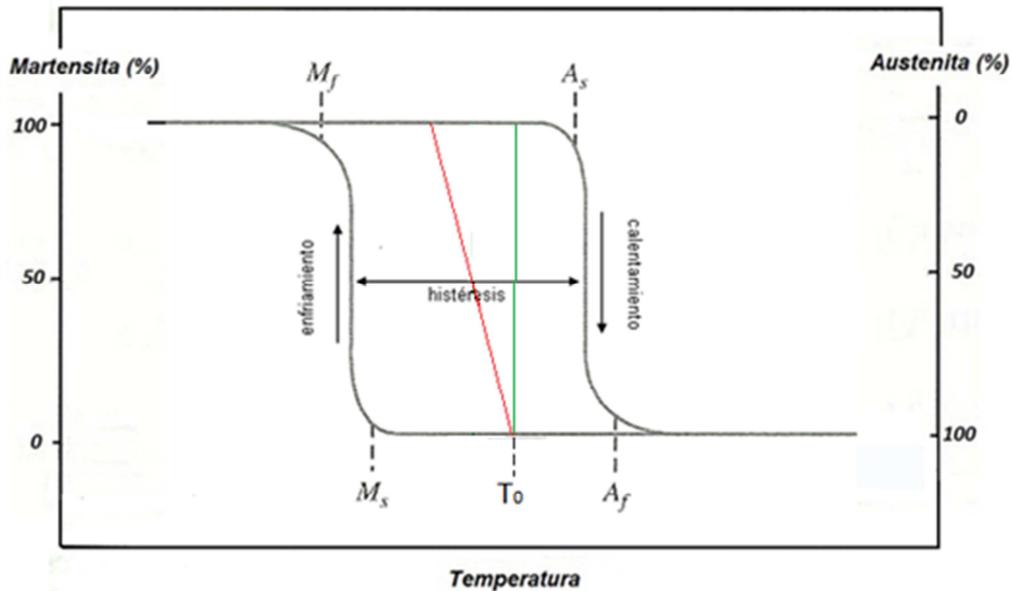


Figura 1.6: Fracción de transformación en función de la temperatura en una SMA en sus tres casos: sin términos elásticos ni disipativos (verde), con energía elástica pero sin término disipativo (rojo) y con ambos términos (negro)

En la figura 1.6 también podemos observar los tres casos posibles de transformación. En primer lugar el caso ideal (línea verde), sin términos elásticos ni disipativos, donde la transformación tendría lugar en una temperatura exacta T_0 . El segundo caso (línea roja), el término elástico hace que la transformación se produzca en un intervalo, siendo el camino de la transformación directa el mismo que el de la inversa. El tercer caso (línea negra), es el caso real, en el que hay tanto término elástico como disipativo, que provoca una histeresis y hace que el camino de las transformaciones sea distinto.

1.3 PROPIEDADES DE LAS ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA

Las aleaciones con memoria de forma poseen unas propiedades termo-magneto-mecánicas peculiares que las diferencian del resto de materiales, debido a las características de la transformación martensítica. Estas propiedades son el efecto de memoria de forma, la superelasticidad y el efecto de memoria magnética.

1.3.1 Efecto memoria de forma

Si a una aleación con memoria de forma que se encuentra en fase martensítica se le aplica un esfuerzo mecánico, ésta quedará deformada al cesar el esfuerzo. Al calentar

el material por encima de A_f se producirá la transformación inversa y este recuperará la forma original que tenía cuando estaba en fase austenítica siempre y cuando no se produzca una deformación plástica y la transformación martensítica sea totalmente reversible. Este proceso de recuperación de la forma original mediante el calentamiento de un material deformado recibe el nombre de *Efecto memoria de forma simple* (SME) [6].

En la figura 1.7 se puede observar este efecto con mayor claridad. En primer lugar el material se encuentra en la fase austenita para enfriarse y convertirse en martensita. A continuación se le aplica una tensión quedando como resultado una martensita deformada al cesar dicha tensión. Finalmente al aumentar la temperatura por encima de A_f , vuelve a la fase austenita y recupera su forma original.

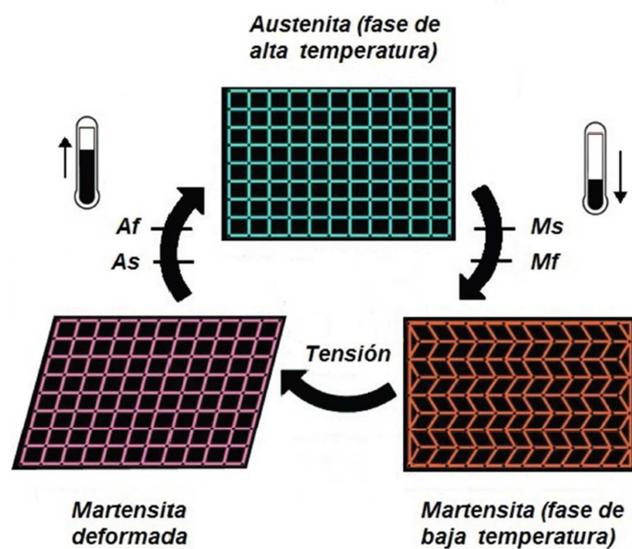


Figura 1.7: Representación del efecto memoria de forma simple (SME)

Como la formación de núcleos de martensita en la aleación se produce de forma no homogénea, la creación de sitios preferenciales de nucleación como defectos de red o precipitados, puede llegar a determinar la secuencia de aparición del martensita. Puede llegar a controlarse la creación de estos centros de nucleación y por lo tanto el proceso de transformación martensítica tanto en el enfriamiento como en el calentamiento, mediante una serie de procesos denominados *procesos de educación o entrenamiento*. Todo este proceso es conocido como *Efecto de memoria de forma doble* (TWSME).

1.3.2 Superelasticidad

La superelasticidad consiste en la inducción de una transformación martensítica a temperaturas superiores a A_f mediante la aplicación de un esfuerzo externo [12]. Esto es posible porque dicho esfuerzo contribuye de forma adicional a la fuerza que hace

posible la transformación martensítica, haciendo que esta tenga lugar a temperaturas superiores a las habituales. Una vez cesa el esfuerzo, el material vuelve a transformarse en austenita y a su forma original al ser esta transformación totalmente reversible.

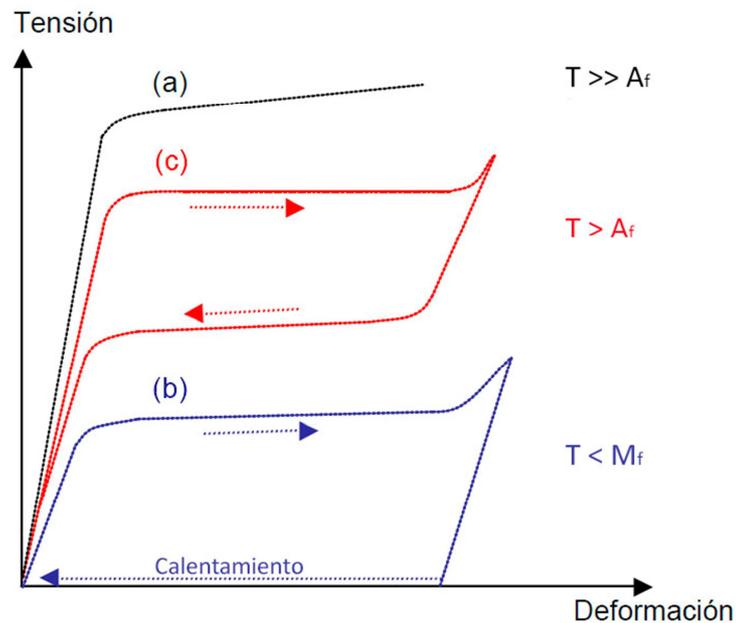


Figura 1.8: Comparativa de la deformación inducida por tensión: (a) el comportamiento normal de un material, (b) el efecto memoria de forma y (c) el efecto de la superelasticidad.

En la figura 1.8 se representa una gráfica tensión-deformación con una comparativa de los distintos efectos según la temperatura de una aleación con memoria de forma. En (a) la temperatura de la aleación es mucho mayor que la de A_f y por lo tanto el material no transforma y se comporta como un material convencional, recuperando la deformación al cesar la tensión en régimen elástico. En (b) se representa el efecto memoria de forma a temperaturas inferiores a M_f donde el material requiere de un calentamiento para volver a su forma original. En (c) se observa el efecto de la superelasticidad, que se da a temperaturas muy superiores a A_f y transformándose en martensita en el proceso, volviendo a su forma original al cesar el esfuerzo.

De esta forma se puede llegar a formar un monocristal y obtener deformaciones que llegan a un 10%, valor muy superior al de otros materiales que no poseen esta característica [13].

1.3.3 Efecto de memoria de forma magnética

El acoplamiento de las propiedades de las aleaciones que presentan transformación martensítica y son también ferromagnéticas tiene como resultado la aparición de una estructura de dominios magnéticos ligada a la estructura de variantes.

Esto hace que si se aplica un campo magnético en la fase martensítica de estas aleaciones puede provocar una redistribución de variantes como consecuencia de la redistribución de los dominios magnéticos, produciendo un cambio de forma que se mantiene una vez cesado el campo magnético, tal como se ilustra en la figura 1.9. Esta propiedad es conocida como *deformación inducida por campo magnético* (MFIS) [4] y como solo se da en las martensitas termoelásticas ferromagnéticas, tendrá lugar a temperaturas inferiores a A_s y a la de la temperatura de Curie T_c . Tiene la peculiaridad de que, si el campo magnético es lo suficientemente grande, se pueden inducir transformaciones martensíticas mediante la aplicación de un campo magnético a temperaturas superiores a M_s .

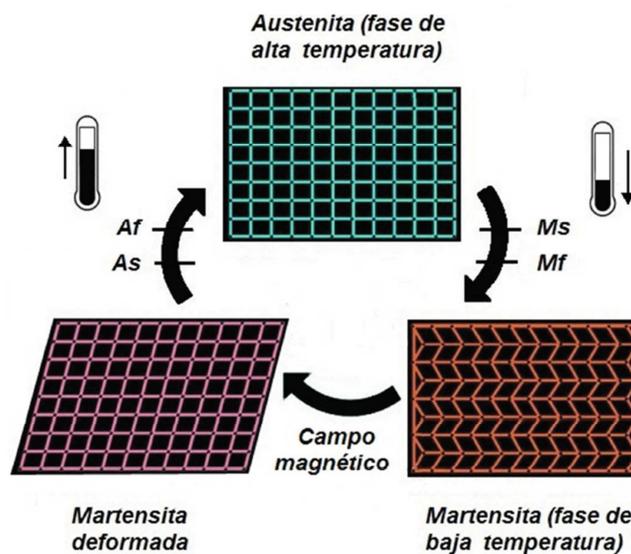


Figura 1.9: Representación de la propiedad MFIS. Similar al SME, pero en este caso la deformación es causada por un campo magnético

Cuando a un material ferromagnético se le aplica un campo magnético externo, la imanación tiende a rotar desde unas direcciones llamadas *direcciones de fácil imanación* a la dirección del campo magnético externo, como se puede apreciar en la figura 1.10. Cuanto mayor sea la imanación de saturación, mayor será esta tendencia a rotar. También es importante la energía de anisotropía, ya que si esta es alta las imanaciones estarán fuertemente fijadas a las orientaciones cristalográficas de cada variante, cambiando la dirección de fácil imanación. De esta forma, cuando se aplica un campo magnético se crea una diferencia de energía en la frontera entre variantes provocando una presión que hará que se reorienten las variantes en la dirección de dicho campo magnético. Para que esto sea posible, la tensión debe ser mayor que la tensión de demaclado, que es la tensión crítica que debe superarse para que se den movimientos en los límites de macla. En el caso de que la anisotropía sea baja, al aplicar un campo magnético no se dará una reorientación de variantes sino que solamente rotará la imanación.

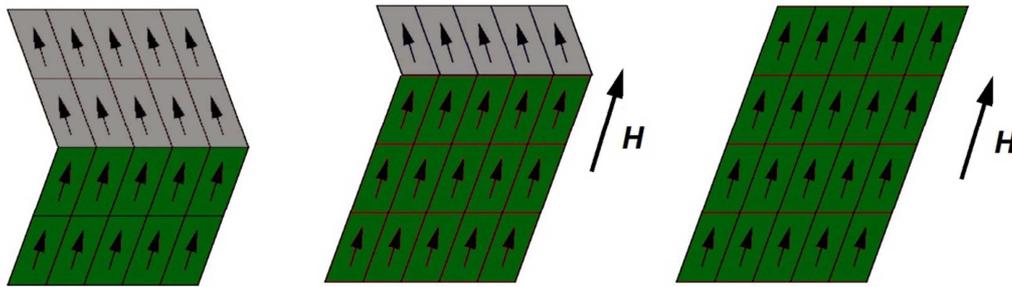


Figura 1.10: Representación de la reorientación de las variantes de la martensita a causa de un campo magnético (H) en el sentido de este.

Esta propiedad del efecto de forma magnética tiene una principal ventaja frente a la memoria de forma que consiste en que se producen deformaciones con una respuesta mucho más rápida. Esto hace que sean más interesantes para el desarrollo de dispositivos a altas frecuencias. Además se ha demostrado que (con la aplicación de un campo magnético) es posible obtener deformaciones similares a las obtenidas mediante la memoria de forma tradicional [14].

La primera observación experimental de este efecto tuvo lugar en 1996 en una aleación Ni-Mn-Ga [4]. Pese a que le han estudiado multitud de sistemas FSMA, hasta la fecha las mayores deformaciones deducidas por un campo magnético se han encontrado en aleaciones Ni-Mn-Ga. Es por ello que este proyecto se va a centrar en este tipo de aleaciones.

1.4 ALEACIONES Ni-Mn-Ga

En este apartado se procede a explicar las principales características de las aleaciones Ni-Mn-Ga con una composición aproximada a Ni_2MnGa .

1.4.1 Aleaciones Heusler

Las aleaciones Heusler son compuestos intermetálicos ternarios con una composición estequiométrica X_2YZ que presentan una estructura cristalina de tipo L_{21} , como si fuese una superposición de cuatro redes fcc interpenetradas. Las aleaciones Heusler tienen como peculiaridad que pueden tener carácter ferromagnético aunque ninguno de los elementos de los que esté compuesto sea ferromagnético, lo que ha provocado que sean interesantes para el estudio [15].

No fue hasta 1960 cuando se comprobó que la aleación Ni_2MnGa cumplía dichas características y fue incluida dentro de las aleaciones Heusler [16]. En 1984 se descubrió que se producía una transformación martensítica desde la estructura L_{21} a una estructura tetragonal a baja temperatura [17] y en 1996 se comprobó que era posible la

conversión de variantes mediante un campo magnético [4]. A partir de esto se han realizado numerosos estudios sobre las propiedades de esta aleación.

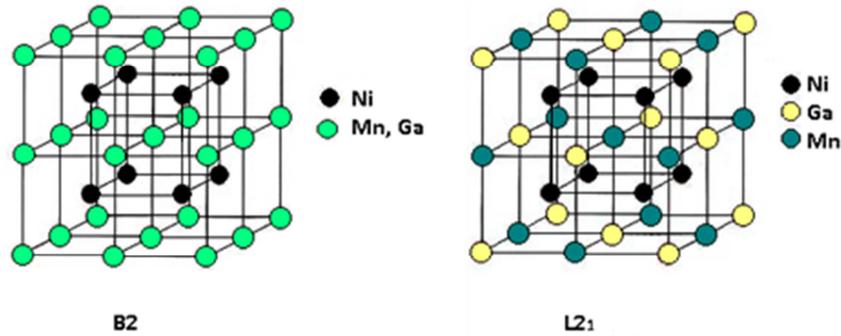


Figura 1.11: Ni_2MnGa con estructuras B2, donde los átomos de Ni se sitúan en el centro y los átomos de Mn y Ga se sitúan indistintamente, y L_{21} donde los átomos de Ni, Mn y Ga tienen su posición fija.

1.4.2 Fases de alta temperatura

En general las aleaciones Heusler cristalizan en una estructura A2 en la que los átomos se sitúan de forma aleatoria en las posiciones del cubo, posteriormente se ordenan a una estructura B2 y luego a una L_{21} para alcanzar la estructura Heusler. En cambio las aleaciones Ni-Mn-Ga solidifican directamente en la estructura B2 al ser la temperatura de ordenamiento de A2 a B2 superior a la temperatura de solidificación de la aleación [18,19]. Al continuar enfriando la estructura se transforma en la L_{21} de las aleaciones Heusler a una temperatura que depende de la composición de la aleación [18,20]. Aunque ésta no sea la estequiométrica Ni_2MnGa , si no nos alejamos demasiado la estructura B2 sigue siendo estable y a pesar de la inhomogeneidad de la composición al solidificar siempre se obtendrá una estructura B2 [18,21,22].

En la figura 1.11 se pueden ver los dos tipos de estructura en los que se puede encontrar la aleación en fase sólida, en el caso de la estructura B2 los átomos de Ni se sitúan en el centro y los átomos de Mn y Ga se sitúan indistintamente, mientras que en la estructura L_{21} tanto Ni como Mn y Ga tienen su posición establecida. Esto hace que el parámetro de red de la estructura L_{21} sea el doble que el de la estructura B2.

1.4.3 Propiedades magnéticas

En las aleaciones Ni_2MnGa el momento magnético se encuentra principalmente en los átomos de Mn [17,23] y en menor medida en los de Ni [17,24]. Se ha comprobado que en las aleaciones Heusler de proporciones X_2MnZ si el elemento X es Co o Ni hay un momento magnético entre dicho elemento y el Mn [25]. Por lo tanto el ferromagnetismo de la aleación Ni_2MnGa no estequiométricas viene dado por la composición de la aleación, principalmente por la cantidad de átomos de Mn [26].

El momento magnético de la aleación Ni₂MnGa es mayor cuando se encuentra en fase martensítica que cuando se encuentra en fase austenítica, dándose el cambio de fase entre ambas siendo ferromagnéticas como se observa en la figura 1.12.

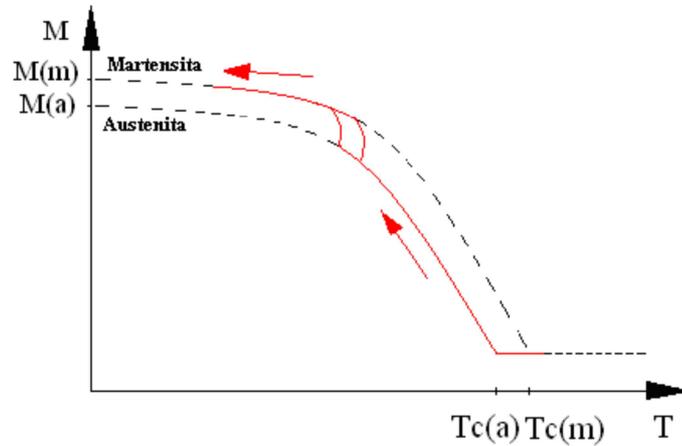


Figura 1.12: Imanación en función de la temperatura de una aleación Ni-Mn-Ga en sus fases de martensita y austenita.

1.4.4 Influencia de la composición

Tras numerosos estudios se ha demostrado que la transformación martensítica no tiene lugar solo en la aleación estequiométrica Ni₂MnGa, sino que también se da en aleaciones cercanas a esta [27,28]. Se ha observado que conforme la aleación se aleja de la estequiométrica varían sustancialmente tanto la temperatura de transformación martensítica M_s , como la temperatura de Curie T_c , aunque esta última en menor medida, mostrando una fuerte dependencia de la composición [29,30,31].

Esta dependencia composicional puede ser establecida en función de la concentración de electrones en la banda de conducción. En 1999 se estableció de forma empírica la relación entre las temperaturas de transformación y el número de electrones por átomo (e/a) [28]. Para calcular esta relación, hay que tener en cuenta los electrones de las capas más externas, en el caso Ni ($3d^84s^2$) contribuye con 10 electrones, el Mn ($3d^54s^2$) lo hace con 7 y el Ga ($4s^24p^1$). Como en este proyecto se sustituye Ga por Ti también se tendrá en cuenta este que contribuye con 4 ($3d^24s^2$). El número de electrones por átomo se calcularán pues según la expresión siguiente:

$$e/a = \frac{10(Ni_{at\%}) + 7(Mn_{at\%}) + 3(Ga_{at\%}) + 4(Ti_{at\%})}{Ni_{at\%} + Mn_{at\%} + Ga_{at\%} + Ti_{at\%}}$$

En la figura 1.13 se puede ver cómo varían M_s y T_c en función de los valores de e/a . Puede observarse cómo al aumentar e/a M_s aumenta, mientras que T_c disminuye de forma más moderada. A partir del punto en que los valores de M_s y T_c coinciden, la aleación dejará de ser ferromagnética.

