



**DEPARTAMENT DE FÍSICA**  
**UNIVERSITAT DE LES ILLES BALEARS**

*Programa Oficial de Postgrau de Ciències Experimentals i Tecnologies (Física)*

*Doctor per la Universitat de les Illes Balears*

**Estudi termo- i magneto-mecànic d'aliatges amb  
memòria de forma ferromagnètics Ni-Fe-Ga**

**Tesi doctoral**

---

*Francesc Masdeu Mayans*

DIRECTORS

*Prof. EDUARD CESARI ALIBERCH*

*Dr. JAUME PONS MORRO*

ABRIL DE 2009







## AGRAÏMENTS

*Voldria expressar els meus més sincers agraïments a totes aquelles persones que, d'una o altre manera, han fet possible la realització d'aquesta tesi.*

*En primer lloc i de manera molt especial, al Prof. E. Cesari i al Dr. J. Pons, directors de la tesi, per haver-me acollit en el seu grup i per haver-me donat l'oportunitat d'iniciar-me en el món de la recerca. Agrair, també, el seu interès, dedicació, recolzament i paciència durant l'elaboració d'aquest treball, així com la seva contribució a la meva formació professional i investigadora.*

*A la resta de membres del grup de Física Aplicada. A la Dra. C. Seguí, a la Dra. C. Picornell, al Dr. A. Amengual, al Prof. S. Kustov i al Sr. M. Corró, per la seva valuosa col·laboració, consells i per les tertúlies enriquidores, i de manera molt especial Dr. R. Santamarta, “company de batalla” també a fora de l'àmbit acadèmic, per a seva gran ajuda i suport a tots els nivells. Voldria mostrar el meu agraïment a la Dra. C. Seguí, també, pel seu recolzament i ajuda en les meves primeres passes com a professor.*

*També al Sr. L. Richard, al Sr. J. Zurbitu, al Prof. V. Chernenko, i en especial al Dr. V. Sánchez-Alarcos, amb qui he compartit molt bons moments durant les seves estades en aquest grup de recerca.*

*Agrair la col·laboració i companyonia als professors amb qui he compartit docència en pràctiques de laboratori, el Sr. P. Sánchez, el Sr. T. Cortés, la Sra. F. Molinos, la Dra. C. Mayol i, en particular, al Dr. A. Díaz.*

*Al membres dels serveis Científicotècnics de la UIB, per la seva predisposició i ajuda en tot moment. En especial, al Dr. J. Cifre i al Dr. F. Hierro, per la seva assistència en l'ús dels equips de mesura de propietats mecàniques i calorimetria i dels equips de microscòpia electrònica, respectivament. Al Sr. J.L. Puerto i al Sr. A. Capó, tècnics del laboratori de física general, per la seva labor i pels moments d'alegria que hem compartit.*

*Al Ministerio de Ciencia y Tecnología, pel finançament rebut a través d'una beca FPI vinculada al projecte MAT2002-00319 i pels projectes MAT2005-00093 i MAT2006-28193-E, i a la Universitat de les Illes Balears per l'atorgament d'una plaça de professor ajudant.*

*A tots els membres del departament de Física de la UIB, en particular als del grup de Meteorologia, per la seva grata acollida durant aquest anys.*

*No voldria oblidar-me del professor que fa anys em va encaminar cap el mon de la ciència i de qui guard grans records, el Dr. A. Salvà. Tampoc del Prof. J. Fernández, que va ser el 'pont' que em va permetre arribar al grup on he desenvolupat la tesi.*

*Als meus amics per mantenir sempre un clima de bon humor, en molt casos des de la distància. I, de manera molt especial, a na Maria per la seva companyia, suport, i paciència en tot moment, durant aquests darrers anys.*

*Finalment, voldria agrair, i dedicar aquest treball, a la meva família. Als meus pares, Joan Robert i Catalina, a les meves germanes Neus i Cati, a les meves nebodes Laura i Júlia, a la meva àvia Maria i a la memòria dels meus avis Francesc i Maria, i Mariano per ...per tot.*

*A tots, moltes gràcies.*







## Motivació de la tesi

En els darrers anys, el camp dels aliatges amb memòria de forma ha viscut un canvi important, lligat al desenvolupament del aliatges amb memòria de forma ferromagnètics (FSMA), els quals, mitjançant diferents mecanismes, són capaços de produir grans deformacions sota l'acció d'un camp magnètic. Aquest fet, per la seva importància en aplicacions tecnològiques, ha renovat l'interès en aquests materials i ha motivat la incorporació de nous grups de recerca interessats en aquest tema. El Grup de Física de Materials de la UIB treballa en FSMA des de l' any 1994 (de fet, el primer article del grup en aquest camp és de l' any 1995), i en aliatges amb memòria de forma convencionals des de molt abans.

És ben conegut que l' aliatge Ni-Mn-Ga ha estat a l'origen de l' interès creixent en els FSMA a partir de l' any 1996, fet que ha significat que sigui un dels sistemes més estudiats, i en el qual s' han establert els fonaments per entendre el mecanisme de reorientació de variants de martensita per efecte del camp, així com les condicions necessàries perquè tingui lloc i les seves limitacions.

La fragilitat del sistema Ni-Mn-Ga ha estat una de les principals forces motrius per la recerca de sistemes alternatius que, encara que potser amb propietats pel que fa a la deformació induïda pel camp inferiors al Ni-Mn-Ga, puguin oferir una alternativa més fiable i de major vida útil. D' entre els molts sistemes en què diferents grups (inclòs el Grup de Física de Materials de la UIB) s' han interessat, sobretot a partir dels anys 2002-2003, el Ni-Fe-Ga ofereix, "a priori", bones perspectives en diferents aspectes: Ampli domini de temperatures de transformació, relativament bona estabilitat tèrmica, formació de fases martensítiques modulades, anisotropia magnètica no molt inferior a la del Ni-Mn-Ga (en particular amb l'ajuda d'algunes addicions quaternàries), possibilitat d'introduir precipitats d' una segona fase que poden jugar un paper molt important en la millora de la fragilitat, etc...

Apart de l'interès tecnològic com a sensors o actuadors magnètics, no hem d'oblidar el fet de que la transformació martensítica d'aquests aliatges és molt termoelàstica, per la qual cosa aquests materials també poden resultar interessants per

aplicacions de memòria de forma convencional (no activada per camp magnètic). Curiosament, aquest aspecte ha estat molt poc tractat a la amplíssima literatura publicada.

És per això que aquest treball, i com una de les línies d'activitat del grup en FSMA, s'ha centrat en l'estudi i caracterització d'algunes propietats funcionals dels aliatges de Ni-Fe-Ga. Sense oblidar la vessant magnètica, s'ha posat més èmfasi en el comportament pseudoelàstic i en les propietats de memòria de forma (caracteritzades mitjançant el ciclatge termomecànic) en mostres amb diferents distribucions de precipitats. Això ha permès obtenir unes guies generals per a evitar – o almenys dificultar – la fractura del material, sense perjudicar massa les propietats funcionals. Mereix destacar-se que de la caracterització de l'efecte doble memòria, i particularment dels esforços de reorientació en martensita - que han resultat sorprenentment baixos-, s'ha pogut dissenyar una geometria que permet induir grans deformacions per efecte del camp magnètic amb assistència d' un esforç extern. Així es pot reduir el camp necessari, i, el que és més important, obtenir deformacions en martensita no modulada, fet que obre noves possibilitats a altres famílies d' aliatges i/o composicions que permetin actuacions a temperatures superiors a l' ambient.

## ÍNDIX

Capítol 1. Introducció .....	1
1.1 Origen de la transformació martensítica. Aliatges amb memòria de forma. ....	1
1.2 La transformació martensítica. ....	2
1.3 Termodinàmica de la transformació martensítica. ....	7
1.4 Fenòmens relacionats amb la transformació martensítica termoelàstica .....	11
1.4.1 Efecte memòria de forma .....	11
1.4.2 Efecte doble memòria. ....	14
1.4.3 Pseudoelasticitat .....	16
1.5 Estabilització de la martensita. ....	19
1.6 Deformacions induïdes per camp magnètic. ....	21
1.7 Aliatges amb memòria de forma convencionals. ....	24
1.7.1 Aliatges base Cu .....	25
1.7.2 Aliatges Ni-Ti .....	26
1.8 Aliatges ferromagnètics amb memòria de forma. ....	27
1.8.1 Aliatges Ni-Mn-Ga. ....	29
1.8.2 Aliatges base Co .....	31
1.8.3 Aliatges base Fe. ....	31
1.8.4 Aliatges Ni-Fe-Ga .....	32
1.9 Descripció de les estructures cristal·lines del sistema Ni-Fe-Ga. ....	33
1.9.1 Fase L2 <sub>1</sub> .....	34
1.9.2 Fase B2 654 .....	34
1.9.3 Martensita 10M (5-layered) .....	35
1.9.4 Martensita 14M (7-layered) .....	36
1.9.5 Martensita L1 <sub>0</sub> (2M) .....	37
1.9.6 Fase $\gamma$ : L1 <sub>2</sub> (ordenada) i A1 (desordenada) .....	38
Referències. ....	40
Capítol 2. Equips de mesura. ....	47
2.1 Equipament de caracterització mecànica. ....	47
2.1.1 Màquina d'assais mecànics Zwick Z100 .....	47
2.1.2 Màquina d'assais Adamel-Lomarghy DY30 .....	50

2.1.3 Equip de ciclatge termomecànic .....	51
2.1.4 Equip de mesura d'MFIS .....	54
2.2 Caracterització tèrmica.....	56
2.2.1 Calorimetria diferencial de rastreig (DSC).....	56
2.3 Caracterització microscòpica .....	58
2.3.1 Microscòpia electrònica de transmissió (TEM).....	59
2.3.1.1.Preparació de la mostra per a TEM.....	62
2.3.2 Microscòpia electrònica de rastreig (SEM) .....	63
2.3.3 Microscòpia òptica .....	63
2.3.3.1 Accessoris del microscopi òptic.....	64
2.3.4 Preparació de mostres per a SEM i MO.....	65
Referències.....	67
Capítol 3. Comportament sota compressió simple d'aliatges policristal·lins Ni-Fe-Ga.....	69
3.1 Introducció.....	69
3. 2. Procediment experimental.....	70
3.3. Resultats i discussió.....	72
3.3.1 Caracterització estructural/microestructural dels aliatges estudiats.....	72
3.3.2 Caracterització mecànica.....	76
3.3.2.1 Mostres amb molt baix contingut de fase $\gamma$ .....	76
3.3.2.2 Mostres amb major contingut de fase $\gamma$ .....	79
3.3.3 Efecte de la microestructura en les propietats mecàniques .....	83
3.3.4 Efecte dels precipitats en la transformació martensítica tèrmica .....	85
3.3.5 Dependència de la deformació de transformació amb la temperatura .....	89
3.3.6 Dependència de l'esforç crític amb la temperatura .....	91
3.3.7 Efecte doble memòria.....	94
3.3.8 Efecte dels cicles mecànics en la transformació.....	96
3.3.9 Efecte dels cicles mecànics en el cristall .....	99
3.4 Conclusions .....	100
Referències .....	102