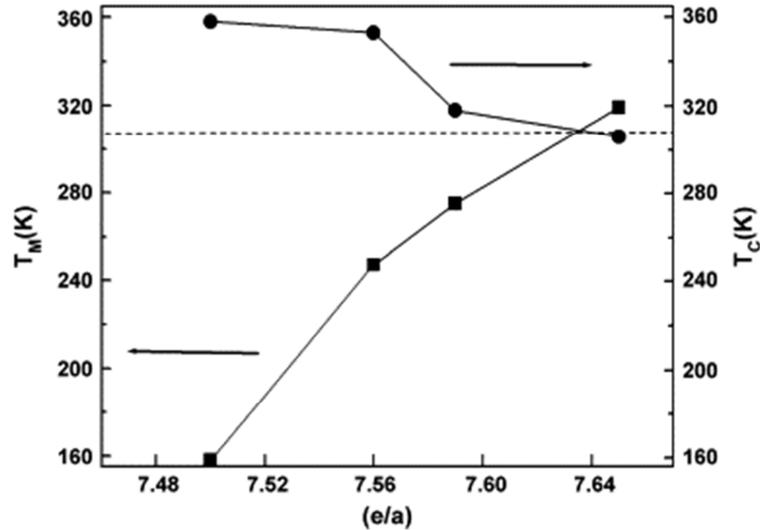


Figura 1.13: Representación de M_s y T_c según los valores de e/a .

1.4.5 Influencia del orden atómico

El ordenamiento atómico perfecto a segundos vecinos, tipo $L2_1$, solo se da cuando la aleación Ni_2MnGa es estequiométrica. El orden químico de las aleaciones Ni-Mn-Ga disminuye al alejarse de la estequiometría dando lugar a un cierto desorden atómico que puede afectar a las propiedades estructurales y magnéticas de dichas aleaciones. Esto afecta a la estructura electrónica y por lo tanto a la temperatura de transformación martensítica, y al acoplamiento entre los átomos de Mn, responsable del ferromagnetismo de la aleación.

Se han realizado numerosos estudios acerca del efecto de los diversos tratamientos térmicos en el orden atómico de dicha estructura [37,38,39,40]. Se ha demostrado que el grado de orden atómico retenido al templar una muestra recocida es menor que al enfriar lentamente. También se ha comprobado que el grado de orden atómico a segundos vecinos disminuye al aumentar la temperatura de templado [32].

Respecto a la influencia del orden en las propiedades magneto-estructurales se ha comprobado que el grado de orden aumenta al envejecer a temperaturas moderadas una aleación recién templada y al aumentar el grado de orden atómico también lo hacen las temperaturas de Curie, la de transformación y la de saturación [33]. Por otro lado se ha demostrado que los procedimientos de templado influyen en la anchura de la región de transformación pero se mantiene invariante la estructura martensítica [34].

La influencia de la composición en el orden atómico también ha sido sometida a estudio. En las aleaciones ricas en Mn a costa de Ga, se da un acoplamiento antiferromagnético entre Mn debido a que este sustituye la posición del Ga y se reduce la distancia entre los átomos de Mn [35,36].

Los tratamientos térmicos ocasionan una variación del orden atómico. Conforme aumenta la temperatura de temple disminuye el grado de orden atómico tras el enfriamiento rápido y al recocer se recupera el orden atómico. Como se ha comentado en el apartado 1.4.2, cuando la aleación se solidifica adopta una estructura B2, en la figura 1.14 se puede ver cómo tras enfriarse, aparece una transición a 700°C en la que la aleación comienza a tener estructura L2₁, entonces aumenta el orden atómico hasta que este alcanza el 100%. Si se enfría lentamente el orden atómico se mantiene. En cambio al enfriar bruscamente se retiene el desorden atómico, volviendo a alcanzarse la situación de equilibrio si se vuelve a calentar la aleación a temperaturas en torno a 300°C. El orden atómico afecta a la temperatura de Curie haciendo que aumente en torno a 20 K al aumentar este y también a la temperatura de transformación que aumenta en torno a 15 K [37,38,39,40].

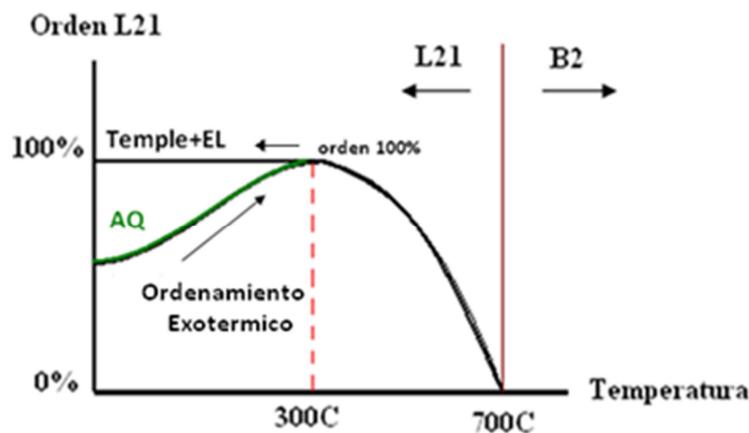


Figura 1.14: Representación del orden atómico según la temperatura y el tratamiento térmico. Con el proceso de templado (As Quench o AQ) disminuye el orden atómico, mientras que con el enfriamiento lento (Temple+EL) este se mantiene constante.

1.5 OBJETIVOS

En base a lo expuesto anteriormente, el presente proyecto estudia la influencia de la adición de titanio, conocido afinador de grano, en las propiedades microestructurales y magnéticas de las aleaciones Ni-Mn-Ga. El objetivo es la obtención de una aleación con mejores propiedades mecánicas y similar respuesta termo-magnética.

Los objetivos particulares de este proyecto son los siguientes:

- Elaboración de las aleaciones a partir de elementos puros, debido a que estas no son comerciales. Se elaborarán cuatro aleaciones siguiendo la fórmula:

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{23-x}\text{Ti}_x$ (siendo x : 0, 0.5, 1 y 2).

- Determinar las propiedades de transformación para cada una de las aleaciones elaboradas.
- Caracterización microestructural para determinar el tamaño de grano, estructura cristalográfica, la aparición de precipitados, etc.
- Análisis de las propiedades magnéticas.
- Estudio de la influencia de Ti en respuesta frente a tratamientos térmicos.

2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este proyecto se han empleado distintas técnicas y equipamientos. En este apartado se va a proceder a explicar tanto su funcionamiento como para qué han sido utilizados. Salvo el microscopio electrónico de barrido, todos los elementos que se van a describir se encuentran en el Laboratorio de Materiales del Departamento de Física en el edificio de los Acebos de la Universidad Pública de Navarra.

2.1 PREPARACIÓN Y ELABORACIÓN

Las muestras que se han estudiado no están comercializadas por lo que han tenido que ser elaboradas partiendo de elementos puros. A continuación se explica el equipo necesario para dicho cometido.

2.1.1 Corte de material

Como el material del que partimos consiste en elementos puros, estos no vienen dados en las medidas exactas que son requeridas, por lo que requieren ser cortados. Para ello se han empleado dos tipos de sierras: una Buehler Isomet 1000 Precision Saw y una Buehler Isomet Low Speed Saw, en la figura 2.1.



Figura 2.1: Fotografía de las dos sierras: Buehler Isomet 1000 Precision Saw (izquierda) y Buehler Isomet Low Speed Saw (derecha)

La Buehler Isomet 1000 Precision Saw es una sierra refrigerada por aceite, tiene como ventaja que alcanza altas revoluciones pero se pierde más material al realizar el corte y no se puede utilizar para cortar trozos pequeños. Una vez sujeto el material a cortar se puede ajustar la distancia mediante una rueda, se cierra la tapa y se selecciona

la velocidad a la que girará el disco de corte. Se comienza a unas bajas revoluciones por minuto en (nuestro caso 150), se acciona la sierra y tras unos segundos en los que se ha producido una hendidura aumentamos la velocidad hasta las 800 rpm hasta que se realiza el corte. Esta sierra la hemos utilizado solamente para el corte del níquel debido a su dureza y a que, como es el elemento del que necesitamos mayor masa, no necesitamos una pieza de dimensiones pequeñas como en los otros elementos.

La Buehler Isomet Low Speed Saw consta de un disco con filo de diamante refrigerado por agua. Con ella se pueden realizar cortes de material más pequeño que con la otra sierra pero su velocidad es muy inferior. Una vez se sujeta el material y se ha ajustado la distancia a la que se va a cortar, se empieza cortando a bajas revoluciones y se va aumentando pasando de 1 rpm a 10 rpm, para luego ir añadiendo peso que debe ser retirado cuando el corte está llegando a su fin.

Hemos utilizado esta sierra para el corte de Ti, ya que se necesita pequeña cantidad que no llega al gramo. También se ha utilizado para el corte de discos de los lingotes de aleación y elaborada. Para analizar las muestras mediante el microscopio óptico, se requiere de un disco plano. Para obtenerlo se calienta resina de manera que esta quede líquida, a continuación (con la ayuda de la resina), se pega la parte lisa de la aleación al portamuestras de la sierra, que cuando se sitúa está paralelo al disco de corte, Una vez se enfría la resina a temperatura ambiente se procede a realizar el corte, y una vez realizado éste se disuelve la resina al sumergirla en acetona.



Figura 2.2: Fotografía de los instrumentos utilizados para la colocación de la resina. En la parte superior está el instrumento con el que se calienta, a la izquierda el recipiente de la resina y en la parte inferior el portamuestras al que se pegará la muestra.

Para realizar el corte de ciertos elementos como el Ga, el Mn o para cortar pequeños trozos de las rodajas o discos antes mencionados, se ha utilizado la parte cortante de unos alicates cubiertos con papel para evitar la pérdida de muestra. Esto es posible debido a la fragilidad de los materiales estudiados.

2.1.2 Lijado

Se han utilizado dos tipos de lijas. En primer lugar se han empleado unas lijas Buehler cuya rugosidad es medida por el número de granos por unidad de superficie de la lija. Teníamos disponible lijas de 800, 1200, 2500 y 4000. Estas lijas se han utilizado para limpiar el Mn puro antes de introducirlo en el horno ya que presentaba gran cantidad de óxido superficial, para ayudar a esta limpieza también se sumergió el Mn en ácido. Después de sacar las muestras de los hornos para eliminar el óxido y las impurezas que pudiera haber en la superficie.

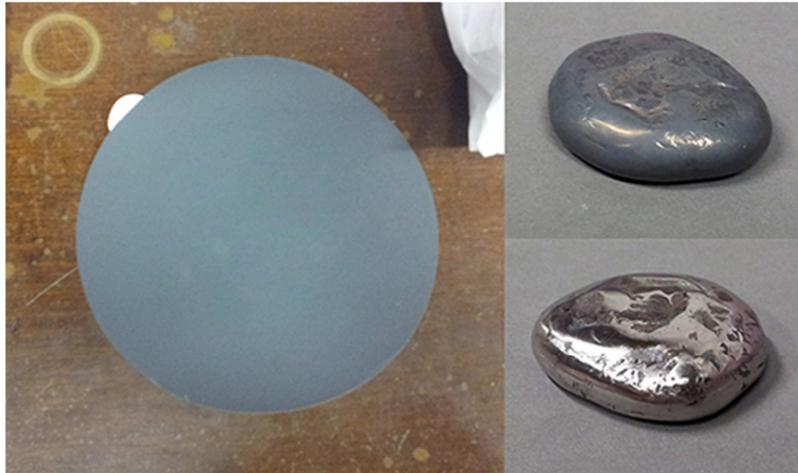


Figura 2.3: Fotografía de una de las lijas utilizadas (izquierda) y una comparativa de la pastilla obtenida tras la fusión antes (arriba a la derecha) y después (abajo a la derecha) de lijar.

Para observar los discos cortados con el microscopio óptico es necesario que la superficie sea especular. Para ello se ha de lijar la superficie con las lijas antes explicadas, reduciendo cada vez la rugosidad de la lija. A continuación se tiene que utilizar el segundo tipo de lijas. Estas lijas son unos paños que no deterioran la muestra a los que se les rocía con un espray con polvo de diamante, siendo el tamaño de grano medido en micras de 3, 1, $\frac{1}{4}$ y 0.05. Para que la superficie no quede rayada hay que lijar la superficie en distintas direcciones y en círculos variando el sentido de estos. Se comienza por el paño con el polvo de mayor tamaño y se va cambiando por uno de menor tamaño. Entre un paño y otro es necesario limpiar la muestra con agua (a poder ser destilada) para no contaminar un paño con los restos del otro. La muestra se tiene que secar sola porque el contacto con papel puede rayarla.



Figura 2.4: Fotografía de un paño con su correspondiente espray.

El lijado se lubrica con agua para que no se levante polvo y se emplean guantes. El proceso no es automático y se debe hacer de manera manual.

2.1.3 Balanzas

Se han utilizado dos balanzas. En primer lugar se ha utilizado una Precisa XT 120A que mide en gramos y tiene una precisión de décimas de miligramo. Esta balanza se ha utilizado para pesar todos los elementos, salvo el Ti, a la hora de realizar cada muestra. También se ha empleado una microbalanza Mettler Toledo MX5 que mide en miligramos y tiene una precisión de micras. Se ha utilizado para pesar el Ti y las muestras que se analizan en el DSC, debido a que estas muestras son mucho más pequeñas que las anteriores y se requiere mayor precisión.



Figura 2.5: Fotografía de la báscula Mettler Toledo MX5 (izquierda) y la Precisa XT 120A (derecha) utilizadas.

2.1.4 Horno de arco

Como partimos de materiales puros, para conseguir las aleaciones requeridas necesitamos fundir estos y para ello utilizamos un horno de arco Edmund Bühler MAM-1. Este basa su funcionamiento en la producción de un arco eléctrico bajo una atmósfera inerte de argón alcanzando temperaturas superiores a los 3000°C. El horno está alimentado por argón a una presión de 1.5 bar y está refrigerado por agua. Antes de empezar a utilizarlo hay que prepararlo, para ello es preciso que el habitáculo este completamente limpio, sin restos de anteriores usos y la superficie en la que se depositan las muestras esté lijada y limpia. Una vez hecho esto se coloca el material en el soporte, colocando en la parte inferior el Mn e intentando que los demás materiales lo cubran por completo. Esto es debido a que el Mn es más difícil de fundir y si no se cubre saltará con facilidad. Al cubrirlo conseguiremos que todos los materiales formen un conjunto unido que facilitará los posteriores fundidos.



Figura 2.6: Fotografía del horno de arco utilizado.

A continuación se coloca la plataforma en el horno dejándola perfectamente cerrada y se procede a purgar la cámara. Para ello se enciende la bomba de vacío y una vez realizado el vacío se llenará la cámara con argón hasta una presión de 0.2 bar. Se repite el proceso tres veces, se deja argón a la presión ya indicada y se puede comenzar a fundir. Manejamos una palanca que contiene un electrodo con el que se controla la zona de la muestra a la que se ataca intentando calentar toda la muestra a la vez, mientras que con una rueda se controla la potencia. Dicha potencia se comienza a aplicar a bajos niveles para ir aumentando y luego disminuyendo antes de apagar el horno.

Una vez terminada la fusión, se debe dejar enfriar hasta temperatura ambiente y se purga hasta dejar aire a presión atmosférica. Una vez abierto hay que recoger todos los trozos que no hayan quedado adheridos a la pastilla para fundirlos en la siguiente vez y se limpia el horno. Debido a que se alcanzan altas temperaturas no se puede utilizar el horno durante largos periodos de tiempo por lo que se deben realizar varias fusiones. Cuando la pastilla esta homogénea se lija entre fundido y fundido para limpiar la muestra de impurezas y de óxido que hayan podido quedar.

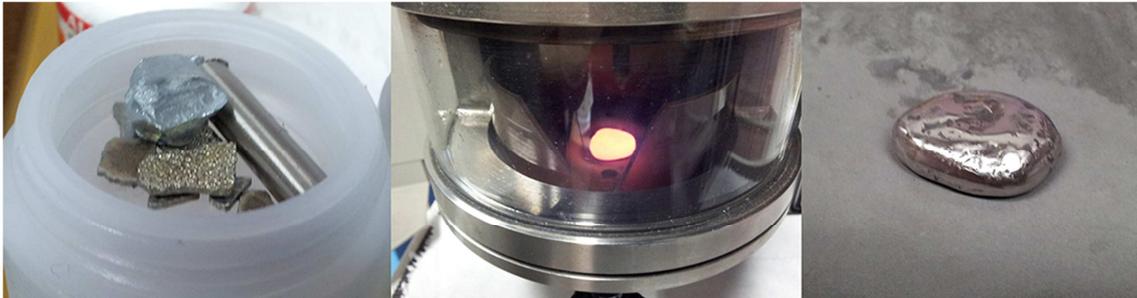


Figura 2.7: Comparativa del estado de la aleación antes de introducir en el horno con los elementos puros (izquierda), la aleación en el horno tras varias fundidas (centro) y la aleación al final del proceso ya lijada (derecha).

2.1.5 Horno vertical

Los tratamientos térmicos a los que han sido sometidas las muestras han sido realizados por un horno vertical diseñado en la propia Universidad Pública de Navarra. Esto es debido a que el enfriamiento en el horno de arco es direccional y no homogéneo, no permitiendo que las muestras tengan la homogeneidad requerida. Se han realizado dos tratamientos distintos:

- Homogeneizado. Consiste en recocer la aleación en el horno a alta temperatura durante varias horas para tratar que los átomos difundan, distribuyéndose de manera homogénea. Una vez terminado este proceso se dejará que la muestra se enfríe lentamente hasta la temperatura ambiente. Este es el último proceso antes de considerar que la aleación definitiva.
- Templado. Para modificar el orden atómico la aleación se recuece a alta temperatura en el horno durante 30 minutos y a continuación se enfría rápidamente a una temperatura de 273.15 K. Esto se hace para que se mantenga la estructura de la temperatura de templado haciendo que disminuyan las temperaturas de transformación y sea posible observar las muestras en fase austenita a temperatura ambiente en el microscopio óptico

El horno vertical está formado por un tubo vertical de cuarzo que consta en su parte central de un arrollamiento por el que circula corriente eléctrica, que calienta su interior, cubierto por un material aislante. La muestra se introduce por la parte superior del tubo y se sujeta con un hilo de Kanthal (una aleación de Fe, Cr y Al que soporta

altas temperaturas) a un pasador. El horno consta de dos termopares: uno situado en el arrollamiento para controlar su temperatura y otro que se coloca desde la parte superior del tubo y que sirve para saber la temperatura de interior del tubo y por lo tanto de la muestra y la que consideraremos. Durante este proyecto el cable de este último termopar se movió, realizando medidas que no eran correctas aunque en esos casos tomamos como ciertas las temperaturas del termopar del arrollamiento.



Figura 2.8: Fotografía del horno vertical (izquierda) y de tres muestras enrolladas en hilo de Kanthal (derecha)

Una vez colocada la muestra y el termopar, se cierra el tubo herméticamente. Para evitar que la muestra se oxide se hace vacío mediante una bomba hasta obtener una presión de $3 \cdot 10^{-2}$ mbar y se llena con argón a $2 \cdot 10^1$ mbar, realizando este proceso hasta en tres ocasiones. Como el horno tiene una gran inercia térmica no se puede indicar la temperatura deseada directamente sino que habrá que hacerlo a intervalos, evitando así pasarnos de temperatura.

Una vez terminado y apagado el horno, bajando la temperatura indicada de este por debajo de la ambiente, tenemos dos posibilidades dependiendo del tratamiento que se esté utilizando. Para la homogeneización se deja enfriar la muestra lentamente sin sacarla del horno hasta que este se enfríe. Para el templado se coloca un recipiente con agua a 273.15 K debajo del horno, se abre este por la parte inferior y se tira del pasador, haciendo que la muestra caiga en el agua y se enfríe rápidamente.

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA

En este apartado se explican los distintos equipos utilizados para la caracterización de la muestra. En el caso del microscopio electrónico de barrido, se ha recurrido al Servicio de Apoyo a la Investigación (SAI) que se ha encargado de realizar el análisis con dicho equipo.

2.2.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Para obtener la composición de las aleaciones elaboradas, se hizo un microanálisis que fue realizado por el SAI donde utilizaron un microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope) modelo JSM-5610LV. También se realizaron micrografías de las aleaciones.



Figura 2.9: Imagen del microscopio electrónico de barrido JSM-5610LV empleado por el Servicio de Apoyo a la Investigación.

Su funcionamiento se basa en la emisión de electrones acelerados contra la muestra en distintos puntos de la misma, detectando la interacción de estos electrones con los de la muestra. Tienen como ventaja sobre los microscopios ópticos que tienen una gran profundidad de campo, lo que les permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

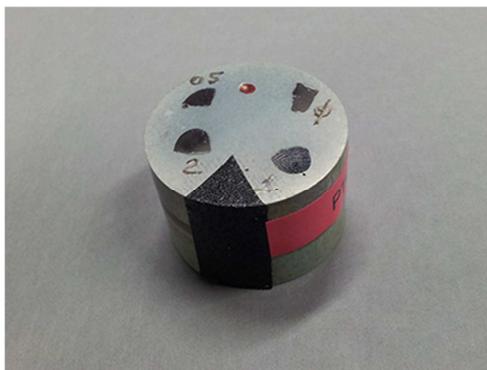


Figura 2.10: Fotografía de las muestras encapsuladas en el SAI.

Para poder realizar el análisis las muestras fueron encapsuladas en resina como se puede ver en la figura 2.10 en el propio SAI.

2.2.2 Calorímetro diferencial de barrido (DSC)

Para realizar un análisis térmico de las muestras se ha utilizado un calorímetro diferencial de barrido o DSC (Differential Scanning Calorimetry) modelo TAQ100, que basa su funcionamiento en la comparación de la diferencia de calor suministrado a la muestra y a una referencia. El DSC va conectado a un ordenador con el que se controla mediante el programa *Q Series* y se analizan los datos obtenidos con otro llamado *Universal Analysis*. Según el cabezal al que esté conectado el rango que temperaturas a las que opere será diferente, en nuestro caso se ha utilizado un cabezal que nos permite trabajar con temperaturas de entre -80°C y 400°C . El DSC va alimentado con nitrógeno a una presión de en torno a 0.9 bar para poder enfriar la muestra.

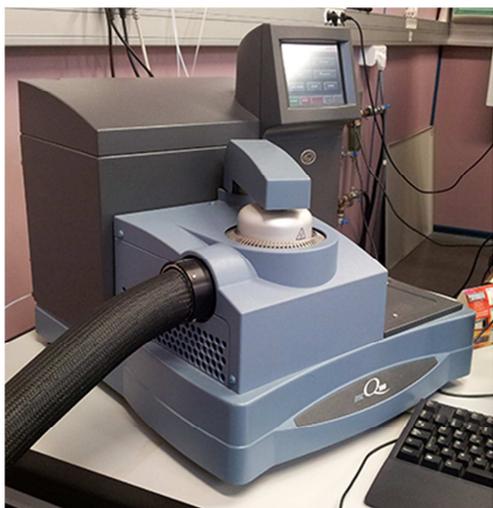


Figura 2.11: Fotografía del DSC (izquierda) y de los portamuestras (derecha).

El DSC consta de dos termopares sobre los que se sitúan dos portamuestras iguales, uno vacío que sirve de referencia y otro en el que se sitúa la muestra, que debe pesar entre 10 y 80 mg. Una vez colocada la muestra y cerrado el compartimento, a través del *Q Series* se introducen todos los datos necesarios como tamaño de la muestra, nombre de la misma, material del portamuestras, comentarios pertinentes y los procedimientos a seguir, que en nuestro caso han sido rampas con una velocidad de 10°C por minuto. Antes de comenzar el proceso, se debe encender el sistema refrigerador y éste debe estar a una temperatura no superior a -60°C.

Una vez comenzado el proceso, el DSC compara los termopares en busca de si hay una diferencia de potencia calorífica entre ellos, si no la hay quiere decir que no se está produciendo ninguna transformación y queda representado como una línea horizontal. En caso de que se produzca una transformación de primer orden esta queda representada como un pico, quedando diferenciado si el proceso es exotérmico, que requiere menos flujo de calor en la muestra que en la referencia o endotérmico, que requiere más flujo de calor en la muestra. También se puede detectar transformaciones de segundo orden como cuando el material pasa a ser ferromagnético o paramagnético, representado como una alteración horizontal.

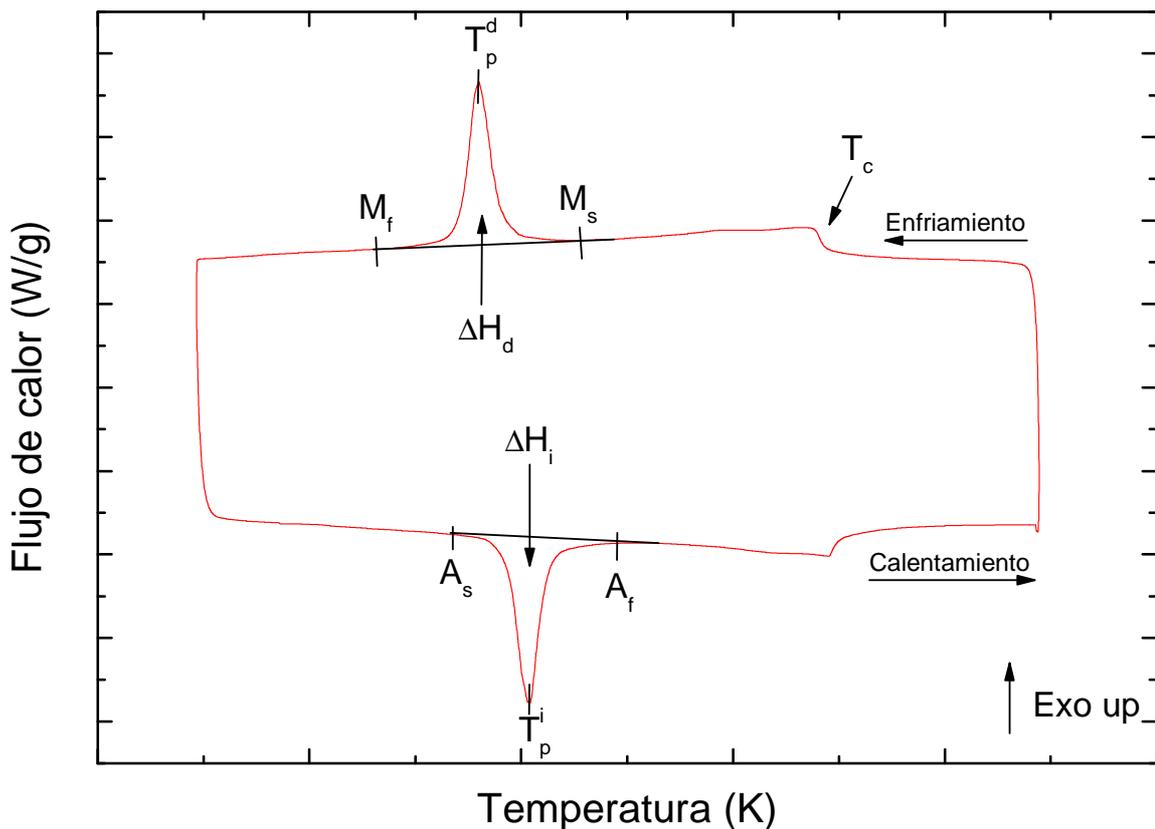


Figura 2.12: Ejemplo de termograma obtenido en el DSC, en el que se indican los datos que se obtienen.

Además de poder seguir el proceso al momento el programa *Universal Analysis*, nos sirve para obtener todos los datos necesarios, como se puede ver en la figura 2.12. Podemos obtener la temperatura de Curie (T_c), la temperatura de pico directa () e inversa (), la temperatura inicial de martensita (M_s) y la final (M_f), la temperatura inicial de austenita (A_s) y la final (A_f), y la entalpía directa (ΔH_d) e inversa (ΔH_i) que son el área de cada pico. Con estos datos podremos obtener otros como la histéresis entre las temperaturas de pico y las entropías.

2.2.3 Microscopio óptico

La caracterización microestructural se ha realizado en un microscopio óptico de luz polarizada Olympus BX51X e interferometría Nomarski con pletina calentamiento-enfriamiento Linkam THMS600 y un vaso Dewar.

El microscopio consta de lentes que proporcionan 50, 100, 200 y 500 aumentos. Tiene mandos para mover el soporte en los tres ejes, una rueda para enfocar, un regulador de luz y otro que cambia el color de luz polarizada para hacer más fácil la observación resaltando los elementos según se necesite. El microscopio está conectado a una cámara que a su vez lo está a un ordenador que con el programa *Linksys 32* se pueden tomar imágenes y videos de las muestras.

Para poder observar cómo se produce la transformación martensítica y las muestras a distintas temperaturas se dispone la pletina que está conectada al vaso Dewar con nitrógeno líquido y a dos controladores de temperatura, el CI94 que se encarga de calentar la muestra y el LNS, con el que se enfría la muestra pudiendo alcanzar -170°C y además, envía gas a la superficie del cristal de la pletina para evitar que esta se empañe. Desde el ordenador se controlan las temperaturas y las velocidades a las que se enfría y calienta la muestra.



Figura 2.13: Fotografía del equipo empleado.

Para medir el tamaño de grano se han observado las muestras a temperatura ambiente. Para destacar la junta de grano se ha realizado un ataque químico Marble, que consiste en una disolución de CuSO_4 , H_2O y HCL . Se han ido introduciendo las muestras en intervalos de 5 segundos, siendo fotografiadas varias zonas de las muestras para cada tiempo para medir posteriormente el tamaño de los granos. A medida que la muestra pasa más tiempo sumergida en la disolución las juntas de grano se hacen más visibles y se va oscureciendo y manchando la muestra, motivo por el que se van realizando distintos intervalos de tiempo. Una vez hecho esto, mediante el programa *Linksys 32*, se compara el tamaño de grano medido con una medida de referencia de una fotografía de 1mm para conseguir las medidas reales.

2.2.3 Difractómetro de Rayos X

Se ha empleado un Diffraktometer D5000 de Siemens que ha sido utilizado por personal del laboratorio, que puede verse en la figura 2.14.



Figura 2.14: Fotografía del Diffraktometer D5000.

El difractómetro basa su funcionamiento en la ley de Bragg. Si como simplificación consideramos al cristal como un conjunto de planos separados por una distancia d , al incidir un par de haces de rayos X con un ángulo θ , como se ilustra en la figura 2.15, el haz inferior recorre $2 \cdot d \cdot \sin\theta$ más distancia que el superior. Para tener una interferencia constructiva dicha diferencia de distancia debe ser equivalente a la n veces la longitud de onda del haz, como queda reflejado en la siguiente ecuación.

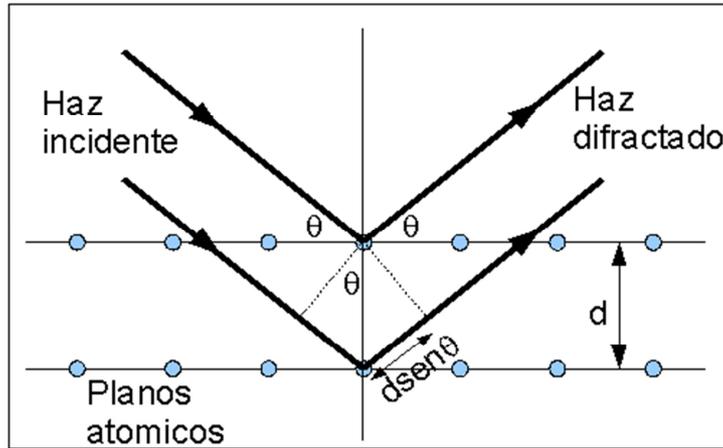


Figura 2.15: Ilustración de la difracción de rayos X.

Las ondas difractadas que estén en fase darán como resultado un pico de intensidad y las ondas en desfase no darán ningún pico, como se puede apreciar en la figura 2.16.

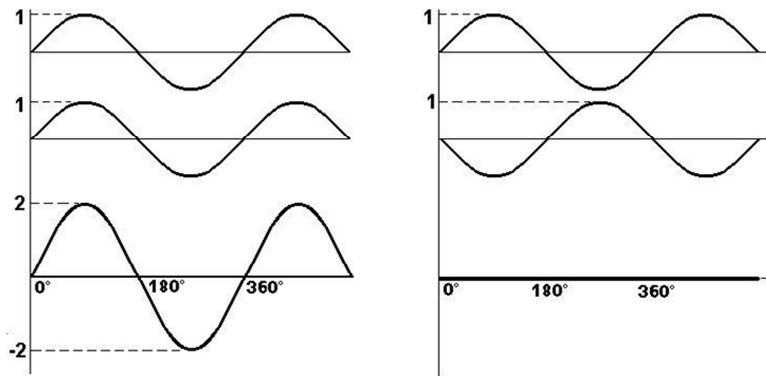


Figura 2.16: Ondas en fase (izquierda) y ondas en desfase (derecha).

Las muestras han sido analizadas en forma de polvo, por lo que se han pulverizado mediante un mortero de ágata. Las muestras se sitúan en el centro del difractómetro. Para cada ángulo se inciden haces de rayos X sobre la muestra y un detector móvil va rotando a su alrededor.

2.2.5 Magnetómetro SQUID

Para el estudio de las propiedades magnéticas se ha utilizado un magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) modelo Quantum Device MPMS XL-7, que puede verse en la figura 2.17. Este equipo permite la caracterización de la imanación y de la susceptibilidad de pequeñas muestras en un amplio rango de

temperaturas, de 1.7 K a 300 K y de campos magnéticos, de 0 T a 7 T. Debido su complejidad las medidas han sido realizadas por personal del laboratorio.

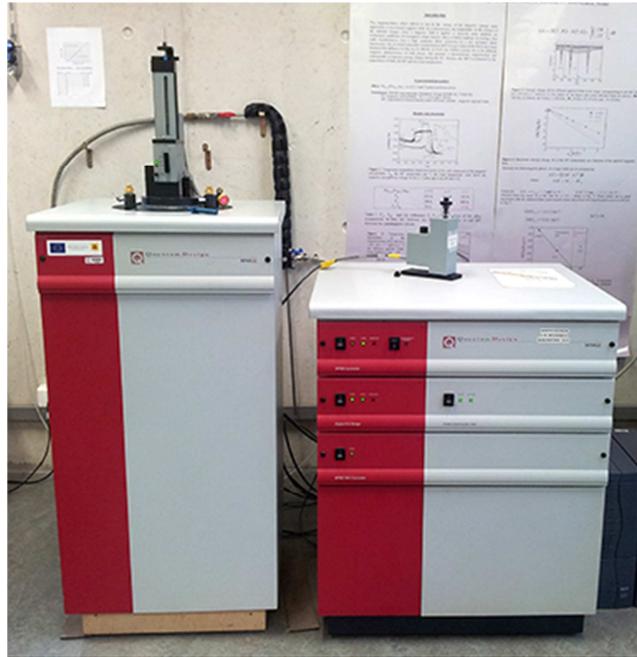


Figura 2.17: Magnetómetro SQUID con el que se han realizado las mediciones correspondientes.

Con el magnetómetro SQUID hemos realizado medidas a bajo campo (100 Oe) y a alto campo (6 T). A bajo campo obtenemos la confirmación de los datos del DSC respecto a la temperatura de Curie y las de las transformaciones martensíticas. En el caso del alto campo obtenemos la imanación de saturación.

3 RESULTADOS EXPERIMENTALES

A continuación se exponen los resultados obtenidos del estudio de la adición de Ti en las aleaciones en base Ni-Mn-Ga. Se ha elegido el Ti porque es un conocido afinador de grano, para intentar mejorar las propiedades mecánicas de la aleación y porque como el Ti aporta 4 electrones por átomo y el Ga aporta 3, cabe esperar un aumento en la temperatura de transformación martensítica, lo que es más conveniente para posibles aplicaciones prácticas.

3.1 ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

Con el fin de estudiar la influencia del titanio en las aleaciones Ni-Mn-Ga se han elaborado cuatro aleaciones, partiendo de una aleación ternaria con composición $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{23}$ y sustituyendo sistemáticamente galio por titanio. Se ha elegido esta composición debido a su alta deformación con campo magnético y a que su temperatura de transformación está en torno a la temperatura ambiente. A partir de los elementos puros níquel (Ni), manganeso (Mn), galio (Ga) y titanio (Ti), se han elaborado cuatro aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{23-x}\text{Ti}_x$ (siendo x: 0, 0.5, 1 y 2). A las que a partir de ahora, llamaremos en función de su porcentaje de titanio; Ti 0, Ti 0.5, Ti 1 y Ti 2.

3.1.1 Elaboración

El primer paso para elaborar las muestras es calcular la cantidad de masa de cada elemento que requiere cada aleación. Multiplicando la masa atómica de cada elemento por el porcentaje atómico del elemento, podemos obtener el porcentaje en masa de cada elemento. La relación de pesos está recogida en la tabla 3.1. Las masas atómicas utilizadas son Ni 58.69 g/mol, Mn 54.94 g/mol, Ga 69.72 g/mol y Ti 47.88 g/mol.

| | Ti 0 | Ti 0.5 | Ti 1 | Ti 2 |
|-----------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Ni | $58.69 \cdot 0.50 = 29.3450$ |
| Mn | $54.94 \cdot 0.27 = 14.8338$ |
| Ga | $69.72 \cdot 0.23 = 16.0356$ | $69.72 \cdot 0.225 = 15.687$ | $69.72 \cdot 0.22 = 15.3384$ | $69.72 \cdot 0.21 = 14.6412$ |
| Ti | $47.88 \cdot 0 = 0$ | $47.88 \cdot 0.005 = 0.2394$ | $47.88 \cdot 0.01 = 0.4788$ | $47.88 \cdot 0.02 = 0.9576$ |
| Σ | 60.2144 g | 60.1052 g | 59.9960 g | 59.7776 g |

Tabla 3.1: Tabla de la relación de pesos de cada elemento en cada aleación.

Dividiendo la masa obtenida para cada elemento entre el peso total se obtuvo la composición en porcentaje en masa. Para calcular la masa necesaria de cada elemento se tomó como referencia el Ni, que es difícil de cortar, y tratamos de obtener cuatro trozos similares. Con una regla de tres entre las relaciones de pesos y el peso del Ni se

calcularon las masas necesarias. En la tabla 3.2 se encuentran recogidos estos datos, además de las masas reales que han sido fundidas.

| | Elemento | % atómico | % masa | masa teórica (g) | masa real (g) |
|-------------------------|----------|-----------|--------|------------------|---------------|
| Ti₀ | Ni | 50 | 48.73 | 6.7388 | 6.7388 |
| | Mn | 27 | 24.63 | 3.4064 | 3.4070 |
| | Ga | 23 | 26.63 | 3.6824 | 3.6829 |
| Ti_{0.5} | Ni | 50 | 48.82 | 6.5640 | 6.5640 |
| | Mn | 27 | 24.68 | 3.3180 | 3.3177 |
| | Ga | 22.5 | 26.10 | 3.5088 | 3.5090 |
| | Ti | 0.5 | 0.40 | 0.0536 | 0.0537 |
| Ti₁ | Ni | 50 | 48.91 | 6.2703 | 6.2703 |
| | Mn | 27 | 24.72 | 3.1696 | 3.1702 |
| | Ga | 22 | 25.57 | 3.2774 | 3.2766 |
| | Ti | 1 | 0.80 | 0.1023 | 0.1022 |
| Ti₂ | Ni | 50 | 49.09 | 6.7866 | 6.7866 |
| | Mn | 27 | 24.81 | 3.4306 | 3.4294 |
| | Ga | 21 | 24.49 | 3.3860 | 3.3850 |
| | Ti | 2 | 1.60 | 0.2215 | 0.2214 |

Tabla 3.2: Tabla en la que se indican para cada aleación el porcentaje atómico y másico de cada elemento así como la masa requerida a partir de la masa de Ni cortado y la realmente utilizada.

Una vez cortada la masa necesaria de cada elemento, se procedió a la fusión en el horno de arco. Cada aleación se refundió una media de ocho veces para intentar que queden lo más homogéneas posibles. Como resultado de la fusión se obtuvieron cuatro lingotes de aleación de unos 12-14 gramos cada uno.

3.1.2 Homogeneización de la muestra

Una vez elaboradas las aleaciones se procedió a su homogeneización en el horno vertical. El tratamiento de homogeneización consistió en un recocido a alta temperatura durante varias horas seguido de un enfriamiento lento. Tras las homogeneizaciones se cortó un disco de cada aleación con la sierra de baja velocidad y a partir del cual se extrajeron muestras con unos alicates para su análisis con el DSC. Se empleó en primera instancia este equipo porque la temperatura de transformación depende fuertemente de la composición y, por lo tanto, la anchura del pico de transformación martensítica nos puede orientar acerca del grado de homogeneización. En particular, cuanto más estrecho es el pico asociado a la temperatura de transformación martensítica más homogénea es la aleación. En todos los casos se analizaron dos muestras tomadas de partes opuestas del disco cortado.

Para la aleación de Ti 0 se llevó a cabo en primer lugar una homogeneización de una hora a 1073 K dejando enfriar lentamente. Se analizaron dos muestras en el DSC. La primera muestra (A) se analizó entre 193 K y 423 K y la segunda (B) entre 223 K y 423 K. La primera muestra se analiza entre un rango más amplio debido a que no sabemos el resultado que vamos a obtener.

En la figura 3.1 podemos ver los termogramas. Se observan dos picos, uno de calentamiento y otro de enfriamiento en torno a 300K con histéresis entre ambos, que en principio cabe suponer asociada a la transformación martensítica. A temperaturas superiores, en torno a 375 K se puede observar también una inflexión en la línea de base que no presenta histéresis entre calentamiento y enfriamiento. Tal como veremos más adelante este escalón está asociado a la transformación paramagnética-ferromagnética a la temperatura de Curie (T_c). Los picos de transformación obtenidos son bastante anchos, lo que parece indicar que la aleación aún no es lo suficientemente homogénea. Por lo tanto se procedió a realizar otro homogeneizado.

Tras 39 horas a 1183 K y enfriado lentamente, se analizó una tercera muestra (C) en el DSC. En el correspondiente termograma (azul) se observa que los picos se han estrechado, indicando que la aleación está más homogénea. En total la aleación de Ti 0 se homogeneizó durante 40 horas.