Capítol 4. Ciclatge termomecànic d'aliatges policristal·lins Ni-Fe-Ga....	105
4.1 Introducció.....	105
4.2 Procediment experimental.....	107
4.3 Resultats i discussió.....	109
4.3.1. Mesures de ciclatge termomecànic .....	109
4.3.2 Efecte de la microestructura en el comportament sota ciclatge termomecànic.....	125
4.3.3 Efecte del ciclatge en la formació de variants de martensita. ....	128
4.3.4 Dependència de la temperatura de transformació amb l'esforç aplicat ..	131
4.3.5 Efecte del ciclatge en la termodinàmica de la transformació.....	138
4.3.6 Canvis estructurals després del ciclatge termomecànic .....	141
4.3.7 Precisió de l'equip de mesura .....	142
4. 4. Conclusions.....	144
Referències .....	147
Capítol 5. Comportament mecànic de monocristalls Ni-Fe-Ga .....	149
5.1 Introducció.....	149
5.2 Procediment experimental.....	150
5.3 Resultats i discussió.....	154
5.3.1 Assaigs mecànics en orientació [100].....	155
5.3.1.1 Dependència de l'esforç crític i de la deformació amb la temperatura	160
5.3.1.2 Efecte de l'entrenament en la transformació induïda tèrmicament .....	164
5.3.1.3 Segones sèries de cicles mecànics .....	166
5.3.2 Assaigs mecànics en orientació [110].....	167
5.3.3 Càlcul de les constants de Clausius-Clapeyron teòriques .....	172
5.3.4 Assignació del tipus de fase martensítica induïda per esforç .....	174
5.3.5 Estudi de les dislocacions generades pel ciclatge mecànic .....	176
5.4 Conclusions.....	184
Referències .....	187
Capítol 6. Efecte doble memòria en aliatges Ni-Fe-Ga-Co .....	191
6.1 Introducció.....	191
6.2 Experimental.....	193

6.3 Resultats i discussió.....	194
6.3.1 Caracterització estructural/microestructural inicial dels aliatges.....	194
6.3.2 Assaigs mecànics de compressió .....	195
6.3.3 Caracterització estructural/microestructural de mostres entrenades a doble memòria .....	204
6.3.4 Dependència de l'esforç crític i de la deformació amb la temperatura....	207
6.3.5 Entrenament mitjançant ciclatge termomecànic .....	209
6.3.6 Avaluació de l'efecte doble memòria .....	214
6.4. Conclusions.....	222
Referències.....	224
Capítol 7. Deformació induïda per camp magnètic en Ni-Fe-Ga-Co.....	227
7.1 Introducció.....	227
7.2 Procediment experimental.....	229
7.3 Resultats i discussió.....	230
7.3.1 Entrenament mecànic de la mostra. ....	232
7.3.2 Caracterització mitjançant microscòpia òptica .....	234
7.3.3 Inducció de la deformació per camp magnètic. ....	237
7.3.4 Compliment de les condicions físiques de la magnetostricció.....	244
7.4 Conclusions.....	247
Referències.....	248
Capítol 8. Conclusions generals .....	251
Apèndix 1. Calibratge de la màquina d'assaigs Zwick Z100.....	257
Articles publicats per l'autor .....	263

# Capítol 1

## Introducció

### 1.1. Origen de la transformació martensítica. Aliatges amb memòria de forma.

L'efecte memòria de forma és una propietat que exhibeixen determinats aliatges que presenten transformació martensítica termoelàstica. Originàriament el terme martensita descrivia un constituent dels acers, que s'obtenia mitjançant un ràpid refredament (trep) des d'una fase estable a alta temperatura anomenada austenita. Les primeres etapes cap al descobriment de l'efecte memòria de forma foren publicades en 1930. Segons Otsuka i Wayman [ref 1], A. Ölander va descobrir el comportament pseudoelàstic en un aliatge Au-47.5 at.% Cd en 1932. Greninger & Mooradian observaren la formació i desaparició de la fase martensítica, mitjançant refredament i

escalfament, en un aliatge Cu-Zn. Els fenòmens bàsics de l'efecte memòria de forma, governada pel comportament termoelàstic de la fase martensítica, foren àmpliament estudiats per Kurdjumov i Khandros (1949) i també per Chang i Read (1951). A començaments dels 1960's, Buehler i els seus col·laboradors de la U.S. Naval Ordnance Laboratory varen descobrir l'efecte memòria de forma en un aliatge equiatòmic de Ni-Ti. Aquest aliatge, amb unes propietats de memòria de forma excel·lents (actualment és, de llarg, l'aliatge amb memòria de forma més utilitzat), fou anomenat Nitinol (*Nickel-Titanium Naval Ordnance Laboratory*). El descobriment d'aquest aliatge es considera clau en el camp dels aliatges amb memòria de forma, ja que va desencadenar una intensa investigació sobre els mecanismes que donen lloc als singulars comportaments d'aquest tipus d'aliatges.

En 1977 es va descobrir la possibilitat d'obtenir grans deformacions induïdes per un camp magnètic, per Liebermann i Graham [ref 2]. En aquest treball es va aconseguir induir deformacions reversibles d'un 3.4 % en un monocristall de Dy sota un camp de 100 kOe a una temperatura de 4.2 K. Aquestes temperatures, excessivament baixes, suposen una limitació de cara a possibles aplicacions. Per això aquest descobriment no va tenir gaire continuïtat. En 1996, Ullako va aconseguir induir grans deformacions per acció d'un camp magnètic en aliatges ferromagnètics tipus Heusler de composició propera a  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  a temperatures properes a l'ambient [ref 3]. Aquest descobriment despertà un gran interès en els aliatges amb memòria de forma ferromagnètics. L'esmentat aliatge presenta unes excel·lents propietats de memòria de forma magnètica, però per contra posseeix una resistència mecànica molt pobre. Aquest fet va promoure la recerca de nous aliatges amb memòria de forma ferromagnètics, entre ells els aliatges Ni-Fe-Ga, que és l'objecte d'estudi del present treball de recerca.

## 1.2 La transformació martensítica.

La transformació martensítica és el mecanisme característic que dona lloc a les propietats més rellevants dels aliatges amb memòria de forma, com són la superelasticitat, l'efecte memòria, l'efecte goma, etc.



La transformació martensítica és una transformació de primer ordre, displaciva, sense difusió i amb una deformació homogènia de la xarxa dominada per un mecanisme de cisalla, en el que es passa d'una estructura d'alta simetria (austenita) a una de baixa simetria (martensita) [ref 1]. El fet que la transformació sigui de primer ordre implica la presència d'una interfase, un canvi d'entalpia i la coexistència de les fases austenítica i martensítica en equilibri termodinàmic. La distorsió que té lloc durant la transformació, que es basa en un eixamplament de la base i una disminució en l'alçada de la cel·la, o viceversa, de manera que una estructura cúbica (austenita) transforma a, habitualment, una estructura aproximadament tetragonal (martensita) [Fig. 1. 1]. Aquesta distorsió de la xarxa es coneix com a distorsió de Bain. Habitualment, des d'un punt de vista cristal·logràfic, per a descriure la nova fase –martensita- es consideren uns nous eixos cristal·logràfics.

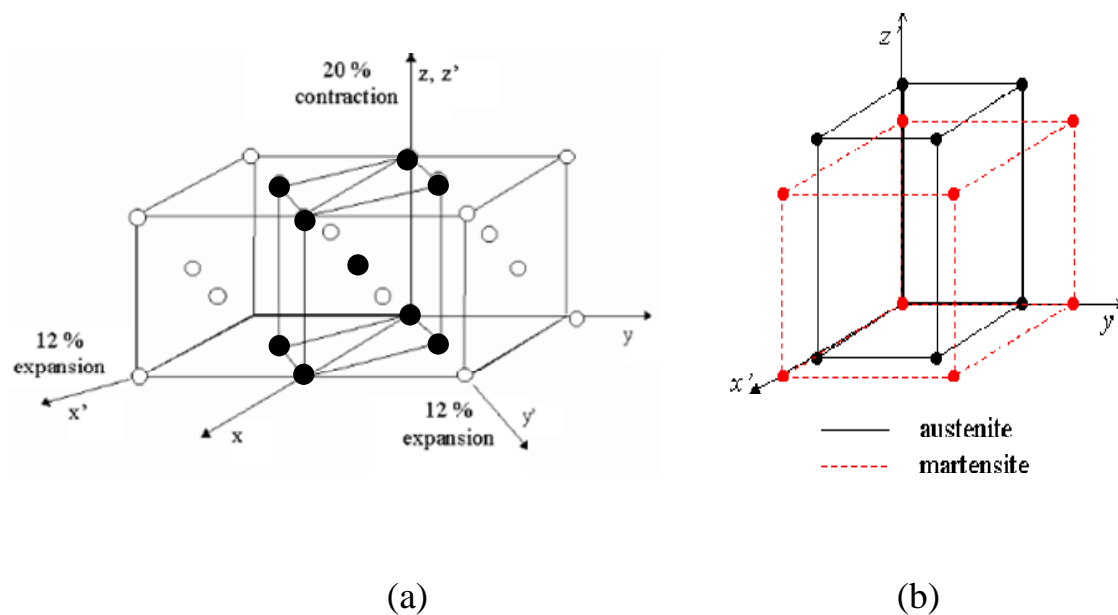


Fig. 1. 1 (a) Estructures de la fase austenita (punts blancs) i de la fase martensita (punts negres) en el sí de la fase matriu. (b) Representació de la distorsió de Bain, en la que, en aquest cas, la fase austenítica experimenta una contracció en l'eix 'z' i una expansió en els eixos 'x' i 'y'.

Les transformacions martensítiques tenen lloc mitjançant un mecanisme de nucleació i creixement. La nucleació involucra la formació d'embrions de martensita dins la fase matriu. Aquests embrions, en un sistema en condicions de temperatura i

esforç adequades, si arriben a assolir una grandària crítica, es fan inestables i creixen [ref 7]. Una vegada creat el nucli de martensita, aquest creix a expenses de la fase matriu. A mesura que la fase martensítica creix, el pla d'hàbit, que relaciona ambdues fases, es desplaça provocant el retrocés de la fase matriu.

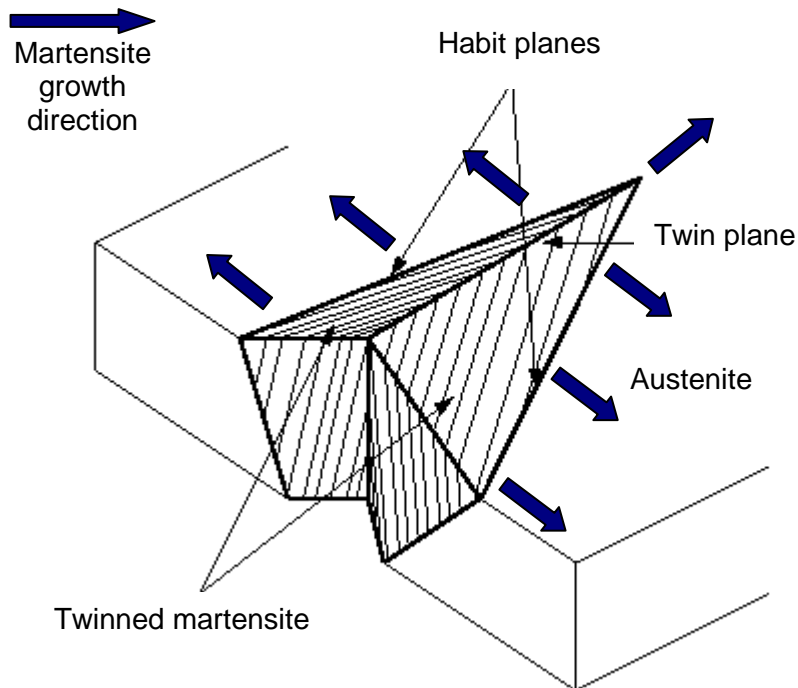


Fig. 1.2 *Mecanisme de creixement de la fase martensítica en detriment de l'austenita durant la transformació. En aquest cas es formen dues variants de martensita unides per un pla de macla.*

En el procés de creixement de la martensita, que ocorre a través del pla d'hàbit, el moviment de cisalla que acompanya el procés provoca la formació de defectes (dislocacions i vacants) en el cristall [ref 4] [ref 1].

Des d'un punt de vista cristal·logràfic, la transformació d'austenita a martensita es pot explicar en dues parts: distorsió de la xarxa cristal·lina i cisalla de xarxa invariant. La primera part, la distorsió de la xarxa cristal·lina, consisteix en tots els moviments atòmics necessaris per a produir una nova estructura a partir de la fase matriu. A mesura que la interfase avança cada capa d'àtoms de la fase matriu es desplaça una petita

distància (inferior a una distància interatòmica). El resultat d'aquests petits moviments coordinats és la nova estructura martensítica[ref 6][ref 5].

La segona part de la transformació martensítica, la cisalla invariant de la xarxa, és una etapa d'acomodament. La nova fase de martensita formada en el si de la fase matriu, té diferent geometria/simetria i diferent volum que l'austenita circumdant. Per a poder acomodar aquestes dues fases de diferent estructura, es produeix una alteració de la fase martensítica. Aquesta alteració pot tenir lloc mitjançant dos mecanismes. Un d'ells és maclat de la fase martensítica, que és un procés reversible i té lloc en les martensites termoelàstiques (les que donen lloc a les propietats de memòria de forma). L'altre mecanisme possible és el lliscament, és un procés irreversible que succeeix en les martensites no termoelàstiques, i que és el procés observat típicament en la transformació martensítica dels acers (Fig. 1. 2) [ref 5].

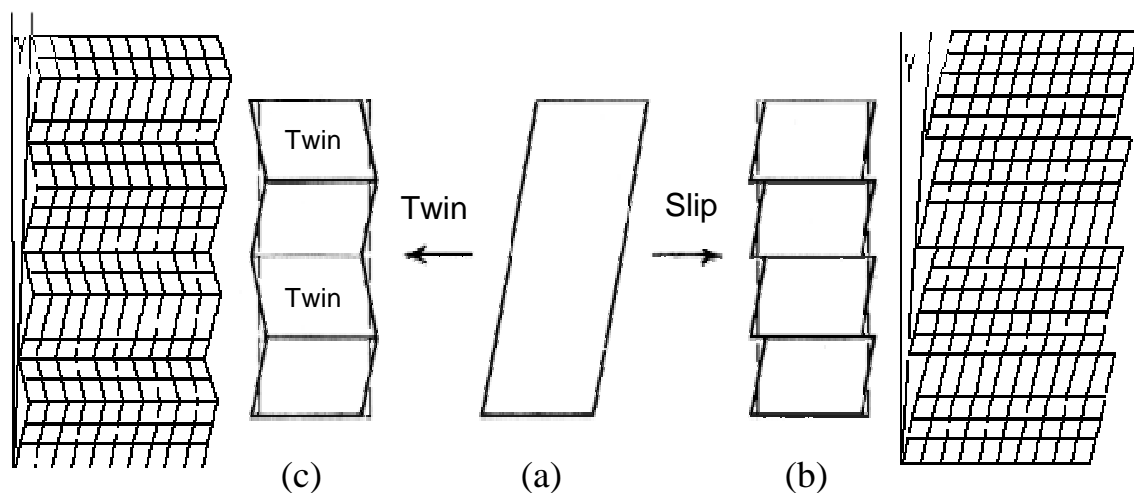


Fig. 1. 2. Representació esquemàtica del mecanisme de maclat i de lliscament, en el procés d'acomodament de la fase martensítica. (a) representa la fase martensítica abans d'acomodar la deformació, (b) la martensita acomodada per lliscament (no termoelàstica) i (c) la martensita acomodada per maclat (termoelàstica).

D'aquesta manera, mitjançant el procés d'acomodament per maclat es generen regions de martensita amb diferents orientacions, cadascuna amb el seu propi canvi de forma associat. Cadascuna d'aquestes regions rep el nom de variant. Les diferents

variants estan relacionades cristal·logràficament per macles, i algunes d'elles amb canvis de forma pràcticament oposats, donant lloc als anomenats grups autoacomodats de variants. La Fig. 1. 3 mostra un sistema autoacomodat de variants de martensita. Cadascuna de les agulles correspon a una variant. La deformació d'un conjunt de variants autoacomodades és aproximadament igual a zero, per aquesta raó és possible que la fase martensita coexisteixi en el si d'una fase de diferent simetria i volum –fase matriu-. D'aquesta forma, a nivell macroscòpic, el canvi de forma del material, en aquestes condicions, és habitualment inapreciable. Les macles que relacionen les diferents variants tenen una mobilitat relativament elevada, encara que depèn en gran mesura del tipus de martensita. Precisament aquesta elevada mobilitat de les macles, que permet assolir grans deformacions macroscòpiques reversibles, és la que confereix unes propietats singulars als aliatges que presenten transformacions martensítics termoelàstiques [ref 1][ref 7][ref 6].

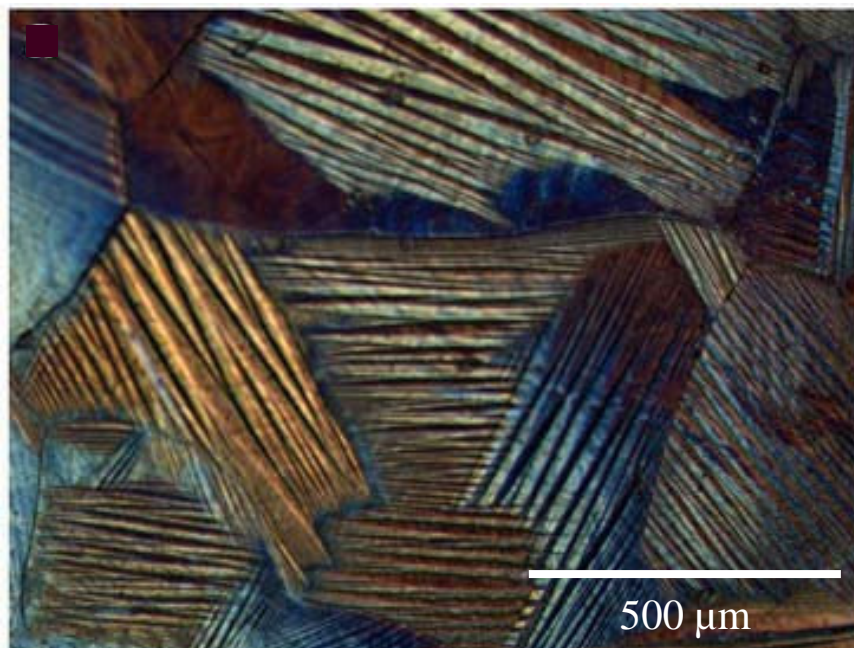


Fig. 1. 3. *Imatge d'un sistema autoacomodat de variants de martensita d'un aliatge Ni-Fe-Ga-Co.*

### 1.3 Termodinàmica de la transformació martensítica.

Per la seva naturalesa de transformació sense difusió, en una transformació martensítica no es produeixen canvis de composició. El sistema termodinàmic és, aleshores, un sistema monocomponent amb dues fases sòlides de diferent estructura. La Fig. 1. 4 mostra de manera esquemàtica l'estabilitat relativa de les fases austenítica i martensítica en funció de la temperatura. A temperatures superiors a  $T_0$  (temperatura d'equilibri entre ambdues fases) la fase austenítica és més estable termodinàmicament, mentre que a temperatures inferiors a  $T_0$  la fase més estable és la martensita [ref 1][ref 4].

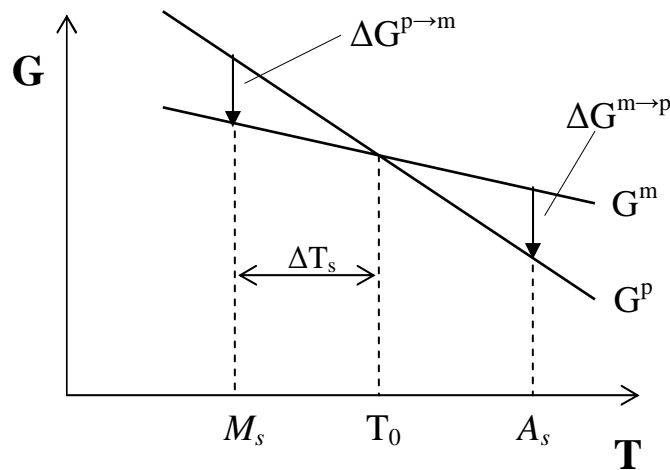


Fig. 1. 4. Representació esquemàtica de les corbes d'energia lliure de les fases martensítica i austenítica, la relació amb les temperatures  $M_s$  i  $A_s$  (que es definiran a continuació), i sobrefredament,  $\Delta T_s$ , necessari per a la transformació.

La temperatura  $T_0$  és la temperatura en la que ambdues fases es troben en una situació d'equilibri termodinàmic. Mentre que el terme  $\Delta G_{quím}^{p \rightarrow m}$  és la diferència entre les energies lliures químiques de les fases matriu i martensítica ( $p$ : fase matriu –parent phase-;  $m$ : martensita).

$$\Delta G_{quim}^{p \rightarrow m}(T, \sigma) = G_{quim}^m(T, \sigma) - G_{quim}^p(T, \sigma) \quad (eq. 1.1)$$

El terme  $\Delta G_{quim}^{p \rightarrow m}$  és, a més, la força motriu que indueix la transformació martensítica. En un cas ideal, la transformació tindria lloc a la temperatura  $T_0$ , a la qual s'anul·la  $\Delta G_{quim}^{p \rightarrow m}$ . Però en la transformació martensítica existeixen altres contribucions no químiques que s'oposen a la transformació: un terme d'acomodament elàstic i un terme de fricció. Així doncs, l'energia total del sistema és:

$$\Delta G^{p \rightarrow m} = \Delta G_{quim}^{p \rightarrow m} + E_{elast}^{p \rightarrow m} + E_{fricció}^{p \rightarrow m} \quad (eq. 1.2)$$

Atès que els termes no químics s'oposen a la transformació, és necessària una aportació addicional d'energia per a vèncer aquests termes no químics, de manera que la transformació pugui transcórrer. Aquesta aportació addicional d'energia es produeix mitjançant un subrefredament,  $\Delta T_s$ , respecte de la temperatura d'equilibri,  $T_0$  [Fig. 1. 4]. D'aquesta forma, quan es produeixi un decrement d'energia lliure química tal que contraresti els termes no químics, l'energia lliure total del sistema serà zero, i s'iniciarà la nucleació de la fase martensítica.

$$\Delta G_{quim}^{p \rightarrow m} + E_{elast}^{p \rightarrow m} + E_{fricció}^{p \rightarrow m} = 0 \quad (eq. 1.3)$$

La temperatura a la que s'inicia la nucleació, és a dir, a la que comença la transformació, és igual a la temperatura d'equilibri,  $T_0$ , menys el subrefredament,  $\Delta T_s$ , i es coneix com a temperatura  $M_s$  (martensite start).

El terme  $E_{elast}^{p \rightarrow m}$  està relacionat amb l'energia elàstica acumulada durant la transformació. Aquest terme ve originat per les tensions internes generades per la diferència de volum entre ambdues fases, i que al mateix temps causen una deformació elàstica. Es diu que una transformació martensítica és termoelàstica quan aquesta deformació pot ser absorbida elàsticament per la fase matriu que envolta la martensita. El terme d'energia elàstica és positiu en la transformació directa (s'oposa a la transformació), mentre que és negatiu en la transformació inversa (afavoreix la retransformació) [ref 8].