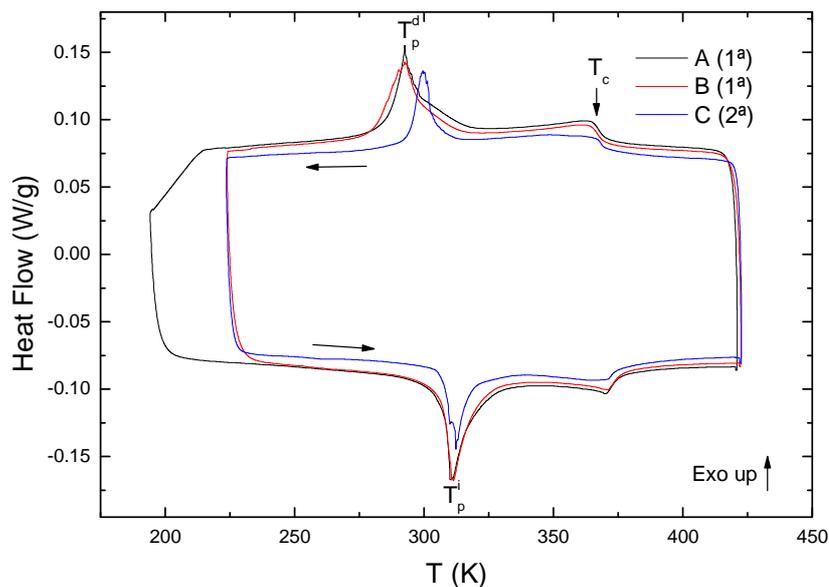


Figura 3.1: Termograma del DSC de la muestra Ti 0 tras las homogeneizaciones. Las muestras A y B de la primera homogeneización y la C de la segunda.

Con el resto de aleaciones se procedió de forma similar. Los discos se sometieron a un primer tratamiento a 1073 K durante aproximadamente 20 horas tras el cual se analizaron 2 muestras (A) y (B) en el DSC, y posteriormente se realizó un segundo tratamiento de otras 20 horas a 1073 K tras el cual se analizó otra muestra (C). En la figura 3.2 se muestran los termogramas correspondientes.

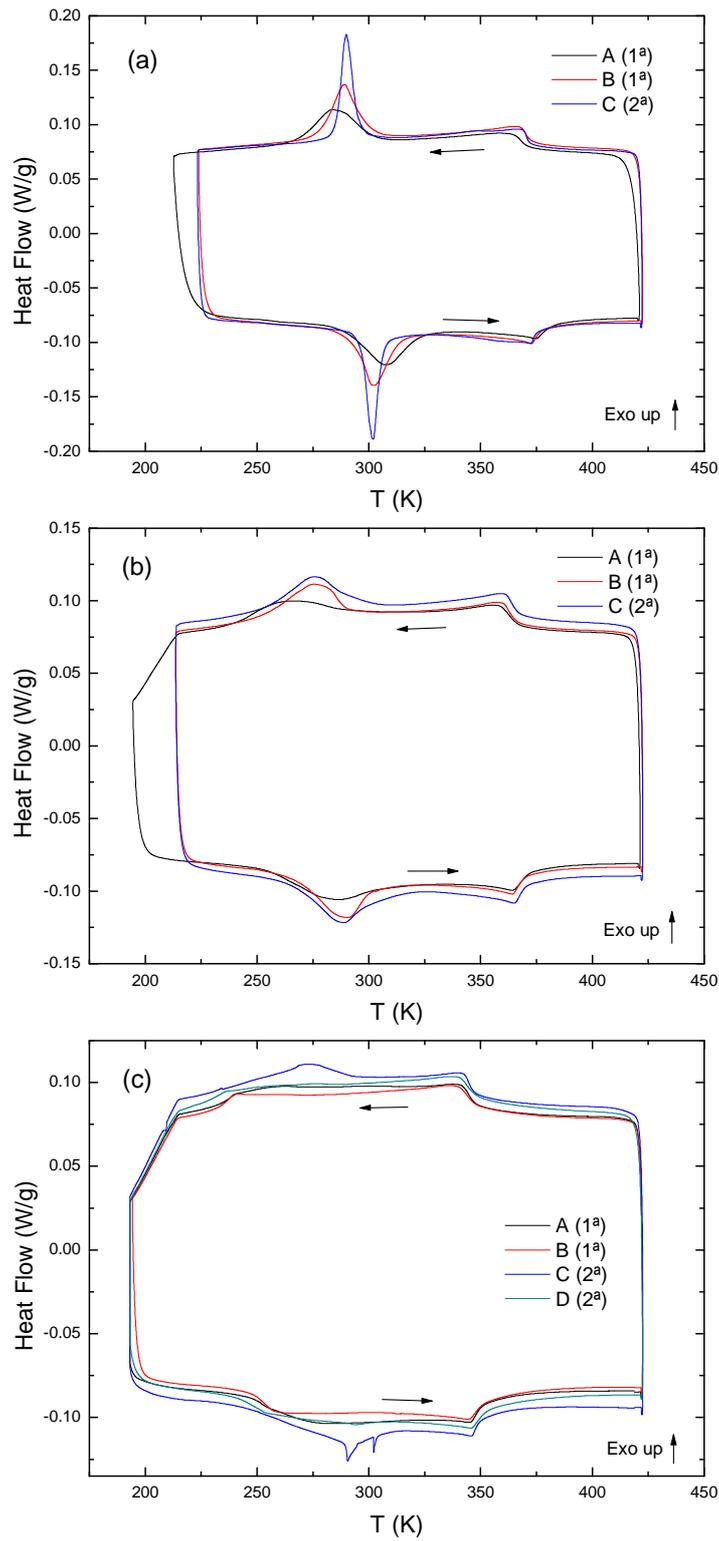


Figura 3.2: Termogramas del DSC de las muestras Ti 0.5 (a), Ti 0.5 (b) y Ti 2 (c) tras las homogeneizaciones. Las muestras A y B de la primera homogeneización y las C y D de la segunda.

En el caso de la aleación Ti 0.5 se observan claramente como los picos de la transformación martensítica se estrechan considerablemente tras la segunda

homogeneización, lo que parece indicar que se ha alcanzado un alto grado de homogeneidad composicional

En la aleación Ti 1, sin embargo, los picos de transformación de la muestra C indican que es más homogénea que en las anteriores muestras, si bien no llegan a alcanzar la estrechez y altura obtenidas en los casos Ti 0 y Ti 0.5. Esto puede ser debido bien a que no se ha alcanzado un buen grado de homogeneidad en la aleación bien a algún efecto microestructural.

Algo similar ocurre en la aleación Ti 2, donde tras una primera homogeneización no se distinguen los picos de transformación, aunque sí queda clara la temperatura de Curie. Con la segunda homogeneización se analizaron dos muestras, C y D. El resultado no se aleja del obtenido en la primera homogeneización, en la muestra D no se aprecia pico alguno, aunque sí en la C.

Para comprobar el grado de homogeneidad alcanzado se realizaron microanálisis composicionales en el microscopio electrónico de barrido.

Se realiza el microanálisis de todas las aleaciones en diez puntos de cada muestra para comprobar su homogeneización. Se calcularon las medias de los porcentajes atómicos y sus desviaciones estándar de todos los puntos analizados. En la tabla 3.3 se muestran los resultados obtenidos, junto con la concentración de electrones (e/a) calculada para cada aleación.

| | Ni₅₀ Mn₂₇ Ga₂₃ Ti₀ | Ni₅₀ Mn₂₇ Ga_{22.5} Ti_{0.5} | Ni₅₀ Mn₂₇ Ga₂₂ Ti₁ | Ni₅₀ Mn₂₇ Ga₂₁ Ti₂ |
|------------|---|---|---|---|
| Ni | 49.7 ± 0.5 | 49.9 ± 0.4 | 49.5 ± 0.8 | 50.4 ± 1.2 |
| Mn | 27.2 ± 0.7 | 27.2 ± 0.4 | 27.8 ± 0.2 | 26.6 ± 0.7 |
| Ga | 23.1 ± 0.5 | 22.8 ± 0.5 | 21.9 ± 0.6 | 21 ± 1.7 |
| Ti | 0 | 0 | 0.8 ± 0.1 | 2 ± 0.3 |
| e/a | 7.567 | 7.578 | 7.585 | 7.612 |

Tabla 3.3: Resumen de los porcentajes atómicos obtenidos en el microanálisis de todas las muestras.

En todos los casos, el promedio de las concentraciones es similar al deseado. En general, la desviación estándar es lo suficientemente pequeña, dentro del error de la técnica, para considerar que la aleación es homogénea.

Cabe mencionar que el microscopio electrónico de barrido no es capaz de detectar concentraciones tan pequeños como los que tenemos de Ti 0.5. Este es el motivo por el que no se indica el titanio en este análisis

Por otro lado en el caso de Ti 1, el microscopio electrónico de barrido no detectó en algunos puntos el titanio debido a su baja concentración. Por esto se han omitido los datos de dichos puntos para que el valor del promedio se haga entre puntos en los que sí

se haya detectado y no se hagan cálculos con puntos cuyo valor de Ti no son reales. Pese a esto los valores obtenidos se adecúan a lo requerido.

Con el Ti 2 podemos decir que los promedios son buenos, llegando en el caso de Ga y de Ti a ser exactamente el requerido. Si bien las desviaciones son ligeramente superiores en el caso del Ni y del Ga. Como podemos considerar que la aleación es homogénea, podemos también concluir que la anchura de los picos de transformación observados en la figura 3.2 (c), es debida a factores microestructurales.

En cualquier caso, tanto los termogramas DSC como el microanálisis confirman la correcta elaboración de las aleaciones que, en todos los casos, parecen presentar transformación martensítica.

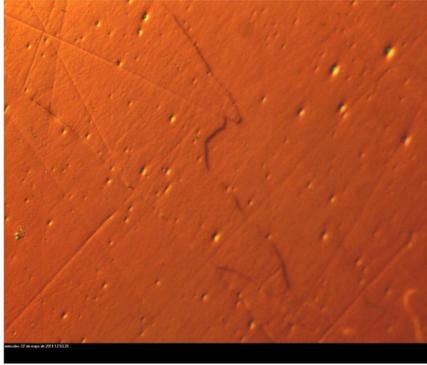
3.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

La presencia de transformación martensítica y la microestructura de las aleaciones elaboradas de han estudiado mediante microscopía óptica, calorimetría DSC y difracción de rayos x.

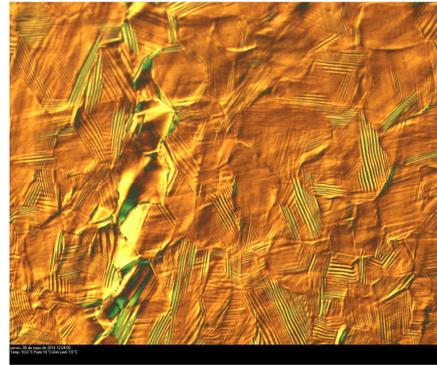
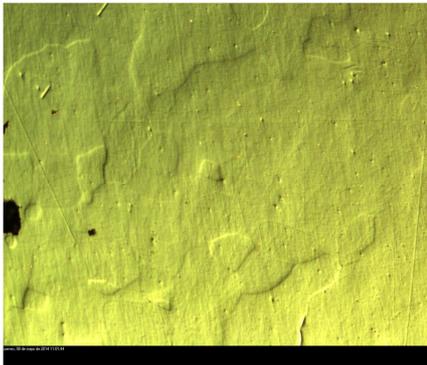
3.2.1 Microscopía óptica

Una vez realizado el microanálisis se procedió a observar las muestras con el microscopio óptico. Para ello es necesario pulir previamente las muestras y esto es a temperatura ambiente (aproximadamente algo menos de 300 K). Ahora bien, según los termogramas, a la temperatura de pulido las muestras se encuentran en plena transformación martensítica, coexistiendo tanto martensita como austenita. Si el pulido se realiza en la fase martensítica se pulirían los relieves que han aparecido con la transformación, perdiendo información de esa zona. Para evitar esto se realizaron tratamientos de templado, con la intención de disminuir la temperatura de transformación, como se indicó en el apartado 1.4.5. En particular, se recocieron las muestras, durante 30 minutos a 1173K el caso de Ti 0.5, 1 y 2; y a 1243K Ti 0 y se templaron en agua con hielo.

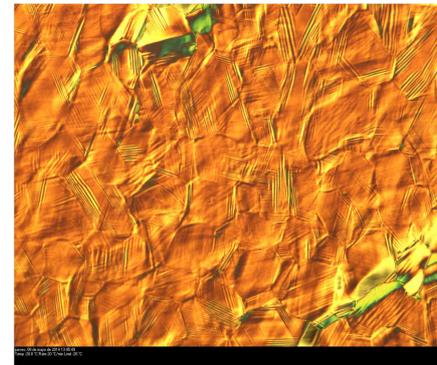
Para cada una de las muestras templadas se tomaron imágenes tanto de la fase austenita y como de la martensita. Además, gracias al ataque químico, se realizó una estimación del tamaño de grano. También se realizó todo esto para las muestras analizadas en el microanálisis (enfriadas lentamente y no templadas), pero los resultados de estos son similares a los obtenidos en las muestras templadas y no aportaron ninguna información.



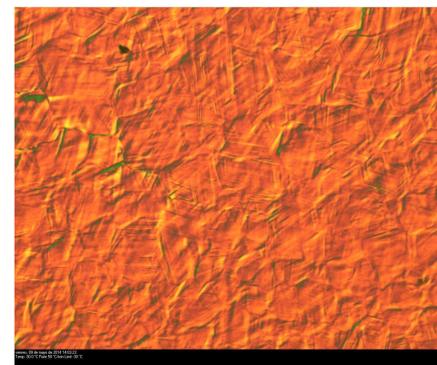
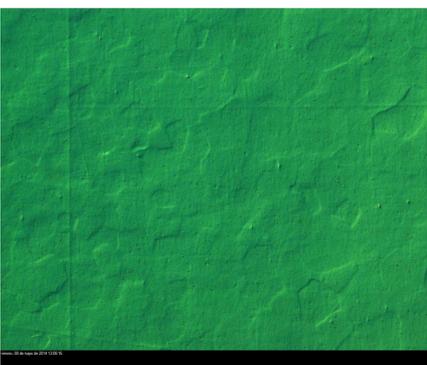
Ti 0. A la izquierda austenita a temperatura ambiente y a la derecha martensita a 273 K.



Ti 0.5. A izquierda austenita a temperatura ambiente y a la derecha martensita a 263 K.



Ti 1. A la izquierda austenita a temperatura ambiente y a la derecha a martensita 253 K.



Ti 2. A la izquierda austenita a temperatura ambiente y a la derecha martensita a 243 K.

Figura 3.3: Imágenes de las muestras templadas observadas con el microscopio óptico

En la figura 3.3 podemos ver imágenes a 50 aumentos de cada aleación en las dos fases, la austenita y la martensita. Se puede apreciar en estas imágenes cómo en las fotografías de las martensitas aparecen las variantes formadas tras la transformación martensítica y como estas disminuyen el tamaño conforme aumenta la concentración de titanio. El hecho de que el tamaño de grano disminuya considerablemente tras la adición de 0.5% de Ti confirmaría la presencia de Ti, conocido afinador de grano, en la aleación pese a no haber sido detectado en el microscopio electrónico de barrido.

En las fotografías de la figura 3.4 podemos ver las muestras tras ser atacadas químicamente. Puede apreciarse como se reduce el tamaño de grano conforme aumenta la concentración de titanio. También se observa cómo los granos presentan un única fase, lo que implica la ausencia de precipitados y por lo tanto la correcta disolución del Ti en la aleación.

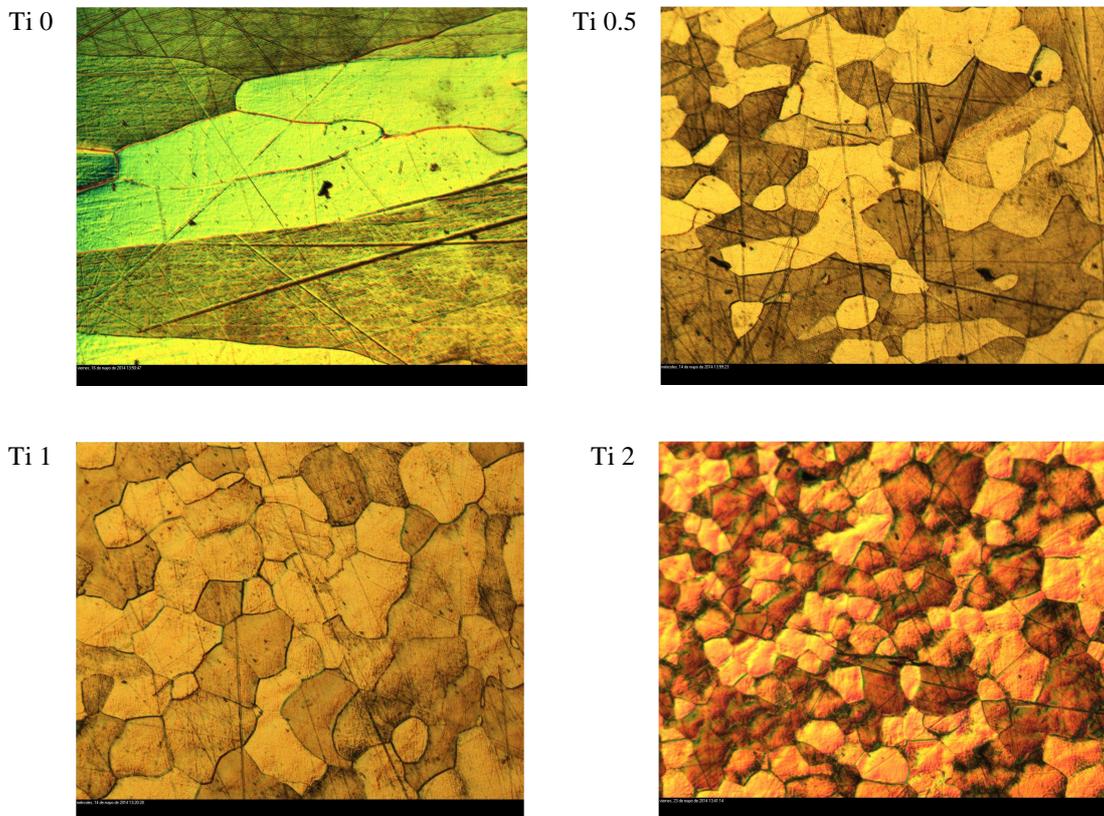


Figura 3.4: Fotografías de las muestras tras 35 segundos en el ataque químico MARBLE.

A partir de las imágenes de la figura 3.9 se ha podido estimar el tamaño de grano para cada aleación. El resultado se muestra en la tabla 3.4. En la figura 3.5 se representa el tamaño de grano en función de la concentración de titanio. En ella podemos observar cómo se reduce el tamaño de grano conforme aumenta la concentración de titanio, habiendo una gran diferencia entre la aleación ternaria, de valores de varios milímetros y las aleaciones dopadas con titanio, con valores de centenares de micras, siendo este descenso superior al 90%. Esto nos confirma que con la adición de Ti se ha conseguido refinar el tamaño de grano, hecho que puede suponer una mejora en las propiedades

mecánicas de la aleación. También cabe destacar que en la figura 3.5 no se aprecian los errores debido a que estos son más pequeño que los puntos.

| Ti (%) | Tamaño grano (micras) | Desv. est. |
|--------|-----------------------|------------|
| 0 | 3900 | 700 |
| 0.5 | 300 | 80 |
| 1 | 190 | 20 |
| 2 | 110 | 10 |

Tabla 3.4: Tamaño de grano para cada una de las concentraciones de titanio

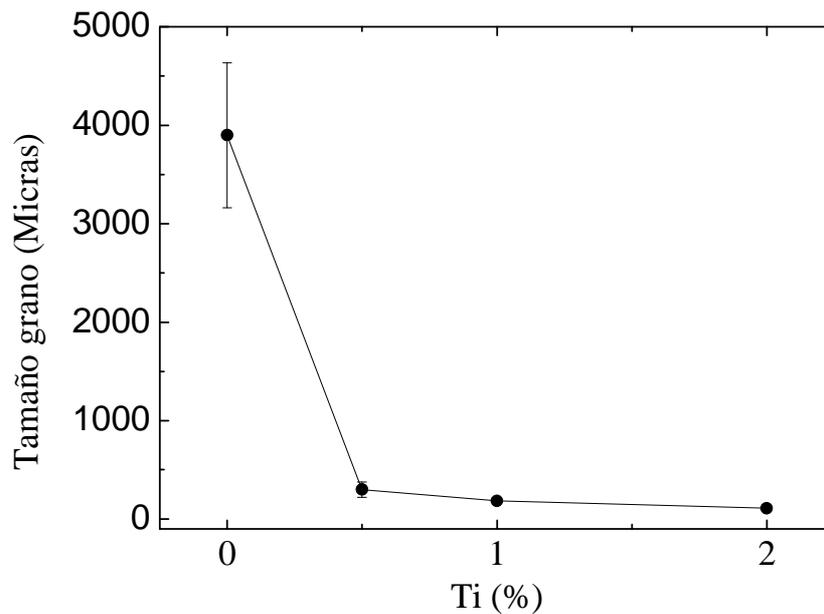


Figura 3.5: Tamaño de grano medido con el microscopio óptico de las aleaciones tras ser atacadas químicamente.

3.2.2 Análisis de los parámetros de transformación

Tal y como se ha comentado en la sección 2.2.2, los principales parámetros de transformación (temperatura de transformación, entalpía, temperatura de Curie, etc.) se pueden obtener a partir de termogramas DSC. En la figura 3.6 se muestran de forma conjunta los termogramas obtenidos en las aleaciones elaboradas tras el tratamiento de homogeneización. Se puede observar cómo tanto la temperatura de transformación como la forma de los picos asociados a la transformación martensítica varían con la cantidad de Ti. La inflexión supuestamente asociada a la temperatura de Curie, que se estudiará en la sección siguiente, también evoluciona con la concentración de Ti.