El terme  $E_{fricció}^{p \rightarrow m}$  està vinculat a l'energia superficial en el pla d'hàbit, que comprèn l'energia dissipada per a moure l'interfase, per a la formació i/o interacció amb defectes i en l'interacció entre diferents variants durant la transformació. Aquest terme de fricció superficial és positiu tant en la transformació directa com en la inversa (dificulta ambdós processos). En conseqüència, és el terme responsable de que existeixi una histèresi tèrmica o mecànica (en la transformació induïda per esforç) de la transformació martensítica [ref 8].

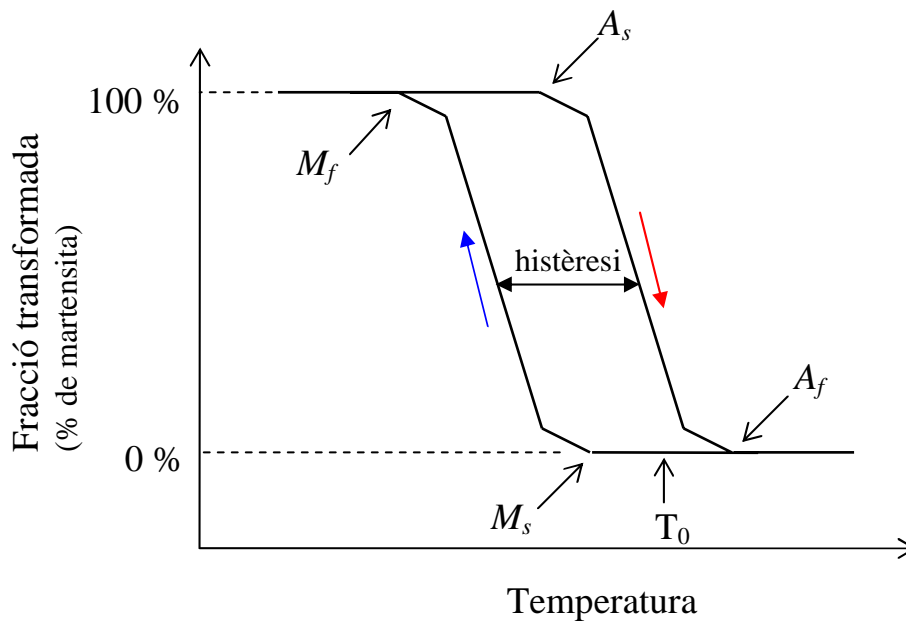


Fig. 1. 5 Representació esquemàtica de l'evolució de la fracció transformada en funció de la temperatura. Es defineixen, així mateix, les temperatures característiques de la transformació,  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  i  $A_f$ .

A mesura que la transformació progressa es continuen acumulant tensions i deformacions elàstiques i pèrdues per fricció en les interfases i en la creació de defectes. Això significa que ambdós termes no químics depenen de la fracció de material transformada. Per tant, una vegada formats els nuclis de martensita, per a que la transformació pugui progressar es necessari continuar subfredant per a poder vèncer els termes elàstic i superficial. D'acord amb aquesta consideració, la transformació començarà a una temperatura,  $M_s$  (*martensite start*), inferior a  $T_0$ , i finalitzarà a una

temperatura encara inferior,  $M_f$  (*martensite finish*). Així mateix, la transformació inversa tindrà lloc entre les temperatures  $A_s$  (*austenite start*,  $>M_f$ ), i  $A_f$  (*austenite finish*,  $>M_s$ ) (Fig. 1. 5).

La transformació inversa té lloc en escalfar per un moviment de retrocés de la interfases martensita-austenita, de manera que les variants de martensita desapareixen en l'ordre invers a l'ordre d'aparició. Es considera que en la transformació inversa no hi ha nucleació de la fase matriu en el si de la martensita.

La temperatura a la que les fases austenítica i martensítica es troben en equilibri termodinàmic,  $T_0$ , no es pot determinar experimentalment. L'aproximació més utilitzada per a la seva determinació és la proposada per Tong i Wayman [ref 9].

$$T_0 = \frac{M_s + A_f}{2} \quad (\text{eq. 1.4})$$

Com s'ha vist en l'equació 1.1, l'energia lliure de les fases matriu i martensítica és funció de la temperatura però també de l'esforç,  $\sigma$ . Es a dir, que aplicant un esforç es modifica l'estabilitat relativa d'ambdues fases. En el cas de la transformació martensítica, l'aplicació d'un esforç provoca una davallada de la corba d'energia lliure química respecte de la fase matriu. Dit en altres paraules, afavoreix l'estabilitat de la fase martensítica en detriment de l'austenítica. D'aquesta manera, en aplicar un esforç l'inici de la transformació martensítica tindrà lloc a temperatures més elevades. La variació de la tensió necessària per a induir la transformació,  $\sigma^{p \rightarrow m}$ , amb la temperatura ve donada per una equació del tipus Clausius-Clapeyron,

$$\frac{d\sigma^{p \rightarrow m}}{dT} = \frac{\rho \Delta H}{T_0 \varepsilon} \quad (\text{eq. 1.5})$$

On  $\rho$  és la densitat del material,  $\Delta H$  és el canvi d'entalpia de la transformació martensítica,  $T_0$  la temperatura d'equilibri termodinàmic a esforç zero i  $\varepsilon$  la deformació associada a la transformació. El terme  $d\sigma^{p \rightarrow m}/dT$  és característic de cada aliatge i es coneix com a constant de Clausius-Clapeyron [ref 4].



## 1.4 Fenòmens relacionats amb la transformació martensítica termoelàstica.

Els materials que presenten transformacions martensítiques termoelàstiques posseeixen, en determinades situacions, comportaments molt diferents als metalls convencionals. Tots aquests comportaments atípics estan relacionats amb grans deformacions reversibles [ref 1][ref 6].

### 1.4.1 Efecte memòria de forma

En refredar un aliatge a una temperatura per sota de  $M_f$ , aquest transforma a martensita generant un sistema autoacomodat de variants, amb una deformació macroscòpica inapreciable respecte de la fase austenítica. Si a aquesta temperatura s'aplica un esforç, s'afavoriran unes determinades variants (aquelles que el seu canvi de forma condueixin a una acomodació de l'esforç) i creixeran a expenses de les altres variants ja existents. La reorientació de les variants és possible gràcies a la relativament alta mobilitat de les macles. Aquesta reorientació de les variants causada per l'aplicació d'un esforç involucra una gran deformació. La reversibilitat de la transformació induïda per temperatura (mitjançant escalfament per sobre d' $A_f$ ) condueix a una total recuperació de la deformació, donant lloc a l'**efecte memòria de forma**. La Fig. 1. 6 mostra les tres etapes del procés de l'efecte memòria de forma.

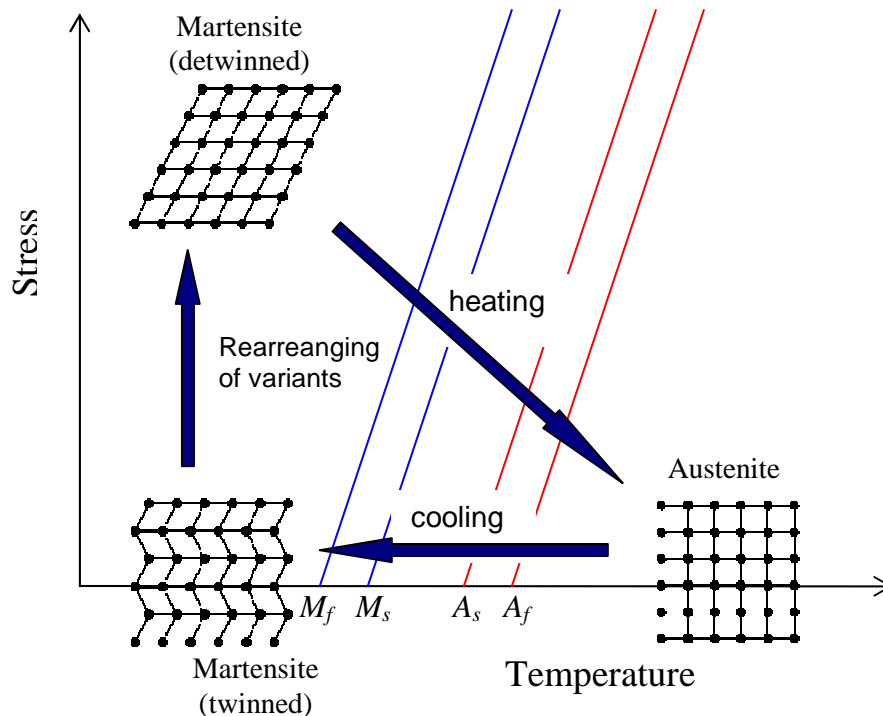
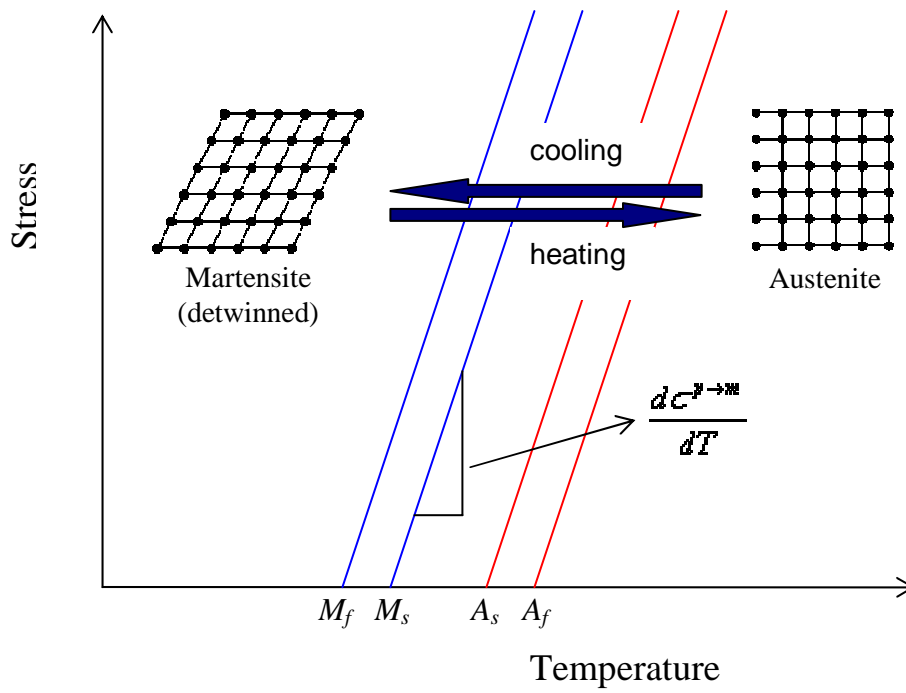
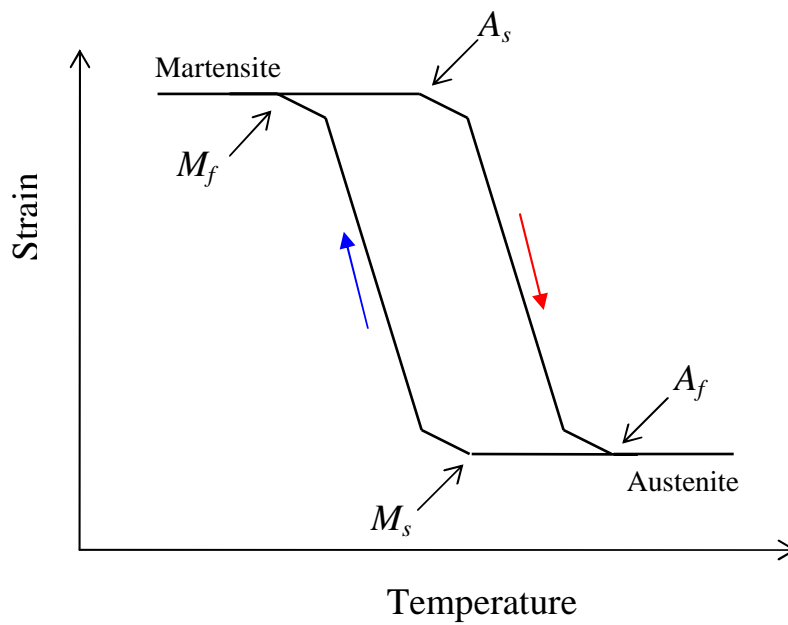


Fig. 1. 6 Representació esquemàtica de l'efecte memòria de forma en un diagrama esforç-temperatura.

Existeix una forma alternativa, més simplificada en nombre d'etapes, de l'efecte memòria de forma, que consisteix en un refredament i posterior escalfament de l'aliatge, ambdós sota un esforç constant [Fig. 1. 7 a]. D'aquesta manera durant el refredament, en transformar s'induiran directament les variants que acomoden la deformació, és a dir, s'induirà un sistema amb unes variants preferencials (si la tensió és suficientment elevada es generarà un sistema monovariant) que donarà lloc a una gran deformació macroscòpica [Fig. 1. 7 b]. Com s'havia comentat anteriorment, d'acord amb l'equació de Clausius-Clapeyron, en aplicar un esforç augmenta l'estabilitat relativa de la fase martensítica respecte de la matriu. Com a conseqüència, la transformació començarà a temperatures més elevades que en absència d'esforç. La constant de Clausius-Clapeyron,  $d\sigma^{p \rightarrow m}/dT$ , acostuma a tenir uns valors entre 2 i 3 MPa·K<sup>-1</sup> per als diferents aliatges estudiats en el present treball. Això significa que per cada 2-3 MPa d'esforç extern, la temperatura d'inici de la transformació es desviarà 1 K cap a temperatures més elevades.



(a)



(b)

Fig. 1. 7 Diagrames esforç-temperatura (a) i deformació-temperatura (b) corresponents a l'efecte memòria de forma sota càrrega constant.

### 1.4.2 Efecte doble memòria

Com s'ha vist anteriorment, en l'efecte memòria de forma, el sistema només 'recorda' la forma de la fase austenítica. Tanmateix, mitjançant un entrenament previ, és possible recordar la forma no només de la fase austenítica sinó també de la fase martensítica. El fenomen consisteix en que en refredar, quan la mostra transforma d'austenita a martensita, es forma un sistema de variants amb una orientació preferencial espontàniament. D'aquesta manera es genera una deformació macroscòpica. En escalfar, la mostra retransforma a austenita recuperant la forma inicial. Aquest procés es coneix com a **efecte doble memòria de forma** (TWSME: Two Way Shape Memory Effect)[Fig. 1. 8]. A diferència de l'efecte memòria de forma, en l'efecte doble memòria es generen grans deformacions durant la transformació directa austenita→martensita sense necessitat d'aplicar un esforç extern en cap moment.

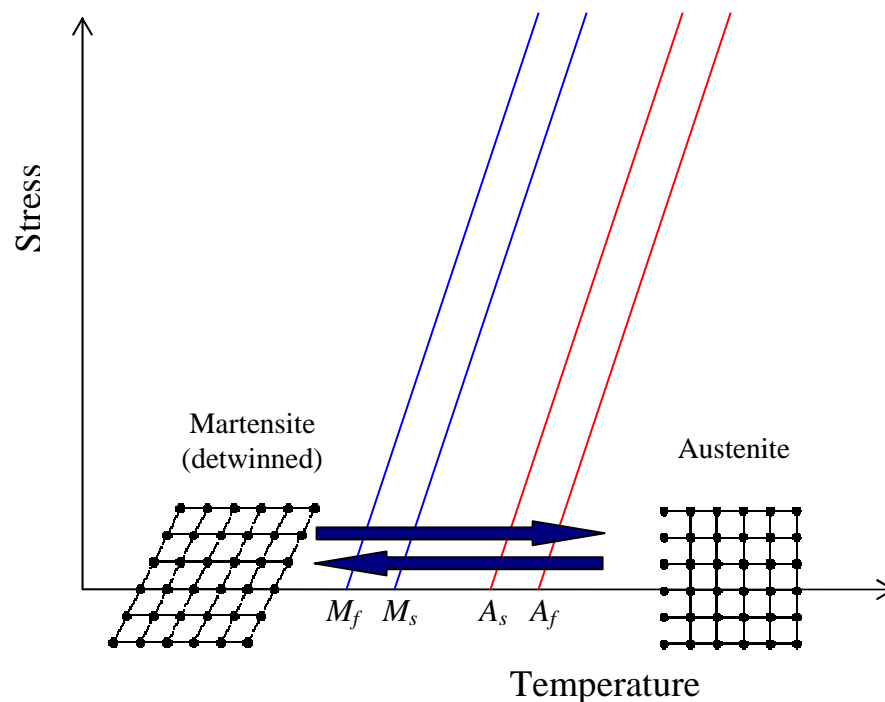


Fig. 1. 8. Representació esquemàtica de l'efecte doble memòria en un diagrama esforç-temperatura..

Per a que l'efecte doble memòria sigui possible, és a dir, per a que hi hagi una deformació espontània durant la transformació directa, és necessari educar

apropiadament l'aliatge. Existeixen nombrosos mètodes d'educació que condueixen a l'efecte doble memòria [ref 10]. Mitjançant l'entrenament es creen conjunts de dislocacions que afavoreixen la formació de determinades configuracions de variants (les configuracions induïdes en l'etapa d'entrenament) [ref 6]. A més, es crea un estat de tensions internes que afavoreixen la formació de l'esmentada configuració de variants [ref 11][ref 12]. El que sempre es pretén aconseguir en el procés d'educació és una distribució de variants de martensita reproduïble que és el que dóna lloc al TWSME.

Dels nombrosos processos d'entrenament que condueixen al TWSME, se'n poden distingir quatre grans mètodes. Els altres mètodes són combinacions dels anteriors [ref 10][ref 13].

L'entrenament de mostres mitjançant l'efecte memòria de forma simple consisteix en repetir cicles, de manera successiva, en els que es deforma el material en fase martensítica i es recupera la forma escalfant per sobre d' $A_f$ . Realitzant de manera repetida aquest procés introdueixen defectes en la matriu que activen la nucleació de les variants amb una orientació preferencial de manera espontània [ref 14].

Un altre mètode d'entrenament consisteix en realitzar cicles induïts per esforç, és a dir cicles superelàstics. En induir la transformació per aplicació d'esforç a una temperatura per sobre d' $A_f$ , la martensita que creix en detriment de l'austenita ho fa en una direcció preferencial, en les variants que millor acomoden l'esforç extern. Igual que en cas anterior, mitjançant la repetició d'aquest procés s'introdueixen defectes que afavoreixen la formació de les mateixes variants induïdes en l'entrenament [ref 15][ref 16].

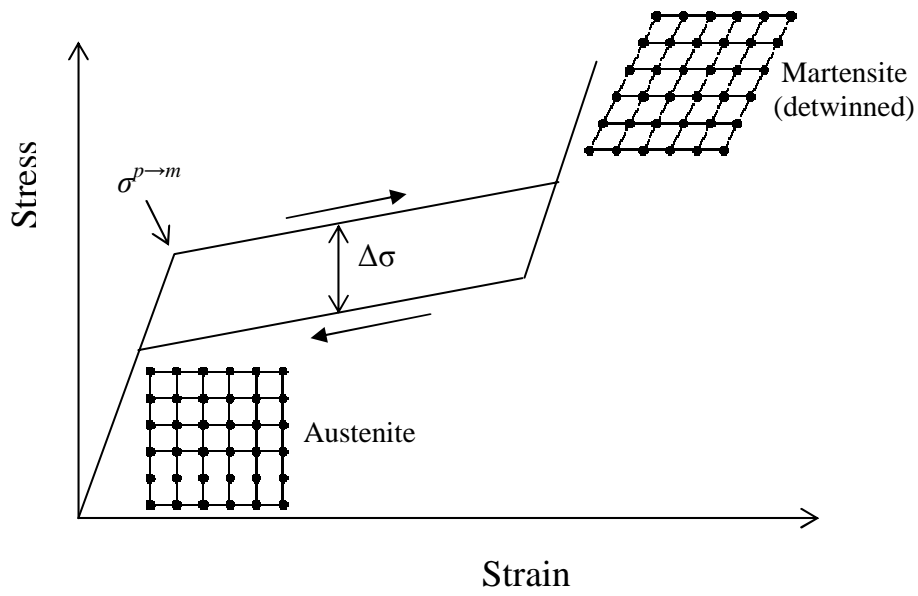
Hi ha un mètode en què es combinen els dos anteriors, que consisteix en realitzar cicles termomecànics. Refredant per sota d' $M_f$  sota una càrrega constant (un esforç que a la temperatura d'inici no indueix la transformació per esforç) s'indueix directament la formació d'unes variants amb una orientació preferencial. De la mateixa manera que en els casos anteriors, la generació i ordenament de defectes, principalment dislocacions, ajudaran a la nucleació de les mateixes variants de manera espontània, sense necessitat d'aplicar un esforç [ref 15][ref 17].

Aquests tres primers mètodes es realitzen a temperatures baixes, la qual cosa significa que no hi ha processos de difusió atòmica. El darrer mètode d'entrenament, es realitza en part a alta temperatura, per a forçar la difusió atòmica. Segons aquest mètode, partint d'austenita, s'aplica un esforç per a induir la formació de martensita només en una petita fracció de volum del material. Aquesta martensita posteriorment s'estabilitza mitjançant un envelliment a una temperatura elevada, però no prou elevada com per a que aquesta fracció de martensita retransformi. D'aquesta manera, en refredar el material en absència d'esforç, la fracció de martensita orientada i estabilitzada actua de guia, i provoca que la martensita creixi amb la mateixa direcció preferencial, generant així una gran deformació de manera espontània [ref 14][ref 18].

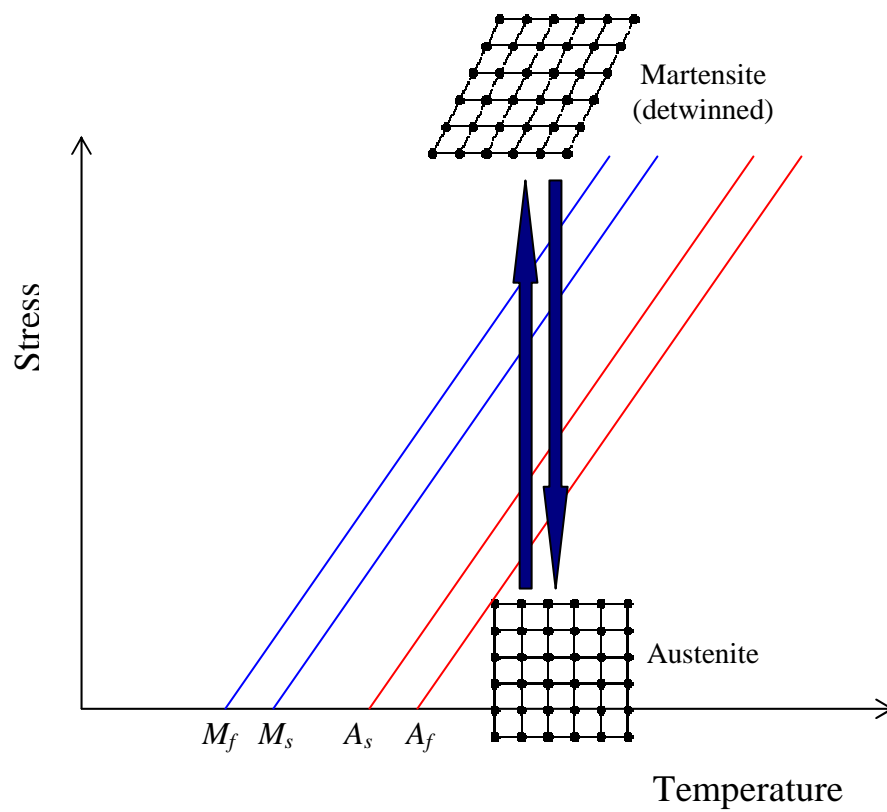
### 1.4.3 Pseudoelasticitat

El terme 'pseudoelàsticitat' abasta els mecanismes que impliquen la inducció de grans deformacions reversibles per aplicació d'un esforç, i que estan relacionats amb l'orientació preferencial de les variants de martensítica. Dos casos de comportament pseudoelàstic són la superelasticitat i l'efecte goma.