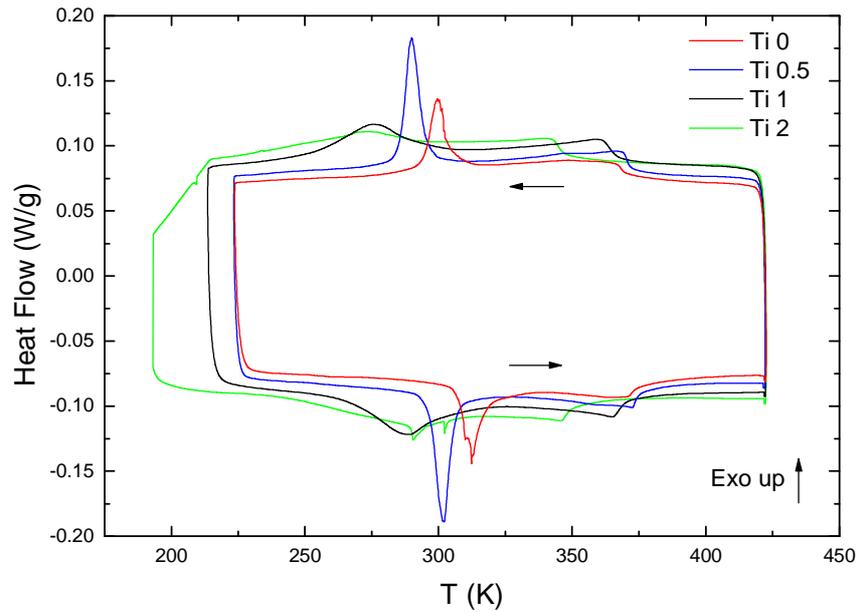


Figura 3.6: Termograma del DSC de todas las muestras homogeneizadas.

Del termograma de la figura 3.6 se han obtenido, como se explicó en el apartado 2.2.2, los datos que están recogidos en la tabla 3.5 y que nos permitirán caracterizar las muestras. Cabe destacar que, en el caso del Ti 2, debido a la gran anchura de los picos de la transformación martensítica y su poca definición, los valores fueron estimados con dificultad y por lo tanto hay que considerarlos con precaución.

| Ti (%) | T_p^d (K) | T_p^i (K) | ΔH^d (J/g) | ΔH^i (J/g) | ΔS^d (J/Kg·K) | ΔS^i (J/Kg·K) | M_s (K) | M_f (K) | A_s (K) | A_f (K) |
|--------|-------------|-------------|--------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0 | 299.5 | 312.1 | 2.7 | 2.9 | 9.0 | 9.3 | 303.4 | 293.72 | 306.7 | 319.3 |
| 0.5 | 289.9 | 301.9 | 4.2 | 4.4 | 14.5 | 14.6 | 295.7 | 284.9 | 296.2 | 306.5 |
| 1 | 274.9 | 288.3 | 4.2 | 4.5 | 15.3 | 15.6 | 294 | 253.5 | 267.2 | 309.3 |
| 2 | 271.1 | 290.4 | 2.8 | 3.2 | 10.3 | 11.0 | 284.4 | 235.3 | 249.3 | 303.5 |

Tabla 3.5: Datos obtenidos mediante el DSC de cada aleación.

A continuación se van a representar gráficamente y a analizar los datos obtenidos.

En la figura 3.7 se representan las temperaturas de los picos de la transformación directa e inversa frente a la concentración de electrones. Se observa como la temperatura disminuye conforme aumenta la concentración de electrones. Este importante descenso tiene una variación de unos 30 K, aunque puede observarse como en el caso de Ti 2 (valor de e/a 7.612 en la figura) no sigue la tendencia de las demás concentraciones, pudiendo deberse a su dificultad de medición. Este descenso de temperatura es un comportamiento anómalo, debido a que en la mayoría de las

aleaciones Ni-Mn-Ga estudiadas, la temperatura de transformación aumenta con la adición de Ti [28]. Eso puede ser un efecto de la reducción del tamaño de grano.

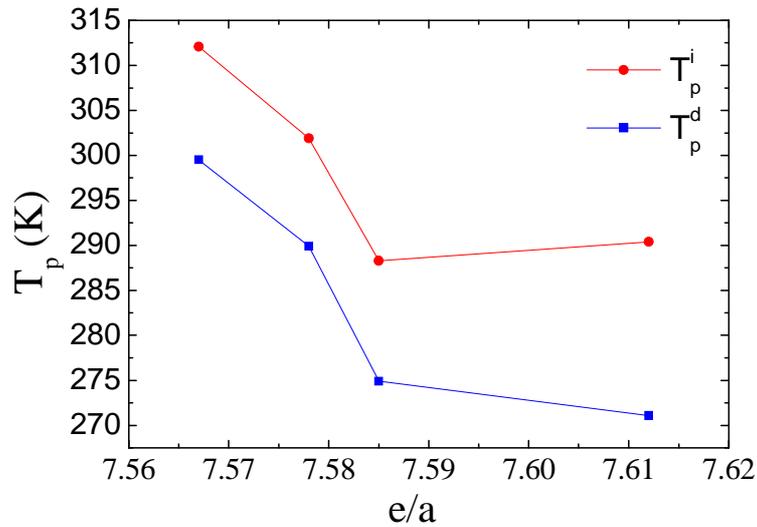


Figura 3.7: Temperaturas de pico de las transformación directa e inversa en función de la concentración de electrones.

En la figura 3.8 se representan las temperaturas de pico de la transformación directa e inversa en función de la concentración de Ti en la aleación. Se puede observar cómo el comportamiento de las temperaturas de transformación en función de la concentración de electrones es similar al comportamiento en función de la concentración de titanio. Por este motivo a partir de ahora se procede únicamente a representar los parámetros en función de la concentración de Ti.

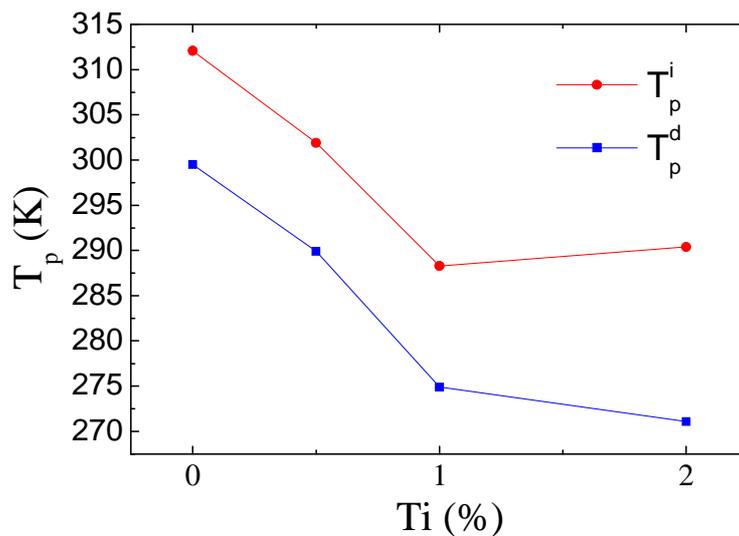


Figura 3.8: Temperaturas de los picos en función de la concentración de titanio de la transformación directa y de la inversa.

La figura 3.9 representa las temperaturas inicial y final de la transformación de austenita a martensita frente la concentración de titanio. La temperatura inicial experimenta un ligero descenso, disminuyendo unos 20 K, mientras que la final disminuye unos 60 K conforme aumenta la cantidad de titanio en la aleación, produciéndose una separación entre ambos valores que se traduce en un aumento de la anchura del pico de transformación.

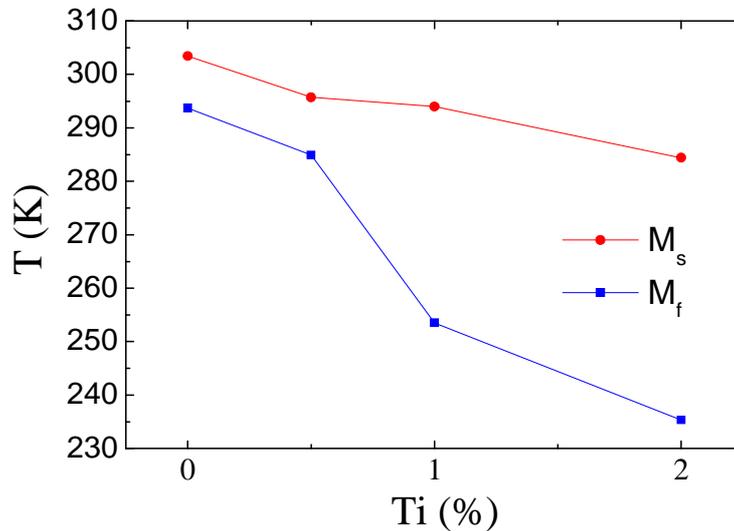


Figura 3.9: M_s y M_f en función de la concentración de titanio.

Las temperaturas iniciales y finales de la transformación de martensita a austenita frente a la concentración de titanio se representan en a figura 3.10. Se observa el mismo comportamiento que en la transformación directa, manteniéndose la temperatura inicial en ligero descenso de unos 10 K, mientras que la final disminuye unos 55 K conforme aumenta la cantidad de titanio en la aleación, aumentando también al distancia entre ambas temperaturas al aumentar la concentración de titanio.

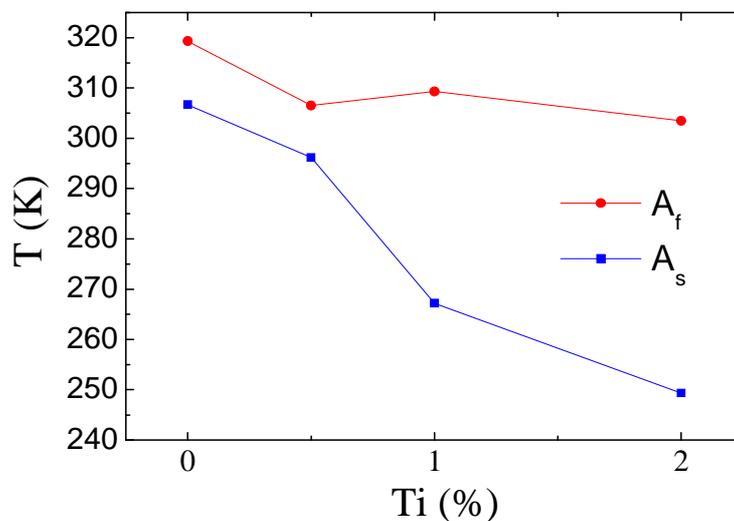


Figura 3.10: A_s y A_f en función de la concentración de titanio.

En la tabla 3.6 se representan los valores de la histéresis, estimada a partir de $T_p^d - T_p^i$ y la anchura de los picos asociados a la transformación martensítica ($M_s - M_f$ y $A_f - A_s$). Estos datos son obtenidos de la tabla 3.5.

| Ti (%) | $T_p^d - T_p^i$ (K) | $M_s - M_f$ (K) | $A_f - A_s$ (K) |
|--------|---------------------|-----------------|-----------------|
| 0 | 12.6 | 9.7 | 12.6 |
| 0.5 | 12 | 10.8 | 10.3 |
| 1 | 13.4 | 40.5 | 42.1 |
| 2 | 19.3 | 49.1 | 54.2 |

Tabla 3.6.: Valores de la histéresis y anchura de los picos de la transformación martensítica

En la figura 3.11 se representa la anchura de los picos de las transformaciones en función de la concentración de titanio. La anchura de pico tiende a aumentar conforme mayor es la concentración de titanio, unos 40 K en total, y las anchuras de los picos en las transformaciones directas son prácticamente iguales que los observados en las transformaciones inversas. Este aumento se puede achacar a la disminución del tamaño de grano.

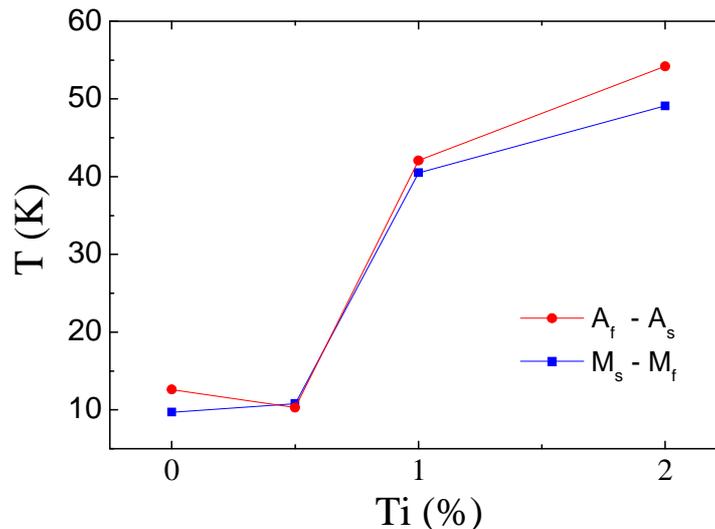


Figura 3.11: Anchura de los picos de transformación directa y la inversa en función de la concentración de titanio.

La figura 3.12 representa la histéresis de las temperaturas de pico en función de la concentración de titanio. La histéresis permanece casi constante para todas las concentraciones de titanio salvo para el Ti 2 donde aumenta unos 9 K. Este aumento puede deberse a un efecto del grano o a la falta de determinación de la temperatura de máximo de pico debido a la poca definición de los picos de transformación en los termogramas DSC del Ti 2.

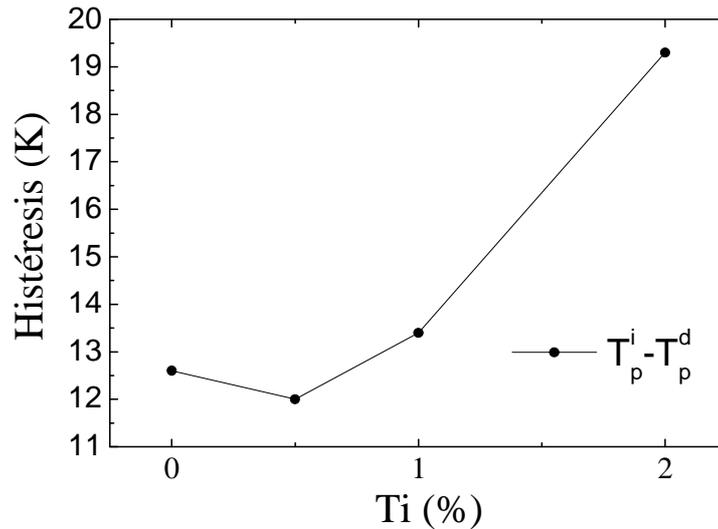


Figura 3.12: Histéresis (la diferencia entre las temperaturas de pico) en función de la concentración de titanio.

Las entalpías y las entropías directas e inversas se representan en la figura 3.13 frente a la concentración de titanio. Las entalpías aumentan considerablemente al añadir titanio a la aleación, en torno a un 60%, y en el caso del Ti 2 vuelven a bajar, teniendo las entropías el mismo comportamiento al ser estas el resultado del cociente entre la entalpía y la temperatura de transformación. El descenso ocurrido en Ti 2, puede indicar la presencia de precipitados en la aleación o ser consecuencia de las dificultades en su determinación. Para determinar cuál de estos supuestos es cierto se procede en el apartado siguiente al estudio de las muestras en el difractor de rayos X.

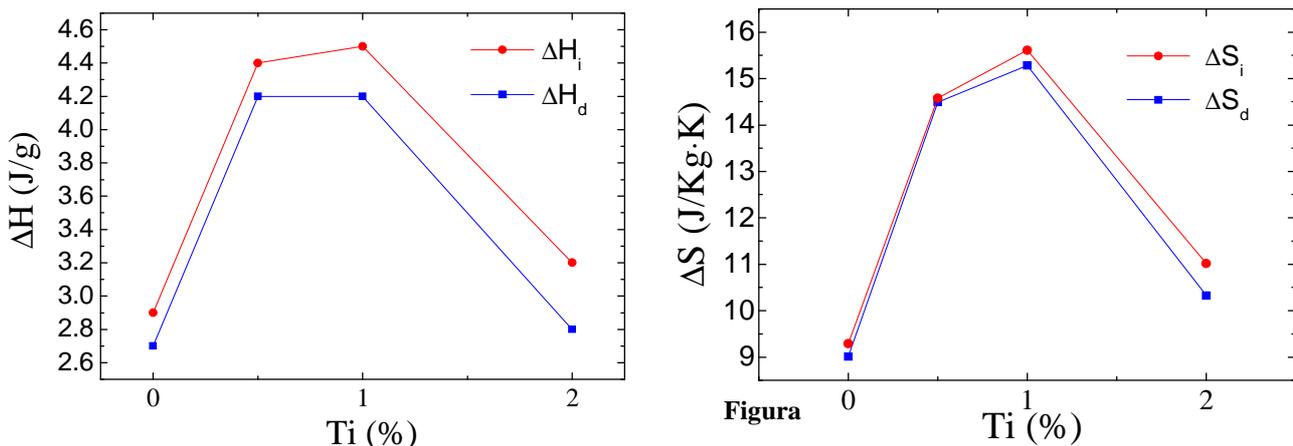


Figura 3.13: Entalpías (izquierda) y entropías (derecha) en función de la concentración de titanio de la transformación directa y de la inversa.

3.2.3 Difracción Rayos X

La estructura cristalográfica se ha analizado a partir de medidas de difracción de rayos X. Las muestras analizadas con el difractómetro de rayos X son las mismas que se observaron a través del microscopio óptico. Dichas muestras se encontraban templadas y por lo tanto en fase austenita a temperatura ambiente y fueron pulverizadas mediante un mortero de ágata y posteriormente recocidas a 823K durante 30 minutos enfriadas lentamente para liberar las tensiones ocasionadas durante la pulverización. Con esta técnica obtendremos información acerca de la estructura de la aleación, el parámetro de red y la existencia o no de precipitados.

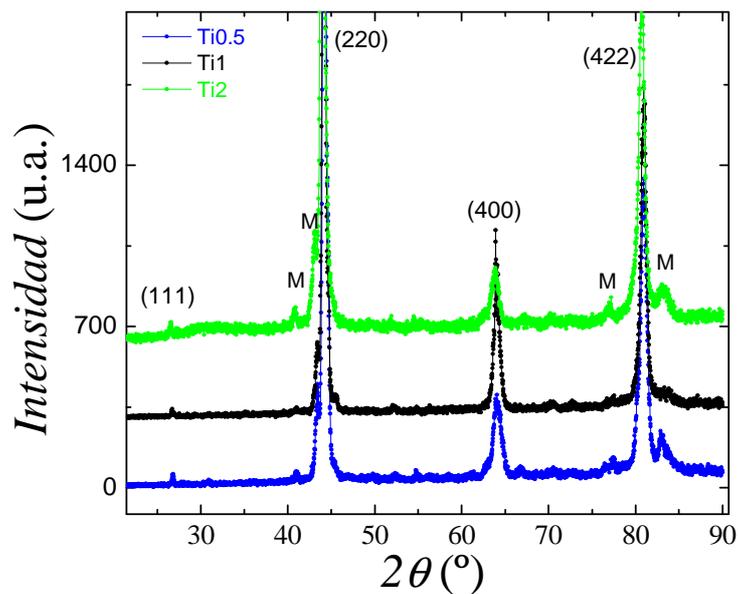


Figura 3.14: Intensidad en función del ángulo para las muestras analizadas con el difractómetro de rayos X.

La figura 3.14 muestra los difractogramas obtenidos a temperatura ambiente en muestras dopadas con Ti. En la gráfica se representa la intensidad del haz difractado frente al ángulo 2θ . Se puede observar cómo todas las reflexiones de las distintas muestras coinciden en los mismos ángulos, lo que indica que la adición de titanio a la aleación no afecta a los parámetros de red, que tienen, en todos los casos, un valor de $a=5.825\text{\AA}$. Esto quiere decir que la estructura cúbica $L2_1$ de la que partimos queda inalterada. Cabe destacar la aparición de unos picos incipientes debidos a la presencia de martensita (señalados con una M) ocasionados al encontrarse la muestra a temperatura ambiente entorno a 300K. Por otro lado, la no aparición de picos extra nos confirma que no se han producido precipitados, es decir, que el titanio se disuelve perfectamente en la aleación obteniendo como resultado una única fase.

3.3 MEDIDAS MAGNÉTICAS

Las propiedades magnéticas de las aleaciones se han estudiado mediante medidas de magnetometría SQUID. Por un lado se han llevado a cabo medidas de imanación a bajo campo en función de la temperatura $M(T)$ para determinar los valores de la temperatura de Curie. Por otro lado, se han realizado medidas a alto campo para obtener los valores de la imanación de saturación.

En la figura 3.15 se representa la imanación frente a la temperatura de una muestra de Ti 0, realizada a bajo campo, en nuestro caso a 100 Oe. Enfriando desde 400 K la aleación es paramagnética, siendo el valor de la imanación nulo. Conforme desciende la temperatura se produce un aumento de la imanación asociado al ordenamiento magnético que tiene lugar a la T_c , por debajo de la cual la muestra es ferromagnética. A continuación se produce un descenso de la imanación debido a la transformación martensítica. En calentamiento la martensita transforma en austenita produciéndose una histéresis ocasionada debido a que es una transformación de primer orden.