A temperatures per sobre d' $A_f$  també és possible induir la transformació martensítica, mitjançant l'aplicació d'un esforç extern (Fig. 1. 9 b). En aplicar l'esforç, en primera instància té lloc la deformació elàstica de l'austenita. En assolir un valor d'esforç crític,  $\sigma^{p \rightarrow m}$ , la fase martensítica esdevé més estable termodinàmicament que la fase austenítica tot i estar per sobre de la temperatura  $M_s$ , de manera que s'inicia la transformació martensítica. En iniciar-se la transformació s'indueixen les variants de martensita en una direcció preferencial (es formen les variants de martensita que millor acomoden l'esforç) amb la qual cosa s'obtenen grans deformacions, de fins al 18 % en monocristalls de Cu-Al-Ni [ref 1]. En descarregar, a un esforç inferior al de la transformació directa, té lloc el procés de transformació inversa (martensita  $\rightarrow$  austenita). Aquest fenomen es coneix com a **superelasticitat**, i anàlogament als cicles induïts per temperatura, presenten histèresi, però en aquest cas en l'esforç,  $\Delta\sigma$  (Fig. 1. 9 a).



(a)



(b)

Fig. 1. 9 Diagrames esforç-deformació (a) i esforç-temperatura (b) temperatura constant, corresponents al comportament superelàstic.

Sota certes condicions, en aplicar un esforç extern al material en fase martensítica en forma multivariant, es produeix una deformació deguda a la reorientació de les variants reversible. Es a dir, que en relaxar el material, aquest torna a la forma multivariant, recuperant així la deformació generada, ja que la forma reorientada no és estable si no hi ha esforç extern. Aquest efecte es coneix com a **efecte goma**, i mecànicament es molt similar al fenomen de la superelasticitat, però es produeix en estat martensític i no involucra canvis estructurals (Fig. 1. 10).

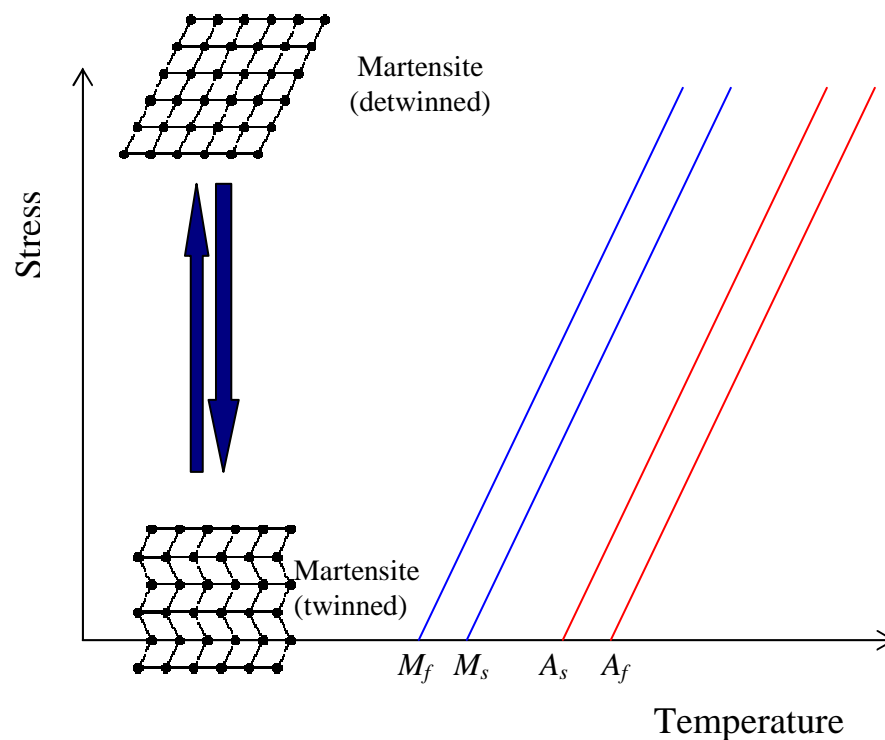


Fig. 1. 10 Representació esquemàtica de l'efecte goma en un diagrama esforç-temperatura

L'aparició de l'efecte goma implica que els dominis de martensita induïts són menys estables que la distribució de variants inicial. En alguns casos aquesta major estabilitat de la distribució inicial de variants front a una nova distribució es pot aconseguir mitjançant un envelliment durant un determinat temps. Però el mecanisme



que provoca que la distribució inicial sigui més estable que les noves distribucions, a partir d'un envelliment, no es coneix amb total certesa [ref 6][ref 19].

## 1.5 Estabilització de la martensita.

En certes ocasions, després d'algun tractament tèrmic o mecànic, es produeix un augment de les temperatures de la transformació inversa ( $A_s$  i  $A_f$ ), però sense modificar les temperatures de la transformació directa. Aquest fenomen es coneix com estabilització de la martensita, i normalment succeeix només en el primer cicle immediatament posterior al tractament. Si la transformació es induïda per esforç, el fenomen d'estabilització es manifesta com un desplaçament cap a esforços menors en la corba  $\sigma$ - $\epsilon$  corresponent a la retransformació [ref 13].

L'origen de l'estabilització de la martensita pot ser de naturalesa tèrmica o mecànica. L'estabilització tèrmica pot ser provocada per un envelliment de l'aliatge en fase martensítica, o bé, mitjançant un tremp a fase martensita des de fase austenítica [ref 20]. Dels mecanismes que expliquen aquest efecte n'existeixen dos amb una major acceptació. Un d'ells afirma que els efectes de l'envelliment produeixen canvis en l'estabilitat relativa de les dues fases (canvis en les diferències d'energia lliure) per una reorganització atòmica en la martensita. Segons l'altra hipòtesi, la producció d'anclatges (*pinning*) estàtics en les interfases en repòs (ja siguin interfases austenita-martensita o interfases entre variants martensita-martensita) que impedeixen l'avenç de les pròpies interfases, sense que existeixi cap canvi en l'estabilitat relativa de les fases.

En un principi, el fet que l'estabilització es produeixi únicament en el primers cicles indueix a pensar que el segon mecanisme és present en el cas d'estabilització per trempat. En canvi, s'han publicat diversos treballs en els que s'han observat efectes derivats de reordenaments atòmics en la martensita produïdes durant l'envelliment, així com ràpides recuperacions que tenen lloc en austenita immediatament després de la retransformació [ref 20].

Tanmateix, posteriorment es va proposar un altre mecanisme, que consisteix en una reordenació atòmica de curt abast (dins la subxarxa de l'aliatge desordenat) causada per l'envelliment de la martensita [ref 21], en comptes de l'explicació més tradicional que inclou un reordenament de llarg abast.

El fenomen d'estabilització també pot ser induït mecànicament. Existeixen diverses hipòtesis que expliquen el decrement d'esforç durant la retransformació en la descàrrega d'un cicle superelàstic, o bé, un augment de la temperatura de retransformació.

La primera hipòtesis consisteix en que els defectes produïts amb la deformació inhibeixen el moviment de les interfases martensita-austenita, mentre que la posterior desaparició de l'efecte és degut a l'aniquilació de les vacants i la formació d'una altra estructura de la martensita lliure de les dislocacions induïdes en la deformació [ref 22]. La segona hipòtesi afirma que l'estabilització es deu a la relaxació de l'energia elàstica acumulada a causa de la deformació en la martensita autoacomodada o de les dislocacions induïdes per deformació [ref 23]. Finalment, segons una altra hipòtesi, la estabilització mecànica es deu a un canvi en la configuració de variants de martensita causat per una deformació, la qual cosa produeix variacions en l'energia elàstica i en el terme irreversible [ref 24].

La quantitat de desplaçament en temperatura o esforç és el que habitualment es coneix com a grau d'estabilització. Aquest paràmetre depèn, en cada aliatge, del tipus de tractament previ aplicat. Així, si el procés que es realitza és un envelliment en martensita, la temperatura i el temps de tractament tèrmic són els paràmetres que afecten de manera important al grau d'estabilització. En augmentar la temperatura i el temps de l'envelliment augmenta el grau d'estabilització, fins a arribar al punt d'assolir-se una saturació de l'esmentat fenomen.

En principi, la majoria d'aplicacions per a aliatges amb memòria de forma requereixen unes temperatures de transformació estables, de manera que l'aparició d'aquest fenomen pot representar un inconvenient. Gran part dels treballs relacionats amb l'estabilització de la martensita s'han realitzat en aliatges base Cu i en Au-Cd, ja que aquest fenomen no s'observa en tots els aliatges amb memòria de forma.

## 1.6 Deformacions induïdes per camp magnètic.

Els fenòmens clàssics associats a la transformació martensítica són la resposta a una combinació d'estímuls de naturalesa mecànica i tèrmica. En els aliatges amb memòria de forma ferromagnètics, en determinades condicions, també existeix la possibilitat de hi hagi una resposta a un estímul de tipus magnètic. Aquesta resposta consisteix en una reorientació dels moments magnètics del cristall, que generarà un esforç mecànic que en certes condicions pot provocar grans deformacions [ref 25].

Els materials magnètics (ferromagnètics, ferrimagnètics i antiferromagnètics) es caracteritzen per tenir una magnetització espontània. En absència d'un camp magnètic extern, la magnetització té una direcció preferent respecte de l'estructura cristal·lina, que es coneix com a direcció de fàcil imantació. En una fase martensítica, en una estructura maclada –autoacomodada-, cadascuna de les variants correspon a una orientació cristal·logràfica diferent, de manera que cada variant té una direcció de magnetització també diferent. A cada variant el moment magnètic estarà orientat en la direcció de l'eix de fàcil imantació [ref 26].