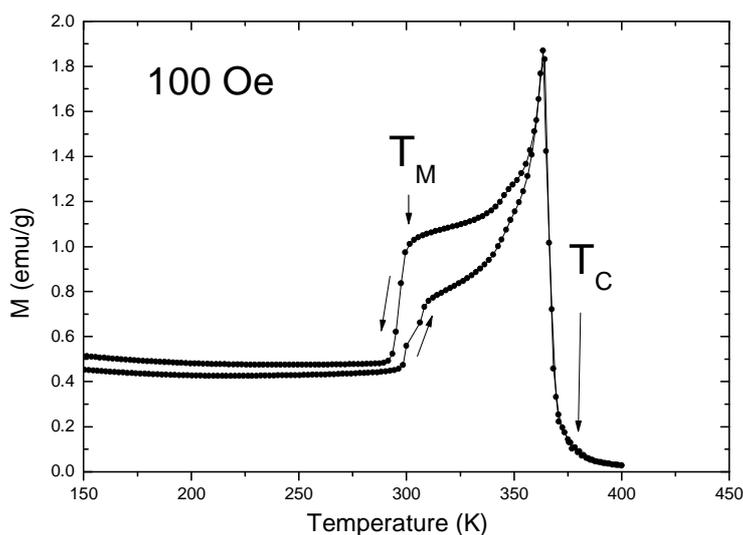


Figura 3.15: Imanación frente a la temperatura de una muestra de Ti 0 a bajo campo, 100 Oe.

Puede verse una comparativa de la gráfica obtenida mediante el DSC y la obtenida con el SQUID de la aleación Ti 0 en la figura 3.16. Se puede observar, tal y como se había supuesto, que la inflexión en la línea de base que se observa en torno a 375 K en las medidas del DSC, corresponde a la transición paramagnética-ferromagnética de la temperatura de Curie. También se puede comprobar cómo los picos de transformación de la gráfica del DSC coinciden con las transformaciones evidenciadas por las medidas magnéticas del SQUID.

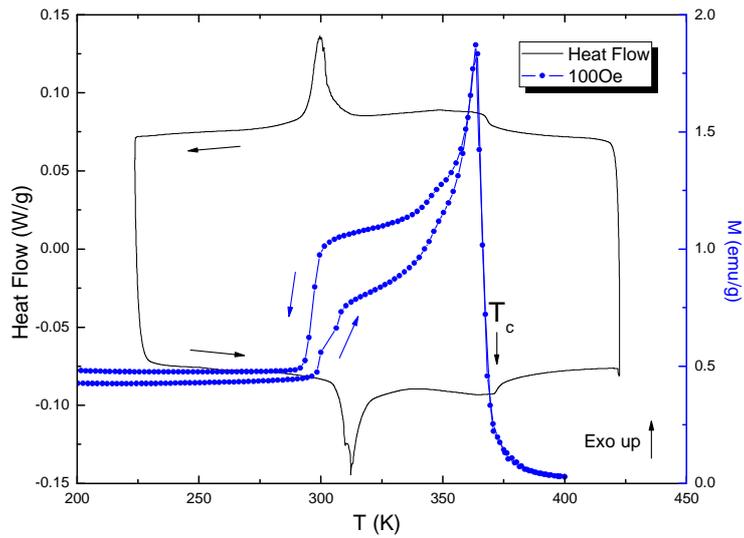


Figura 3.16: Comparativa del termograma del DSC (negro) y de la medida de imanación a 100 Oe (azul) para la aleación Ti 0.

En la figura 3.17 quedan recogidas las gráficas de las demás aleaciones donde se puede ver que tienen una forma similar y se cumplen los mismos supuestos. Cabe destacar que en el caso de Ti 2 se corroboran las anchuras de los picos de transformación, que no quedan bien definidos en el DSC.

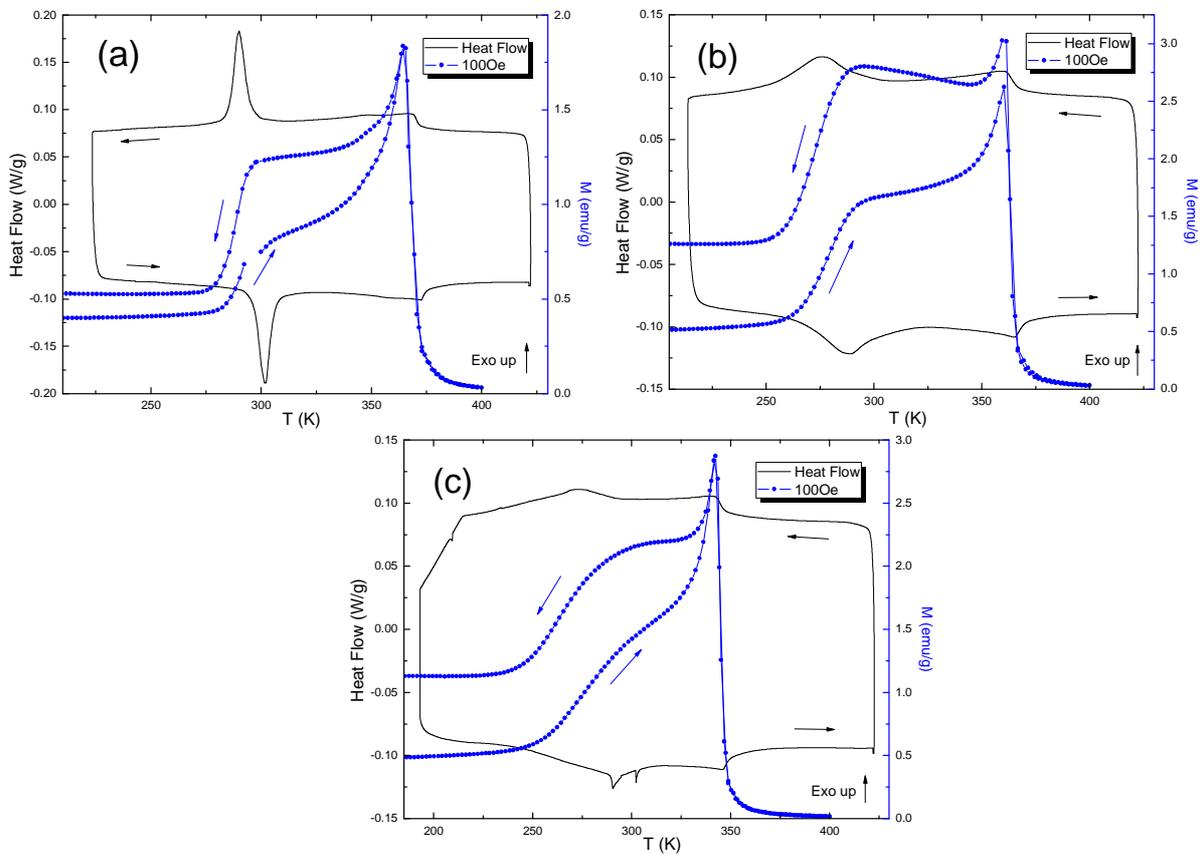


Figura 3.17: Comparativas entre las gráficas de DSC y SQUID de Ti 0.5 (a), Ti 1 (b) y Ti 2 (c).

En la figura 3.18 se muestran de forma conjunta la evolución de la imanación a 100 Oe para las cuatro aleaciones elaboradas. El comportamiento es similar en todos los casos, variando ligeramente la temperatura de ordenamiento magnético. Se observa como las temperaturas de Curie son prácticamente iguales salvo en el caso de la aleación de Ti 2 que es inferior, y cómo aumenta la imanación conforme aumenta la concentración de titanio, a excepción de Ti 2.

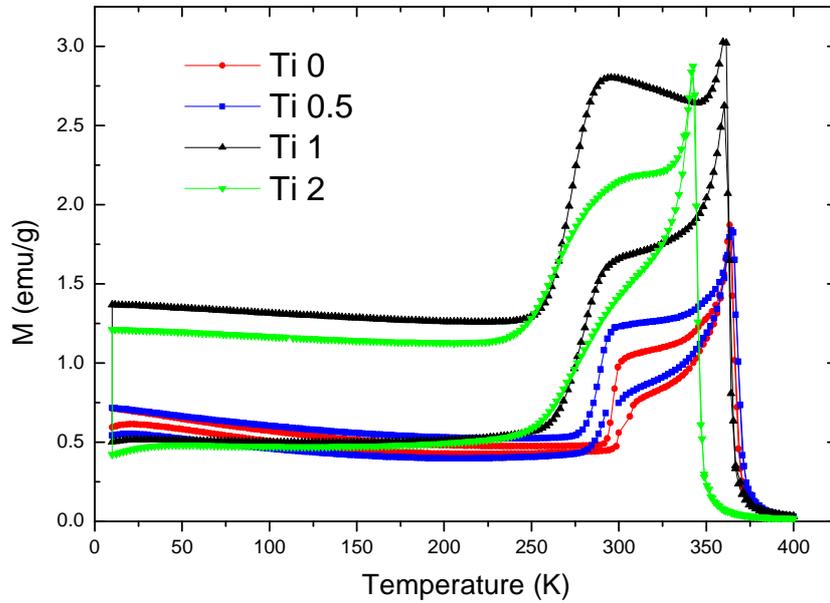


Figura 3.18: Dependencia de la imanación con la temperatura a 100 Oe en las distintas aleaciones.

A partir de las curvas $M(T)$ se ha podido obtener la temperatura de Curie de las aleaciones. Estas se muestran en la tabla 3.7. En la figura 3.19 se representa la temperatura de Curie en función de la concentración de titanio. Se puede observar como T_c disminuye de forma monótona con la adición de Ti, desde un valor aproximado de 370 K para las muestras Ti 0 y Ti 0.5 hasta 344 K para el Ti 2, siendo una variación de unos 25 K. Por lo tanto se puede concluir que la adición de titanio hace disminuir la temperatura de Curie, siendo un hecho remarcable para posibles aplicaciones prácticas.

| Ti (%) | T_c (K) |
|--------|-----------|
| 0 | 368 |
| 0.5 | 370 |
| 1 | 363 |
| 2 | 344 |

Tabla 3.7: T_c en función de la concentración de titanio

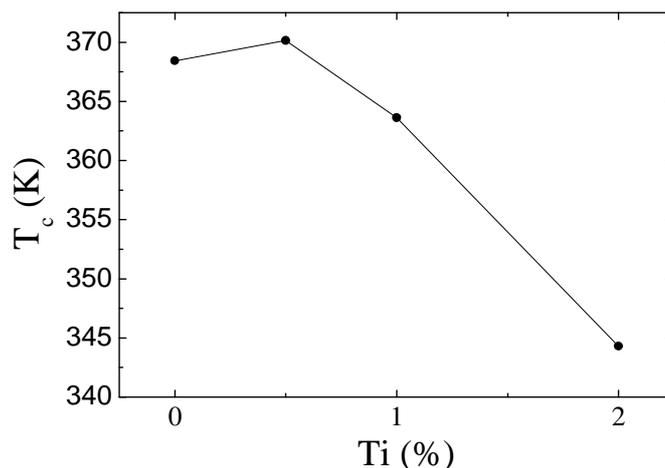


Figura 3.19: T_c en función de la concentración de titanio.

Por otro lado, se han llevado a cabo también medidas de imanación en función de la temperatura a alto campo, 6 T. En la figura 3.20 se muestra el resultado obtenido para la aleación Ti 0. Estas medidas han sido realizadas solamente en calentamiento. Se observa como disminuye la imanación ligeramente al aumentar la temperatura, observándose un descenso brusco de la imanación a la temperatura de transformación. Como bajo un campo de 6 T se alcanza el estado de saturación magnética, el valor de la imanación a 0 K será el valor donde la imanación será máxima. Aunque dicha temperatura es inalcanzable, la curva es casi horizontal a bajas temperaturas y será válido tomar el valor de la imanación a la temperatura de 10 K, que es la más baja que alcanzamos en este caso con el SQUID, obteniendo así una estimación de la imanación de saturación.

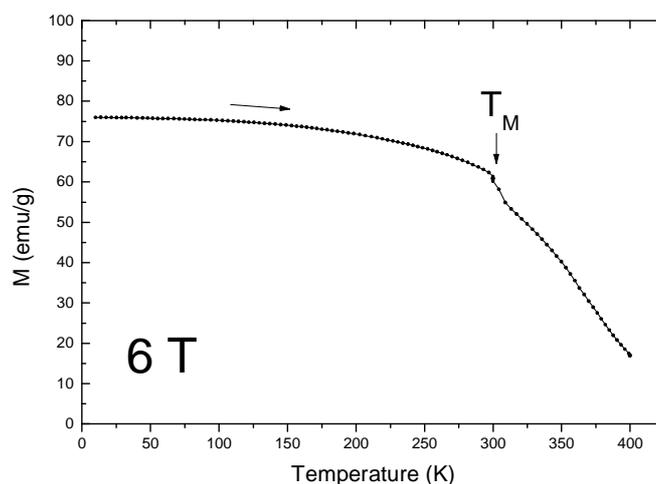


Figura 3.20: Imanación frente a la temperatura de la aleación Ti 0 a 6T.

En la figura 3.21 se representa una comparativa de las medidas realizadas para cada aleación. Los valores son similares para Ti 0, 0.5 y 1 aumentando la imanación al hacerlo la concentración de titanio, siendo los valores de Ti 2 inferiores al resto.

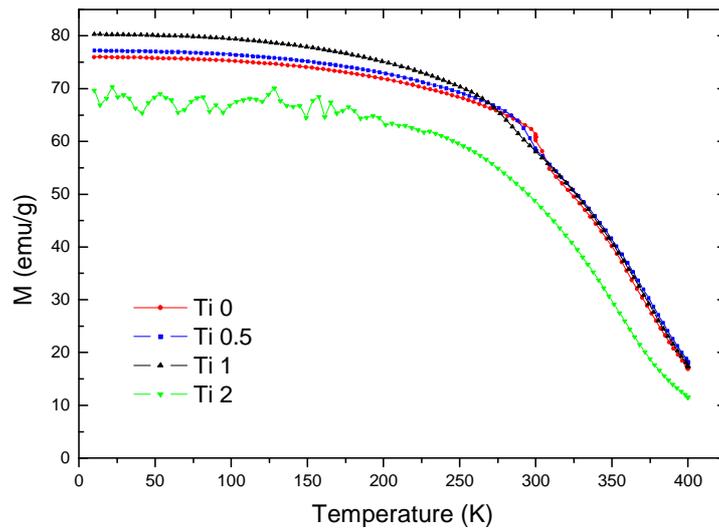


Figura 3.21: Imanación frente a la temperatura a 6T para cada una de las aleaciones.

Tal y como se ha comentado, la imanación de saturación se ha estimado a partir de la figura 3.21. En la tabla 3.8 se muestran los valores obtenidos y en la figura 3.22 se muestra la imanación de saturación en función de la concentración. Se observa que la imanación de saturación aumenta ligeramente a aumentar la concentración de titanio hasta Ti 1 y luego cae bruscamente.

| Ti (%) | M_{sat} (emu/g) |
|--------|-------------------|
| 0 | 75.9 |
| 0.5 | 77.2 |
| 1 | 80.3 |
| 2 | 55.8 |

Tabla 3.8: Imanación de saturación en función de la concentración de titanio.

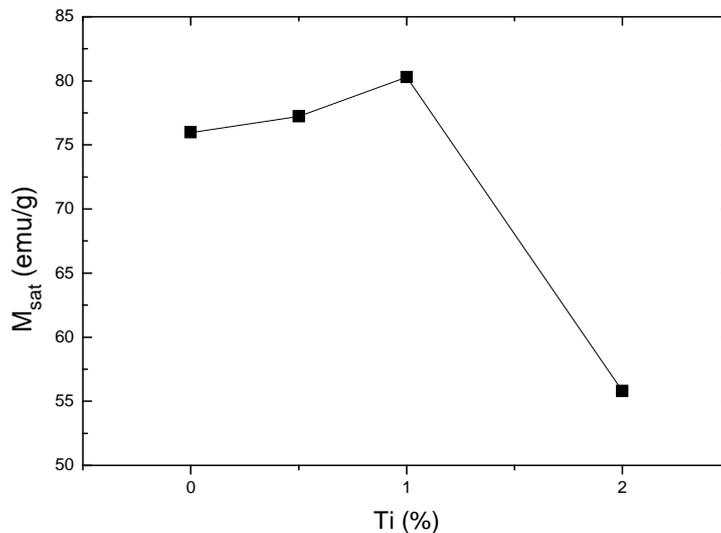


Figura 3.22: Imanación de saturación en función de la concentración de titanio.

En resumen temperatura de Curie en general disminuye conforme aumenta la concentración de titanio, mientras que el valor de la imanación de saturación aumenta hasta que alcanza en el caso de Ti 1 el valor máximo, a partir del que disminuye. Esto, junto con la reducción del tamaño de grano que implicaría una mejora de las propiedades mecánicas, haría de la aleación Ti 1 la mejor candidata para posibles aplicaciones prácticas.

3.4 INFLUENCIA DE Ti EN RESPUESTA A TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Como se ha comentado en la sección 1.4.5, las temperaturas de transformación martensítica y de Curie de las aleaciones ternarias se pueden modificar mediante tratamientos térmicos, debido a la variación en el grado de orden que estos producen. En este sentido, se ha estudiado cómo influye la presencia de titanio en la aleación al ser tratada térmicamente. Para ello se han analizado muestras de cada aleación de los discos que habían sido templados. Como puede verse en el termograma de la figura 3.23 tanto las temperaturas de transformación como de Curie son inferiores a las muestras sin templar.

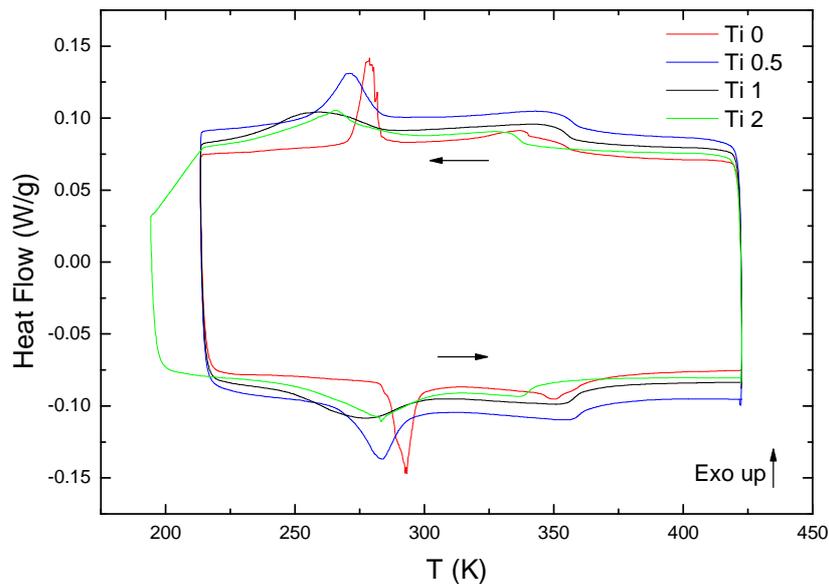


Figura 3.23: Termogramas de las muestras templadas.

Vamos a estudiar el proceso de recuperación de orden en las muestras recién templadas. Como se ha comentado, si una aleación templada se calienta hasta temperaturas en las cuales se pueda producir difusión atómica, se produce un proceso de ordenamiento que da lugar a un pico exotérmico en el DSC.

Para ilustrar el efecto del ordenamiento post-quench en las temperaturas de transformación, en la figura 3.24 se representa un termograma de una muestra de Ti 0 templada. En primer lugar se realizó un ciclo hasta los 423 K y a continuación otro hasta los 673 K. Se observa cómo aparece un pico exotérmico a la temperatura aproximada de 550 K. Este pico es debido a la energía liberada al ordenarse los átomos al aumentar la temperatura, y es irreversible, pudiéndose recuperar solo mediante otro templado. Tras calentar la muestra por encima de la temperatura del pico exotérmico, las temperaturas de transformación y de Curie aumentan, tal y como cabía esperar según lo comentado en el apartado 1.4.5.

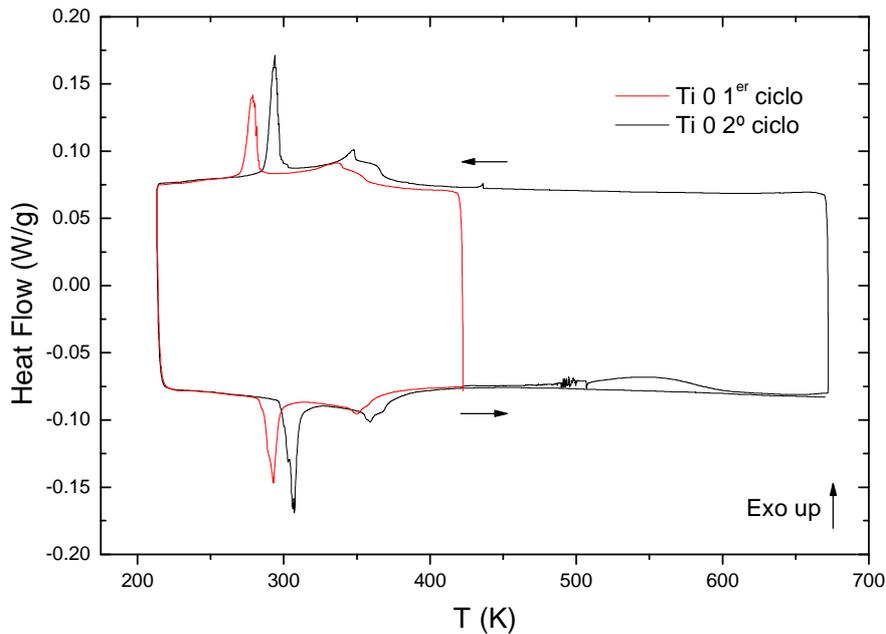


Figura 3.24: Termograma de DSC de una muestra de Ti 0. Un primer ciclo subiendo hasta los 423K y otro subiendo hasta los 673K.