La Fig. 1. 11 representa de manera esquemàtica el procés de reorientació de variants per aplicació d'un camp magnètic. En l'exemple es considera una martensita d'estructura cristal·lina tetragonal de base  $a \times a$  (normalment són aproximadament tetragonals amb secció  $a \times b$ , amb  $b \approx a$ ), i alçada  $c$ , amb  $c/a > 1$ , en la que l'eix  $a$  és el de fàcil imantació (en les fases martensítiques, normalment l'eix fàcil es correspon amb l'eix curt). En aplicar un camp magnètic, les variants amb moments magnètics no paral·lels al camp (variants A, Fig. 1. 11) experimenten un parell de forces que tendeix a alinear els moments magnètics amb el camp extern. Les variants amb l'eix fàcil ja orientat en la direcció del camp (variants B, Fig. 1. 11) no experimentaran cap canvi. Si l'energia necessària per a la rotació del moment magnètic a través de la seva direcció de fàcil imantació dins cada variant (energia d'anisotropia magnetocristal·lina) és major que l'energia per moure les macles, s'induirà l'alineació del moments magnètics amb el camp mitjançant una reorientació de la variant. En conseqüència, previ compliment de les condicions, s'induirà el procés d'orientació de les variants de manera que l'eix fàcil quedi en la direcció del camp extern. Així, el nombre de variants orientades en la

direcció del camp (variants B, Fig. 1. 11) creixerà a expenses de les altres variants (variants A, Fig. 1. 11). Si es donen aquestes condicions, la ‘rotació’ de la xarxa provocarà una deformació macroscòpica en el material, com a conseqüència de l’asimetria de l’estructura martensítica [ref 25][ref 26][ref 27].

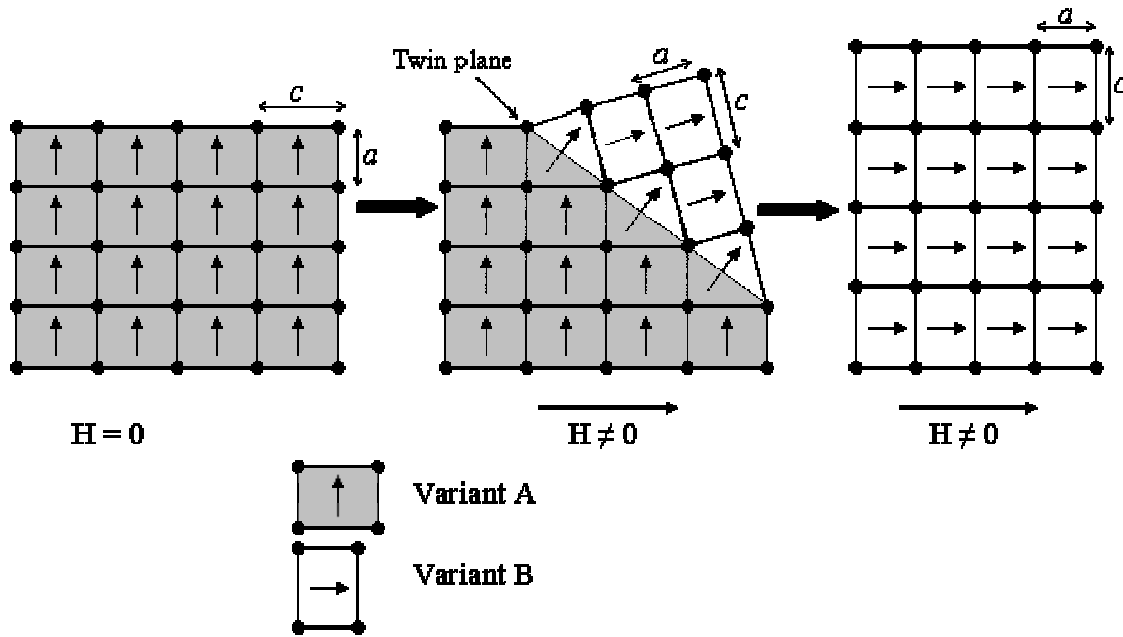


Fig. 1. 11 Representació esquemàtica del mecanisme de reorientació de variants de martensita per aplicació d'un camp magnètic.

La condició necessària per a que la reorientació de variants sigui possible és, com s'ha dit anteriorment, que l'energia disponible per a la rotació del moment magnètic cap a la direcció del camp extern (MAE: magnetocrystalline anisotropy energy) sigui major o igual a l'energia per moure les macles/reorientar les variants,  $\Delta E_{\text{req}}$ . És a dir,  $MAE \geq \Delta E_{\text{req}}$  [ref 28]. La MAE es relaciona amb les constants d'anisotropia magnetocrystal·lina mitjançant l'angle que formen l'eix de fàcil imantació amb el moment magnètic,  $\theta$  [ref 29].

$$MAE(\theta) = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots \quad (\text{eq. 1.6})$$

On  $K_1$  i  $K_2$  són les constants d'anisotropia magnetocristal·lina de segon i quart ordre, respectivament. Així doncs, l'energia d'anisotropia magnetocristal·lina serà màxima quan l'eix de fàcil imantació i el moment magnètic siguin perpendiculars, és a dir, quan  $\theta$  sigui igual a  $\pi/2$ . En molts casos, els experiments de reorientació de variants per camp magnètic en monocristalls es realitzen disposant l'eix de fàcil imantació perpendicular al camp extern, és a dir, formant un angle  $\theta$  de  $\pi/2$ . Per tant, en aquests casos es pot considerar que la MAE disponible serà màxima i igual a la constant d'anisotropia magnetocristal·lina,  $K_u$ . Cal indicar que normalment, el valor de  $K_u$ , s'acostuma a avaluar com a  $K_1 + K_2$ , negligint les contribucions de major ordre ( $K_3, K_4, K_5, \dots$ ) [ref 29].

D'altra banda, l'energia necessària per a la reorientació de les variants,  $\Delta E_{\text{req}}$ , es determina a partir de la corba esforç-deformació experimental, ja que depèn de diferents característiques relacionades amb l'estat de la mostra (per exemple, el conjunt de dislocacions generades durant l'entrenament són determinants en la mobilitat dels plans de macla). El valor de  $\Delta E_{\text{req}}$  correspon a l'àrea de sota de la corba  $\sigma$ - $\epsilon$ .

Una altra forma d'expressar la mateixa condició, és que l'esforç de cisalla generada per la rotació del moment magnètic,  $\tau_{\text{mag}}$ , ha de ser superior o igual a l'esforç de cisalla requerit per al procés de reorientació de variants,  $\tau_{\text{req}}$ . Dit d'una altra manera,  $\tau_{\text{mag}} \geq \tau_{\text{req}}$ . El valor de  $\tau_{\text{mag}}$  es calcula com s'indica a l'equació 1.7

$$\tau_{\text{mag}} = \frac{K_u}{s} \quad (\text{eq. 1.7})$$

On  $K_u$  és la constant d'anisotropia magnetocristal·lina, i  $s$  és la corresponent deformació a cisalla, i depèn de la tetragonalitat de la fase martensítica, és a dir, de la relació  $c/a$  [ref 30].

$$s = \frac{1 - \left(\frac{c}{a}\right)^2}{\left(\frac{c}{a}\right)} \quad (\text{eq. 1.8})$$

De l'equació 1.7, es desprèn que per a disposar d'una  $\tau_{\text{mag}}$  elevada interessa que la  $K_u$  sigui elevada i la relació  $c/a$  sigui baixa. Per contra, una relació  $c/a$  baixa comporta

una deformació associada a la transformació reduïda. Atès que l'objectiu serà poder induir grans deformacions, es convenient en tot cas que el material posseeixi una  $K_u$  elevada.

L'abast del procés de reorientació mecànica de variants depèn de l'esforç de cisalla produït per una càrrega externa, la geometria de la estructura del cristall i de la orientació dels plans de lliscament (plans de macla en el cas dels aliatges amb memòria de forma) actius respecte als esforços de cisalla [ref 31]. L'esforç resultant,  $\tau_{req}$ , és l'esforç de cisalla efectiu que actua sobre el pla de lliscament actiu i que condueix al procés de reorientació, i ve determinat per l'esforç extern aplicat i pel factor d'Schmid.

$$\tau_{req} = \sigma \cdot \cos \lambda \cdot \cos \varphi \quad (eq. 1.9)$$

On  $\sigma$  és l'esforç aplicat,  $\lambda$  és l'angle que forma la direcció de lliscament amb la direcció de l'esforç aplicat, i  $\varphi$  és l'angle entre el pla de lliscament i la direcció de l'esforç aplicat [ref 31] [ref 30]. L'esforç de cisalla resultant és màxim quan  $\lambda = \varphi = \pi/4$ , amb la qual cosa,

$$\tau_{req} = \frac{1}{2} \sigma \quad (eq. 1.10)$$

Després de revisar els requeriments, es pot concloure que per a poder induir el procés de reorientació de variants, els aliatges potencialment interessants són aquells que posseeixen una elevada constant d'anisotropia magnetocristal·lina,  $K_u$ , i un reduït esforç de reorientació. Aquest darrer fet, habitualment està vinculat a les martensites modulades, les quals presenten una major mobilitat dels plans de macla en comparació amb les martensites no modulades.

## 1.7 Aliatges amb memòria de forma convencionals.

Existeixen dos grans grups d'aliatges amb memòria de forma convencionals, els base Cu i els NiTi. Generalitzant, els aliatges Ni-Ti presenten millors propietats d'efecte

memòria i de resistència a la corrosió que els aliatges de base Cu. Per contra, els aliatges Ni-Ti tenen un cost considerablement més elevat a causa de les dificultats que presenten durant la fabricació. Els aliatges base Cu són interessants comercialment pel seu baix cost i per les raonablement bones propietats de memòria de forma. Però tenen algunes limitacions com la baixa estabilitat tèrmica, una resistència mecànica pobra i una elevada fragilitat. Segons alguns treballs la estabilitat tèrmica d'aquest aliatges pot ser millorada mitjançant l'addició de Mn [ref 32][ref 33] o per tractaments tèrmics [ref 34]. Aquests aliatges tenen al seu favor que posseeixen algunes propietats, com una bona conductivitat elèctrica i tèrmica i una elevada ductilitat, que poden ser requerides per a determinades aplicacions.

### 1.7.1 Aliatges base Cu

Dins el grup dels aliatges base Cu existeixen dos grans subgrups, el corresponent al sistema Cu-Zn-Al i al sistema Cu-Al-Ni. Els aliatges Cu-Zn-Al presenten unes temperatures de transformació martensítica entre -100 i +100 °C, mentre que els aliatges Cu-Al-Ni transformen fins a 200 °C. Aquests aliatges pateixen el fenomen d'estabilització de la martensita i finalment acaben perdent les propietats termoelàstiques [ref 32][ref 33]. Entre els aliatges amb memòria de forma base Cu, els Cu-Al-Ni són els que posseeixen una millor estabilitat tèrmica i ofereixen la possibilitat de treballar a temperatures més elevades, però no són estables al ciclatge sota càrrega [ref 5]. D'altra banda, les aplicacions pràctiques dels aliatges Cu-Al-Ni policristal·lins es limiten a aquelles que requereixen petits canvis de forma degut a que són molt susceptibles a fallar per fractura fràgil intergranular [ref 35]. El sistema Cu-Zn-Al no pateix aquesta fragilitat, per això és força utilitzat en aplicacions que requereixen un baix cost. Una diferència remarcable entre aquests dos sistemes és el seu grau d'histèresi. Els aliatges Cu-Al-Ni presenten una histèresi d'uns 30 °C, mentre que en els aliatges Cu-Zn-Al la histèresi és molt menor, d'uns 10 °C [ref 5].

La transformació martensítica en els aliatges base Cu ocorre des d'una fase  $\beta$  b.c.c. ordenada (ordenament B2 a primers veïns, o bé ordenament L2<sub>1</sub> a segons veïns), però no des de la fase  $\beta$  desordenada A2. Les fases martensítiques habituals són

estructures amb un grau d'apilament de període llarg, com la 3R, 9R i 2H, que corresponen a les martensites  $\alpha'$ ,  $\beta'$  i  $\gamma'$ , respectivament. En general, la transformació austenita  $\rightarrow$  martensita és una transformació de  $\beta \rightarrow \beta'$ , o bé  $\beta \rightarrow \gamma'$ . Les deformacions pseudoelàstiques associades a aquestes transformacions són habitualment entre el 4 i el 6 %. Però en alguns aliatges base Cu, pot tenir lloc una seqüència de transformacions intermartensítiques ( $\beta' \rightarrow \beta'' \rightarrow \alpha'$ , o bé,  $\gamma' \rightarrow \beta' \rightarrow \alpha'$ ) induïdes per esforç. D'aquesta manera, en diferents etapes, es poden assolir deformacions reversibles de fins al 17 % [ref 6].