Para analizar la influencia del proceso de ordenamiento atómico (envejecimiento post-quench), se han realizado una serie de tratamientos en el DSC consistentes en ciclos de calentamiento/enfriamiento calentando hasta la temperatura de envejecimiento T_{env} , aumentando la temperatura alcanzada 25 K partiendo de 423 K y terminando en 673 K. En la figura 3.25 quedan representados en los distintos ciclos realizados una muestra de Ti 0. Se observa cómo van aumentando las temperaturas de transformación y de Curie conforme aumenta la temperatura de envejecimiento de cada ciclo debido al desarrollo parcial del proceso de ordenamiento post-quench.

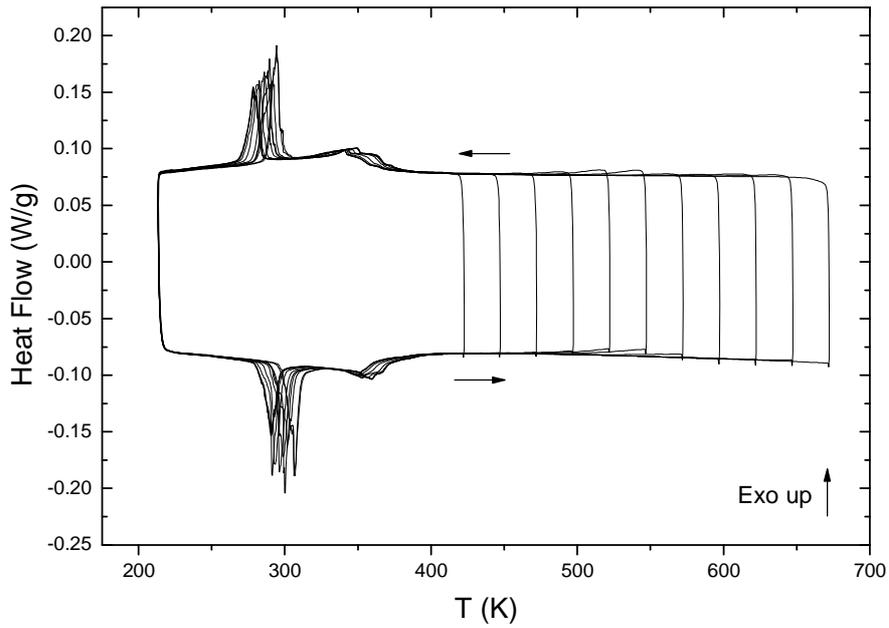


Figura 3.25: Termograma de los distintos ciclos realizados para una muestra de Ti 0.

A continuación se procede a representar los resultados obtenidos para una muestra de Ti 0. Para cada ciclo realizado se han tomado los datos correspondientes y han sido representados gráficamente. Las temperaturas que se indican en las gráficas corresponden con la temperatura de envejecimiento que ha alcanzado ese ciclo.

En la figura 3.26 se representan las temperaturas de los picos de las transformaciones directas e inversas en función de la temperatura de envejecimiento. Ambas temperaturas permanecen aproximadamente constantes al principio y al final, y sufren un aumento en su parte intermedia, coincidiendo con la aparición del pico exotérmico, siendo el aumento total de unos 15 K.

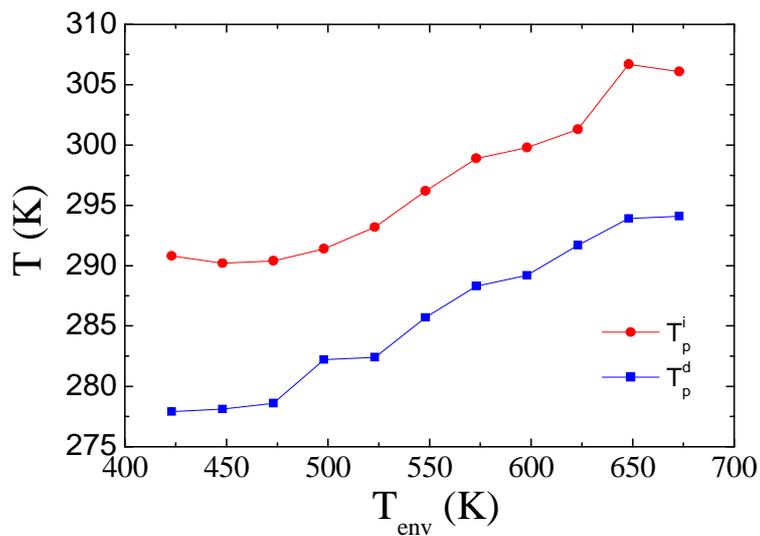


Figura 3.26: Temperaturas de transformación directas e inversas para una muestra de Ti 0 en función de la temperatura de envejecimiento.

Se puede ver representada la temperatura de Curie en función de la temperatura de envejecimiento en la figura 3.27. Se puede observar como esta es constante salvo en el tramo intermedio que coincide con el pico exotérmico donde sufre un aumento considerable, siendo este aumento más destacable en dos puntos que en el resto. el aumento de la temperatura de Curie en el proceso es de unos 10 K .

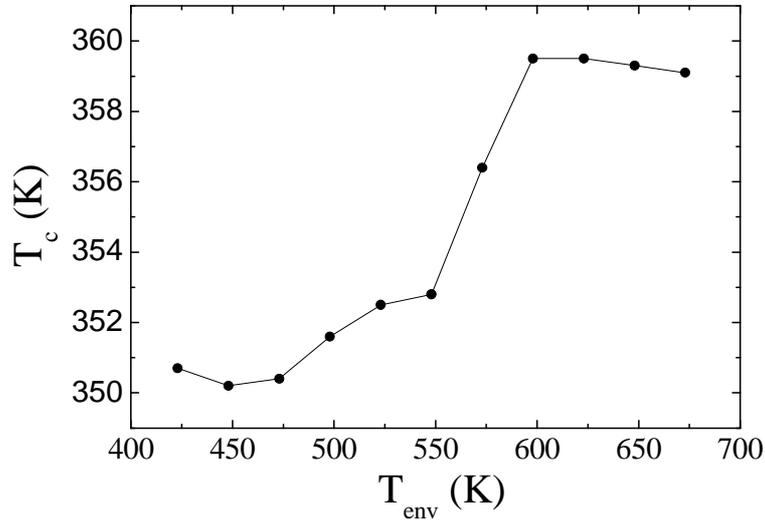


Figura 3.27: Temperatura de Curie en función de la temperatura de envejecimiento de una muestra de Ti 0.

En la figura 3.28 se muestra la histéresis de los picos de las transformaciones en función de la temperatura de envejecimiento. Puede observarse que la histéresis permanece prácticamente constante, lo que sugiere que no cambia la estructura martensítica durante el envejecimiento de la muestra.

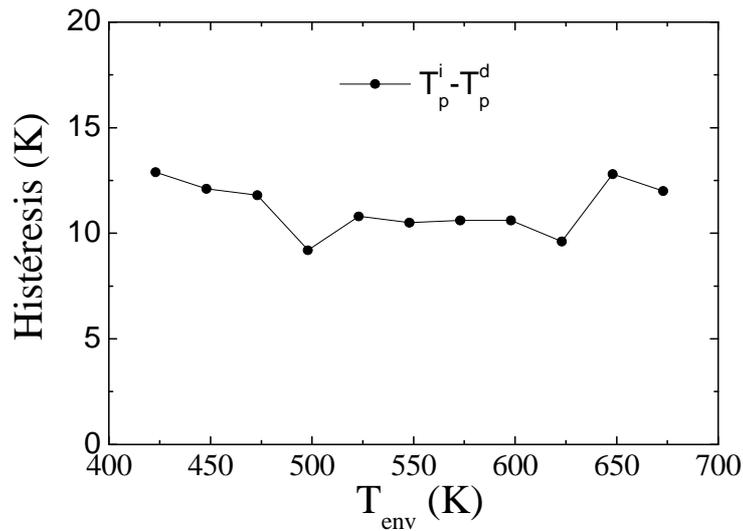


Figura 3.28: Histéresis entre los picos de transformación de una muestra de Ti 0 en función de la temperatura de envejecimiento.

En la figura 3.29 se representan las diferencias entre las temperaturas iniciales y finales de las transformaciones martensíticas y austeníticas. Ambas permanecen prácticamente constantes, teniendo además valores similares. Dicho de otro modo, los picos de las transformaciones mantienen una anchura constante y son iguales en la transformación directa y en la inversa, lo que está de acuerdo con la no aparición de precipitados.

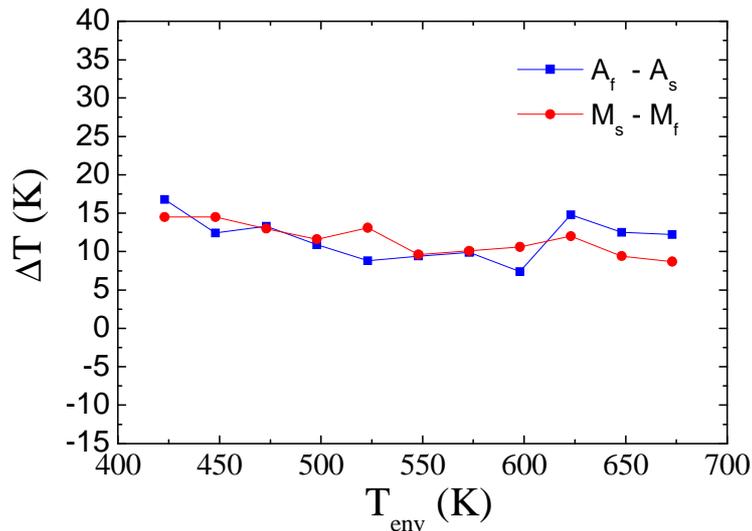


Figura 3.29: Diferencia de temperaturas de transformación iniciales y finales en función de la temperatura de envejecimiento de una muestra de Ti 0.

En la figura 3.30 se representa la entalpía y la entropía directa e inversa en función de la temperatura de envejecimiento. En las primeras temperaturas la entalpía permanece constante y después aumenta hasta un 30% al aumentar la. La entropía tiene el mismo comportamiento que la entalpía aunque aumenta solo un 20%. De nuevo la entropía de transformación está de acuerdo con la no aparición de precipitados, ya que esto supondría una reducción en la fracción de masa transformada.

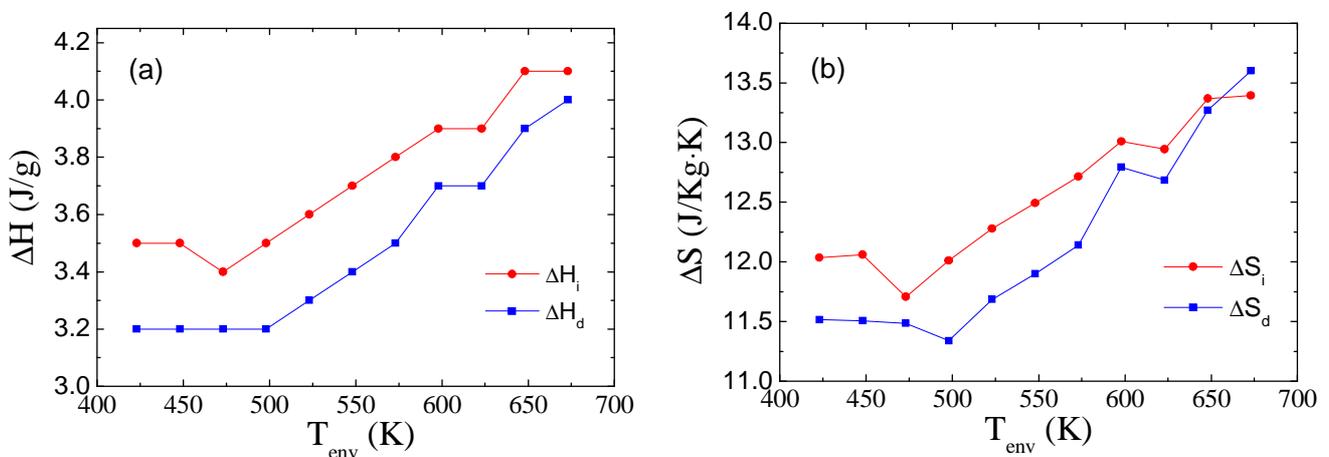


Figura 3.30: Cambio de entalpías (a) y entropías (b) directas e inversas en función de la temperatura de envejecimiento de una muestra de Ti 0.

En la figura 3.31 se representan el resto de ciclos realizados para el resto de aleaciones. Se puede apreciar que tienen un comportamiento similar al del caso del Ti 0 que acaba de ser analizado. También cabe destacar que los picos de transformación de la muestra Ti 2 están poco definidos, hecho que dificulta la estimación de datos como la temperatura de transformación o la entalpía.

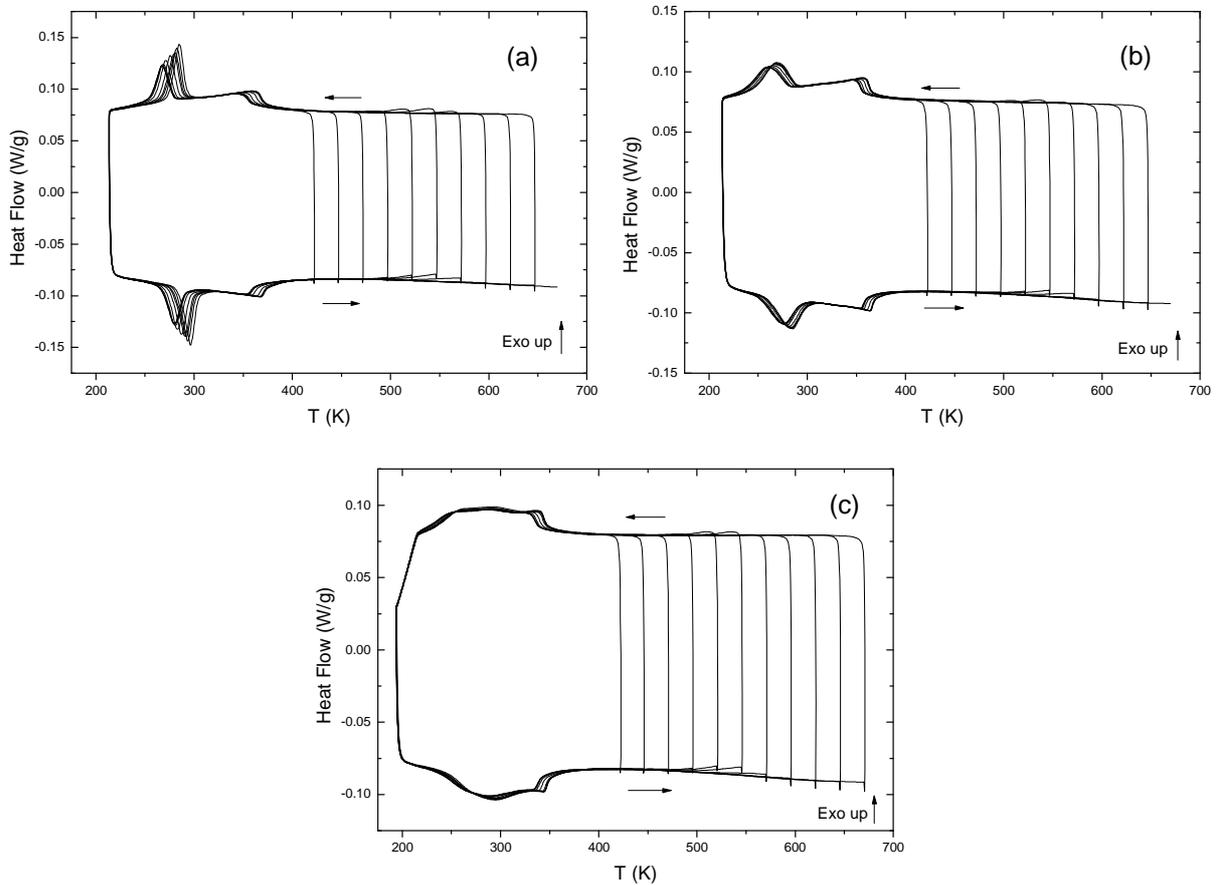


Figura 3.31: Termogramas DSC de los ciclos realizados para las muestras de Ti 0.5 (a), Ti 1 (b) y Ti 2 (c)

A continuación se procede a la representación gráfica de los datos obtenidos de cada ciclo para cada aleación, para su consiguiente comparación y análisis, representados en forma de variación. Las temperaturas que se indican son las temperaturas de envejecimiento que alcanza cada ciclo.

En la figura 3.32 se representa el incremento en las temperaturas de pico directa e inversa frente a la temperatura de envejecimiento. La variación de las temperaturas de pico aumenta de Ti 0 a Ti 0.5 para luego descender conforme aumenta la concentración de titanio. En cualquier caso, el comportamiento es similar en todas las aleaciones; ambas temperaturas de transformación son constantes en las primeras temperaturas de envejecimiento y a continuación aumentan cuando se encuentran dentro del pico exotérmico.

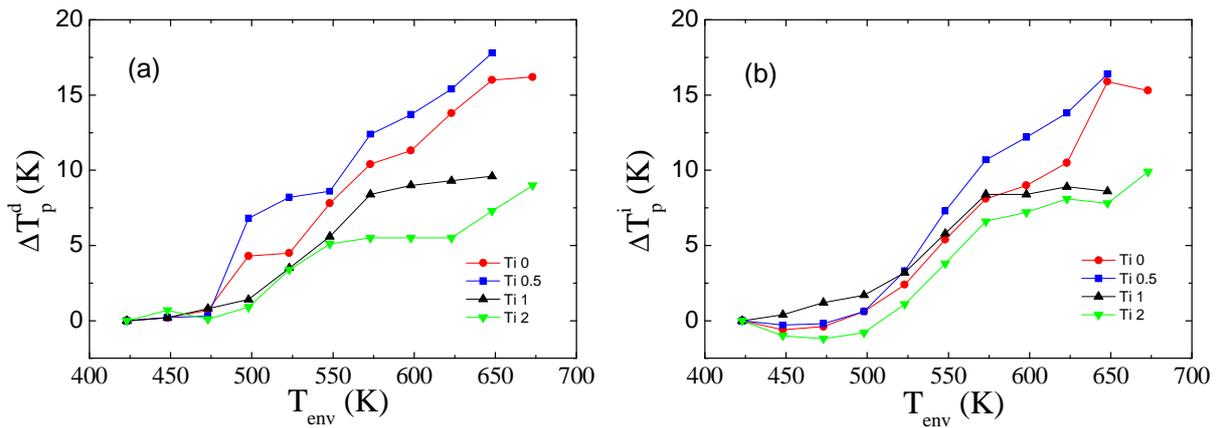


Figura 3.32: Variación de las temperaturas de pico de transformación directas (izquierda) e inversas (derecha) en función de la temperatura de envejecimiento para cada aleación.

En la figura 3.33 se muestra la evolución de la temperatura de Curie con la temperatura de envejecimiento. Las temperaturas de Curie tienden a aumentar al hacerlo las temperaturas de envejecimiento, siendo este aumento más acusado en las temperaturas intermedias, cuando éstas se encuentran en el pico exotérmico. Estas variaciones tienen unos valores entorno a los 9 grados, siendo en el caso de Ti 0.5 superior alcanzando los 14 grados.

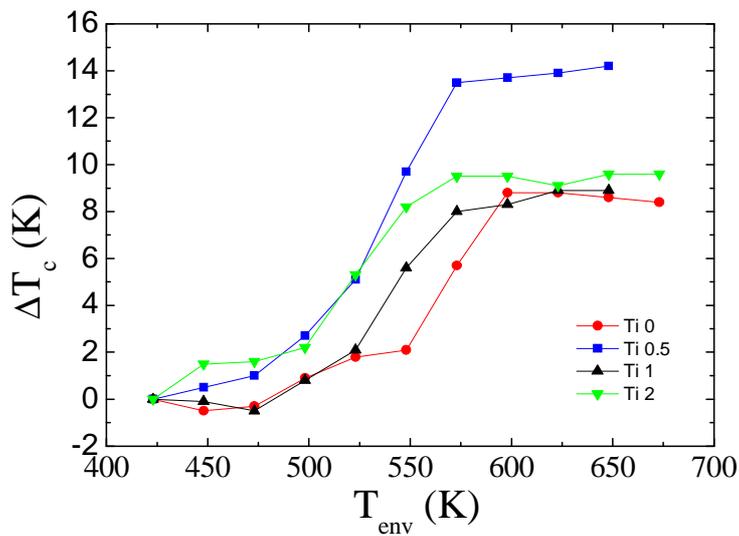


Figura 3.33: Variación de las temperaturas de Curie en función de la temperatura de envejecimiento para cada aleación.

De nuevo, el comportamiento es similar independientemente de la concentración de titanio, siendo en todos los casos la respuesta igual que la de la aleación ternaria.

Se representa en la figura 3.34 la histéresis entre los picos de transformación frente a la temperatura de envejecimiento. La histéresis es mayor cuanto mayor es la concentración de titanio, siendo los valores de Ti 0 y Ti 0.5 similares. La histéresis se mantiene prácticamente constante para todas las temperaturas de envejecimiento.

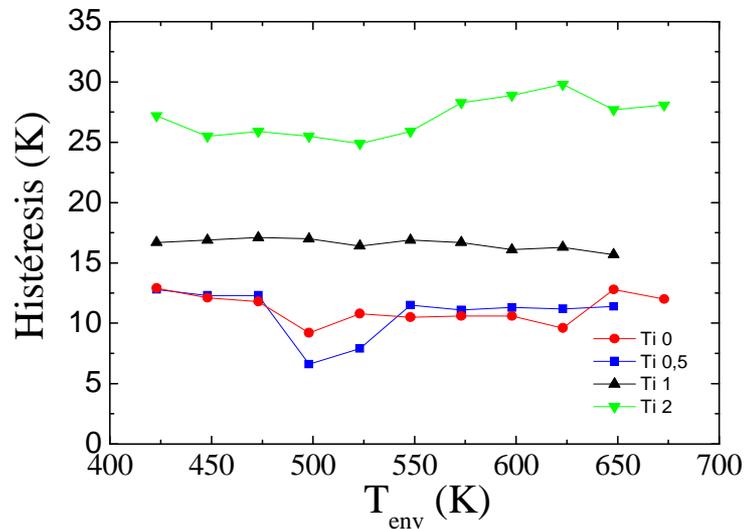


Figura 3.34: Histéresis entre las temperaturas de transformación directa e inversa en función de la temperatura de envejecimiento para cada aleación.

La figura 3.35 muestra la diferencia de temperaturas de la transformación martensítica, es decir, la anchura del pico de transformación directa. Esta aumenta al aumentar la concentración de titanio, aunque no hay datos de Ti 2. En cualquier caso, respecto al efecto del ordenamiento atómico, vemos que las anchuras de pico permanecen prácticamente constantes conforme aumenta la temperatura de envejecimiento.

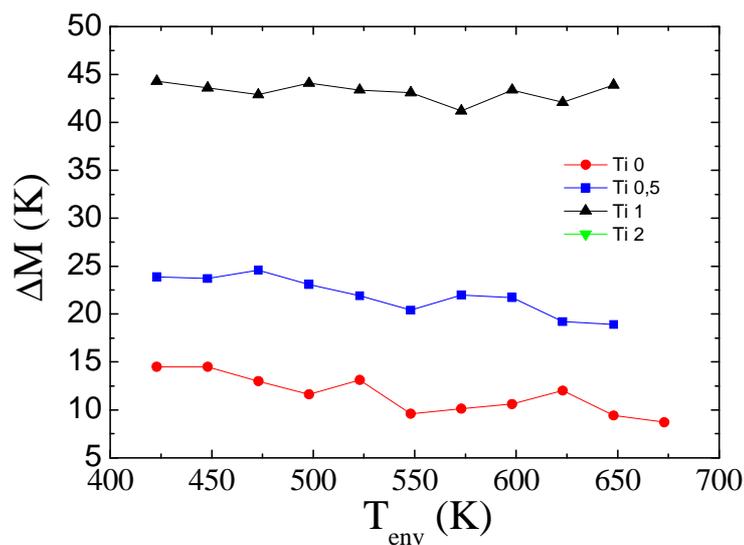


Figura 3.35: Diferencias de temperaturas de transformación martensítica en función de la temperatura para cada aleación.

En la figura 3.36 se representa la diferencia de temperaturas de la transformación austenítica. Esta aumenta al hacerlo la concentración de titanio. Estas anchuras de pico se pueden considerar constantes según aumenta la temperatura de envejecimiento.

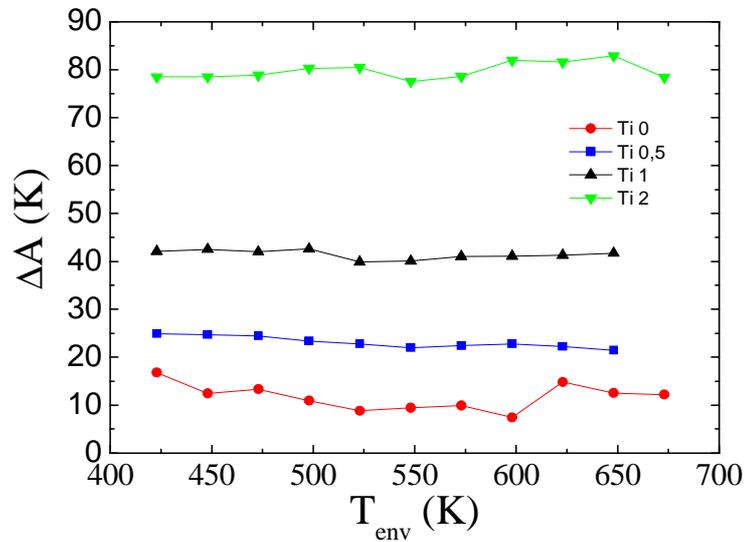


Figura 3.36: Diferencias de temperaturas de transformación austenítica en función de la temperatura de envejecimiento para cada aleación.

En la figura 3.37 se muestra la entalpía frente a la temperatura de envejecimiento. La entalpía aumenta de Ti 0 a Ti 0.5 pero descende para concentraciones superiores aunque no tenemos muchos datos de Ti 2 en el caso de la entalpía directa. En la inversa los valores de las entalpías son similares salvo en Ti 0.5 que es mayor. Se observa claramente la tendencia a aumentar la entalpía al hacerlo la temperatura de envejecimiento al entrar dentro del pico exotérmico.

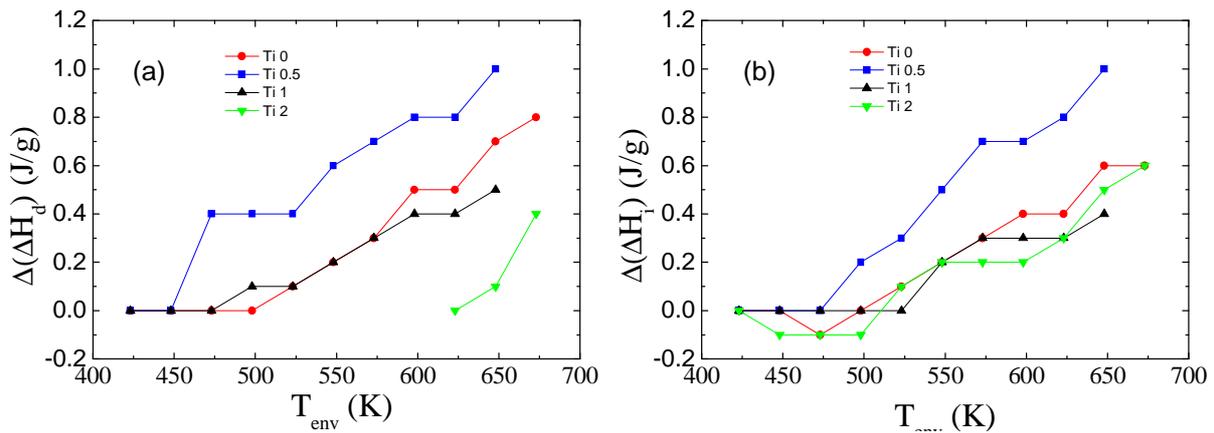


Figura 3.37: Variación de las entalpías directas (izquierda) e inversas (derecha) en función de la temperatura de envejecimiento para cada aleación.

La entropía directa e inversa en función de la temperatura se representa en la figura 3.38. Como la entropía depende de la entalpía, el resultado es similar a esta última. La entropía también aumenta al aumentar la temperatura de envejecimiento.

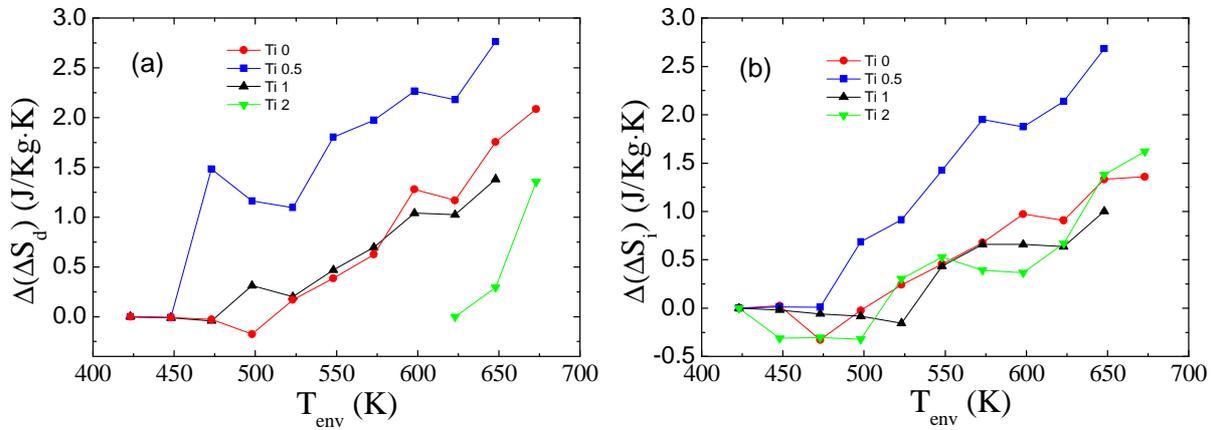


Figura 3.38: Variación de las entropías directas (izquierda) e inversas (derecha) en función de la temperatura de envejecimiento para cada aleación.

Se puede concluir que, como consecuencia del templado, las temperaturas de transformación y de Curie descienden, así como la entropía y la entropía. Tras el tratamiento de envejecimiento post-quench, estos valores aumentan, recuperándose los valores iniciales, mientras que tanto las anchuras de los picos como la histéresis de las transformaciones permanecen inalteradas durante todo el proceso. Como la evolución es similar en todos los casos, se puede concluir que la concentración de Ti no afecta a la respuesta térmica, de modo que las propiedades magneto-estructurales de las aleaciones cuaternarias pueden ser convenientemente modificadas mediante los tratamientos térmicos habituales en Ni-Mn-Ga.

4 CONCLUSIONES

En este proyecto se ha estudiado la influencia de la adición de titanio en las propiedades microestructurales y magnéticas de una aleación con memoria de forma ferromagnética en base Ni-Mn-Ga. Las principales conclusiones son las siguientes:

- A partir de elementos puros se han conseguido elaborar mediante un horno de arco cuatro aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{23-x}\text{Ti}_x$ (siendo x : 0, 0.5, 1 y 2) presentando transformación martensítica.
- Se ha realizado una completa caracterización microestructural de las aleaciones elaboradas. Se realizó un microanálisis composicional mediante el MEB, obteniendo como resultado que la composición de las aleaciones era la adecuada. A través del microscopio óptico se pudo observar la aparición de variantes y por lo tanto la existencia de la transformación martensítica. También se pudo determinar el tamaño de grano, que disminuía conforme aumentaba la concentración de titanio.
- Mediante calorimetría DSC se han determinado los principales parámetros de transformación. Se ha podido comprobar que las temperaturas transformación martensítica disminuyen al aumentar la concentración de titanio, hecho anómalo en comparación con la mayoría de aleaciones Ni-Mn-Ga. Hecho relacionado con la influencia del tamaño de grano (microestructura) en la transformación martensítica.
- Empleando el difractor de rayos x se comprobó que la adición de titanio no afecta los parámetros de red, quedando la estructura cúbica $L2_1$ inalterada y sin la aparición de precipitados, lo que es un indicativo de la alta solubilidad del Ti en la matriz.
- Las propiedades magnéticas se determinaron mediante magnetometría SQUID, realizando medidas a bajo y a alto campo, donde se corroboraron los datos de la caracterización del DSC. Se determinó que la temperatura de Curie disminuye conforme aumenta la concentración de titanio, mientras que la imanación de saturación aumenta hasta Ti 1 y luego disminuye en Ti 2. La mayor M_{sat} y el pequeño tamaño de grano, hacen a la aleación Ti 1 la mejor para posibles aplicaciones prácticas.
- Se ha estudiado la influencia del titanio en respuesta a tratamientos térmicos. Se puede concluir que la concentración de Ti no afecta a la respuesta térmica, de modo que las propiedades magneto-estructurales de las aleaciones cuaternarias pueden ser convenientemente modificadas mediante los tratamientos térmicos habituales en Ni-Mn-Ga.

Dadas las supuestas mejores propiedades mecánicas, las similares propiedades magnéticas y misma respuesta a tratamientos térmicos, podemos concluir que el dopaje de la aleación Ni-Mn-Ga se presenta como una buena alternativa para el desarrollo de dispositivos.

5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Olander, “*The crystal structure of AuCd*” Z. Kristall. 83 (1932) 145.
- [2] A. B. Greninger, V. G. Mooradian, “*Strain transformation in metastable beta copper-zinc and beta copper-tin alloys*”, Trans. AIME 128 (1938) 337.
- [3] W. J. Bhueler, F. E. Wang, “*A summary of recent research on the Nitinol alloys and their potential application in ocean engineering*”, Ocean. Eng. 1 (1967) 105.
- [4] K. Ullakko, J.H. Huang, C. Kantner, R.C. O’Handley, V.V. Kokorin, “*Giant magnetic-field-induced strain in Ni-Mn-Ga seven-layered martensitic phase*” Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 1966.
- [5] J. Pons, E. Cesari, C. Seguí, F. Masdeu, R. Santamarta, “*Ferromagnetic shape memory alloys: Alternatives to Ni-Mn-Ga*”, Mater. Sci. Eng. A 481 (2008) 57.
- [6] K. Otsuka, C.M. Wayman, “*Shape Memory Materials*”, Ed. K. Otsuka y C. M. Wayman, Cambridge University Press, 1999.
- [7] Z. Nishiyama, “*Martensitic Transformations*”, Ed. M. Fine, M. Meshi y C. Wayman, Academic Press, 1978.
- [8] A. B. Greninger, V. G. Mooradian, “*Strain transformation in metastable beta copper-zinc and beta copper-tin alloys*”, Trans. AIME 128 (1938) 337.
- [9] C. M. Wayman, “*Introduction to crystallography of martensitic transformations*”, New York: MacMillan, 1964.
- [10] A.L. Roytburd, Mater. Scie. Eng. A 127 (1990) 229.
- [11] A. L. Roytburd, “*Principal concepts of martensitic theory*”, J. Phys. IV 5 (1995) C8.
- [12] J. Ortín, A. Planes, “*Thermodynamic analysis of thermal measurements in thermoelastic martensitic transformations*”, Acta Metall. 36 (1988) 1873.
- [13] C. M. Wayman, en “*Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*”, ed. T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stöckel, C. M. Wayman, Butterworth-Heinemann Ltd., 1990.
- [14] K. Ullakko, “*Magnetically controlled shape memory alloys: A new class of actuator materials*”, J. Mater. Eng. Performance 5 (1996) 405.
- [15] F. Heusler, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 5 (1903) 219
- [16] F. A. Hames, “*Ferromagnetic-alloy phases near the compositions Ni₂MnIn, Ni₂MnGa, Co₂MnGa, Pd₂MnSb, and PdMnSb*”, J. Appl. Phys. 5 (1960) 370.
- [17] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, S.L. Town, M.S. Peak, “*Magnetic order and phase transformation in Ni₂MnGa*”, Philos. Mag. B 49 (1984) 295.

- [18] R.W. Overholser, M. Wuttig, D.A. Neumann, “*Chemical ordering in Ni-Mn-Ga Heusler alloys*”, *Scripta Mater.* 40 (1999) 1095.
- [19] O. Söderberg, M. Friman, A. Sozinov, N. Lanska, Y. Ge, M. Hamalainen, V. K. Lindroos, “*Transformation behaviour of two Ni-Mn-Ga alloys*”, *Z. Metallkd.* 95 (2004) 8.
- [20] V. V Khovailo, T. Takagi, A. N. Vasil’ev, H. Miki, M. Matsumoto, R. Kainuma, “*On order-disorder ($L2_1 \rightarrow B2'$) phase transition in $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ Heusler alloys*”, *Phys. Stat. Sol.* 183 (2001) R1.
- [21] D. L. Schlagel, Y. L. Wu, W. Zhang, T. A. Lograsso, “*Chemical segregation during bulk single crystal preparation of Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys*”, *J. Alloys Compd.* 84 (2000) 312.
- [22] C. Wedel, K. Itakagi, “*High-temperature phase relations in the ternary Ga-Mn-Ni system*”, *J. of Phase Equilibria* 22 (2001) 324.
- [23] P.J. Brown, J. Crangle, T. Kanomata, M. Matsumoto, K. U. Neumann, B. Ouladdiaf, K. R. A. Ziebeck, “*The crystal structure and phase transitions of the magnetic shape memory compound Ni_2MnGa* ”, *J. Phys: Condens Matter.* 14 (2002) 10159.
- [24] Z. Islam, D. Haskel, J. C. Lang, G. Srajer, Y. Lee, B. N. Harmon, A. I. Goldman, D. L. Schlagel, T. A. Lograsso, “*An X-ray study of non-zero nickel moment in a ferromagnetic shape memory alloy*”, *J. Magn. Magn. Mater.* 303 (2006) 20.
- [25] P. J. Webster, “*Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese*”, *J. Phys. Chem. Sol.* 32 (1971) 1221.
- [26] J. Enkovaara, A. Ayuela, J. Jalkanen, L. Nordström, R. M. Nieminen, “*First-principles calculations of spin spirals in Ni_2MnGa and Ni_2MnAl* ”, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 54417.
- [27] V.A. Chernenko, E. Cesari, V. V. Kokorin, I.N. Vitenko, “*The development of new ferromagnetic shape-memory alloys in Ni-Mn-Ga system*”, *Scripta Metall. Mater.* 33 (1995) 1239.
- [28] V. A. Chernenko, “*Compositional instability of beta-phase in Ni-Mn-Ga alloys*”, *Scripta Mater.* 40 (1999) 523.
- [29] A. N. Vasil’ev, A. D. Bozhko, V. V. Khovailo, I. E. Dikshtein, S. G. Shavrov, V. D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, J. Tani, “*Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$* ”, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1113.
- [30] X. Jin, M. Marioni, D. Bono, S.M. Allen, R. C. O’Handley, T. Y. Hsu, “*Empirical mapping of Ni-Mn-Ga properties with composition and valence electron concentration*”, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 8222.

- [31] N. Lanska, O. Söderberg, A. Sozinov, Y. Ge, K. Ullakko, V. K. Lindroos, “*Composition and temperature dependence of the crystal structure of Ni-Mn-Ga alloys*”, J. Appl. Phys. 95 (2004) 8074.
- [32] M. Kreissl, K. U. Neumann, T. Stephens, K. R. A. Ziebeck, “*The influence of atomic order on the magnetic and structural properties of the ferromagnetic shape memory compound Ni₂MnGa*”, J. Phys: Condens. Matter. 15 (2003) 3831.
- [33] K. Tsuchiya, D. Ohtoyo, M. Umemoto, H. Ohtsuka, “*Effect of Isothermal Aging on Martensitic Transformation in Ni- Mn- Ga Alloys*”, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. 25 (2000) 521.
- [34] M. Pasquale, C. Sasso, S. Besseghini, F. Passaretti, E. Villa, A. Sciacca, “*NiMnGa polycrystalline magnetically activated shape memory alloy: A calorimetric investigation*”, Scripta Mater. 44 (2001) 2681.
- [35] J. Enkovaara, O. Heczko, A. Ayuela, R.M. Nieminen, “*Coexistence of ferromagnetic and antiferromagnetic order in Mn-doped Ni₂MnGa*”, Phys. Rev. B 67 (2003) 212405.
- [36] A. T. Zayak, P. Entel, “*Role of shuffles and atomic disorder in Ni-Mn-Ga*”, Mater. Sci. Eng. A 378 (2004) 419.
- [37] V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J.I. Pérez-Landazábal, G.J. Cuello, “*Correlation between atomic order and the characteristics of the structural and magnetic transformations in Ni–Mn–Ga shape memory alloys*”, Acta Materialia 55 (2007) 3883–3889.
- [38] V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J.I. Pérez-Landazábal, C. Gómez-Polo, J.A. Rodríguez-Velamazán, “*Role of magnetism on the martensitic transformation in Ni–Mn-based magnetic shape memory alloys*”, Acta Materialia 60 (2012) 459–468.
- [39] V. Sánchez-Alarcos, J.I. Pérez-Landazábal, C. Gómez-Polo, V. Recarte, “*Influence of the atomic order on the magnetic characteristics of a Ni–Mn–Ga ferromagnetic shape memory alloy*”, JMMM 320 (2008) e160.
- [40] V. Sánchez-Alarcos, J. I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, “*Influence of Long-Range Atomic Order on the Structural and Magnetic Properties of Ni-Mn-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloys*”, MSF.684.85.