En conjunt, els aliatges Cu-Al-Ni presenten millors propietats de memòria de forma que els aliatges Cu-Zn-Al, però l'elevada fragilitat –sobretot dels policristalls– i la precipitació de fases no susceptibles de transformar a martensita restringeixen l'aplicabilitat dels aliatges Cu-Al-Ni.

### 1.7.2 Aliatges Ni-Ti

Per les seves propietats, els aliatges NiTi són els més utilitzats comercialment. De fet, en els darrers temps, en el 90 % de les noves aplicacions s'utilitzen aliatges NiTi, NiTi-Cu i NiTi-Nb [ref 5]. Aquesta família d'aliatges és caracteritzada per tenir unes bones propietats de memòria de forma, una resistència mecànica excel·lent, una gran estabilitat de la transformació martensítica, un elevat grau de biocompatibilitat i una elevada resistència a la corrosió.

L'aliatge Ni-Ti quasi equiatòmic provinent d'un 'annealing' transforma des de una fase austenítica B2 a una fase martensítica monoclínic B19', en un domini de temperatures entre -50 i 110°C [ref 5]. La deformació associada a aquesta transformació és d'aproximadament un 8 % en la direcció  $[110]_{B2}$ . En determinades condicions de ciclatge tèrmic o termomecànic, el mateix aliatge transforma des de la fase B2 a una fase martensítica R (amb una deformació associada d'aproximadament un 1 %) i d'aquesta a la fase B19'. D'aquesta manera la deformació total de la transformació  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$  és al voltant d'un 9 %, també en la direcció  $[110]_{B2}$ . La màxima deformació associada a la



transformació B2→B19' té lloc en la direcció [233]<sub>B2</sub>, amb un valor d'un 10.7 % [ref 1]. La histeresi en aquest aliatge és habitualment d'uns 30 °C.

Uns dels aliatges ternaris més importants és el Ni-Ti-Cu. L'addició de Cu permet millorar les propietats pseudoelàstiques i de memòria de forma. Un dels efectes de l'addició de Cu és que redueix la histèresi sense modificar significativament la temperatura  $M_s$ . Per contra, addicions de més del 10 % de Cu poden generar una gran fragilitat en l'aliatge [ref 36].

El domini d'estabilitat de la fase NiTi en el diagrama abasta una regió força estreta, ja que es formen altres fases no susceptibles de transformar a martensita, com Ti<sub>2</sub>Ni o TiNi<sub>3</sub> [ref 1]. Per això el marge per a modificar les TTM's, mitjançant variacions de composició al voltant de l'estequiomètric, és petit. D'aquesta manera, per a poder conformar aliatges amb unes temperatures de transformació més elevades és necessari afegir un tercer element, habitualment Pd, Hf o Zr [ref 36]. D'altra banda, si es vol utilitzar per a aplicacions criogèniques, l'aliatge NiTi esdevé molt fràgil a baixes temperatures, amb la qual cosa s'acostuma a afegir Fe per a pal·liar aquest efecte [ref 5].

Per a determinades aplicacions es requereix una elevada histèresi, com són alguns sistemes d'acoblements –brides-. En aquest cas l'addició de Nb genera una dispersió de partícules que provoca un augment de la histèresi fins a 150 °C [ref 36].

## 1.8 Aliatges ferromagnètics amb memòria de forma.

Els aliatges ferromagnètics amb memòria de forma constitueixen el tercer gran grup en el camp dels aliatges amb memòria de forma. Els aliatges amb memòria de forma convencionals són els materials utilitzats en actuadors que majors deformacions poden assolir. La baixa freqüència de treball dels aliatges amb memòria de forma convencionals (de l'ordre dels Hz) suposa un inconvenient a l'hora d'utilitzar aquests materials com a actuadors, degut a la lentitud dels processos d'escalfament i, sobretot, de refredament. Els materials magnetostrictius convencionals permeten freqüències de

treball més altes (de l'ordre de  $10^2$  Hz), però, per contra, les deformacions que s'assoleixen són notablement inferiors, de l'ordre del 0.2% [ref 37][ref 38].

El descobriment de grans deformacions induïdes per un camp magnètic extern en aliatges  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  tipus Heusler associades a la reorientació de variants induïda per camp magnètic (MIR: *magnetically induced reorientation*) a temperatures al voltant d'ambient, va generar un gran interès en els aliatges amb memòria de forma ferromagnètics [ref 3]. La possibilitat d'induir grans deformacions, de fins al 10 % [ref 40], en monocristalls de Ni-Mn-Ga amb una bona reproductibilitat a elevades freqüències (de l'ordre de  $10^2$ - $10^3$  Hz) permetria utilitzar aquest aliatge en actuadors magnètics d'alta freqüència. A més, aquests materials presenten altres avantatges, com la possibilitat de treballar a temperatures elevades amb una bona reproductibilitat, o bé un efecte magnetocalòric elevat. [ref 39]

En un principi la deformació de materials per aplicació d'un camp magnètic tenia lloc mitjançant el procés de reorientació de variants, és a dir, en fase martensita. Però posteriorment, es va aconseguir obtenir les condicions necessàries per a induir deformacions reversibles del 6 % -cicles superelàstics- per acció d'un camp magnètic també en un aliatge Ni-Mn-Ga [ref 41].

En els darrers anys s'ha desenvolupat un nou concepte relacionat amb l'inducció de grans deformacions per acció d'un camp magnètic. Els sistemes Ni-Mn-In i Ni-Mn-Sn es caracteritzen per presentar una magnetització pràcticament nul·la en fase martensítica i una elevada magnetització de la fase matriu (la martensita és no magnètica i l'austenita és, en aquests aliatges, ferromagnètica). En aquestes condicions en aplicar un camp magnètic a una temperatura inferior a  $A_s$  (o entre  $A_s$  i  $A_f$ ), en fase martensítica, es produeix una transició metamagnètica en la que s'indueix la formació de la fase magnètica, en aquest cas de l'austenita. Partint d'una martensita autoacomodada, en aplicar un esforç, es reorientarà generant una gran deformació. A continuació, en aplicar un camp magnètic a la mostra reorientada, aquesta transformarà a austenita recordant la forma inicial. Aquest fenomen es coneix com efecte memòria de forma metamagnètic, mentre que els sistemes que presenten aquestes propietats es coneixen com a aliatges metamagnètics amb memòria de forma [ref 42][ref 43][ref 44]. Aquest seria un cas d'autèntic efecte memòria de forma magnètic (MSME) que, a diferència del

MIR, involucra una transformació de fase entre la martensita i l'austenita. Tant el procés de MIR com el MSME, són casos de deformació induïda per camp magnètic (MFIS: *magnetic field-induced strain*).

L'aliatge Ni-Mn-Ga és, de llarg, el que posseeix la millor combinació de propietats pel que fa a l'obtenció de grans MIR. Però aquest aliatge té una desavantatge molt important, que és la seva elevada fragilitat. Per això, s'està investigant tot un ventall de sistemes ferromagnètics amb memòria de forma alternatius, com per exemple Co-Ni-Al, Fe-Pd, Fe-Pt o Ni-Fe-Ga. Alguns d'aquests sistemes són intrínsecament més dúctils, i en altres es pot millorar la seva ductilitat introduint precipitats d'una segona fase [ref 59]. Fins ara, però, en cap d'aquests sistemes s'ha assolit el grau de deformació aconseguit en Ni-Mn-Ga. A continuació es revisen algunes de les característiques d'aquests sistemes ferromagnètics.

### 1.8.1 Aliatges Ni-Mn-Ga

El sistema Ni-Mn-Ga és el referent dins el camp dels aliatges amb memòria de forma ferromagnètics. Però com s'ha comentat anteriorment, la possibilitat d'obtenir grans deformacions en un procés de MIR depen del tipus de martensita. En un treball realitzat per Okamoto *et al.* es comparen diferents paràmetres que intervenen en el MIR per a les diferents fases de martensita del sistema Ni-Mn-Ga utilitzant dos aliatges de composició propera a l'estequiomètrica [ref 45]. A continuació es detallen alguns dels resultats que es recullen en l'esmentat treball.

La fase matriu de l'aliatge  $\text{Ni}_{2.02}\text{Mn}_{1.09}\text{Ga}_{0.89}$  presenta un ordenament a segons veïns  $L2_1$ . En transformar tèrmicament, a 309 K, es forma una fase modulada 14M (amb tetragonalitat  $c/a=0.92$ ). Si es continua refredant, a uns 202 K es produeix una transformació intermartensítica  $14M \rightarrow 10M$  ( $c/a=0.94$ ). Amb una petita variació de la composició respecte de l'estequiomètrica,  $\text{Ni}_{2.14}\text{Mn}_{0.92}\text{Ga}_{0.94}$ , s'aconsegueix que la transformació tèrmica doni lloc a la formació de la martensita no modulada 2M ( $c/a=1.20$ ) a una temperatura de 352 K [ref 45].

Pel que fa a propietats magnètiques, en les martensites modulades 10M i 14M l'eix de fàcil imantació és l'eix  $c$ , mentre en la martensita no modulada el pla fàcil és el perpendicular a l'eix  $c$  [ref 45]. Un dels paràmetres determinants en la quantitat d'esforç magnètic que es capaç d'exercir el camp magnètic sobre el material és la constant d'anisotropia magnetocristal·lina,  $K_u$ . Els valors d'aquesta constant per a l'aliatge Ni-Mn-Ga són de  $3.0 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$  per la martensita 10M a 200 K,  $1.8 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$  per la martensita 14M a 300 K i  $2.8 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$  per la martensita 2M a 300 K [ref 45].

En el procés de reorientació en martensita existeixen característiques que diferencien clarament aquestes tres fases. La diferència més significativa és que l'esforç de reorientació sota compressió de les martensites modulades és de 1.5-2 MPa –amb esforç aproximadament constant en tot el domini de deformació. Mentre que en la martensita no modulada  $L1_0$  l'esforç de reorientació, lluny de ser constant, inicialment és d'uns 10 MPa i d'uns 20 MPa en el final del procés. En regim superelàstic, les deformacions màximes teòriques induïdes per esforç en les diferents martensites són similars a les del sistema Ni-Fe-Ga -que veurem més endavant-, amb aproximadament un 4 % per la 10M, un 6 % per la 14M i un 14 % per la no modulada  $L1_0$ , sota esforç de tensió en la direcció [100] (calculat a partir dels paràmetres de xarxa donats en [ref 46]).

Analitzant en conjunt tot aquest recull de dades de naturalesa magnètica i mecànica, es conclou que en les martensites modulades 10M i 14M l'esforç de cisalla magnètic,  $\tau_{\text{mag}}$ , és superior a l'esforç de cisalla mecànic de reorientació,  $\tau_{\text{req}}$ . En la martensita 10M, a 200K, la  $\tau_{\text{req}}$  és de 0.5 MPa i la  $\tau_{\text{mag}}$  de  $\sim 3$  MPa, mentre que en la 14 M  $\tau_{\text{req}}$  és 0.8 MPa i la  $\tau_{\text{mag}}$  d' 1 MPa. Això significa que es donen les condicions necessàries per a que tingui lloc el procés de reorientació per acció d'un camp magnètic (MIR) en aquests dos tipus de martensita modulada. En la martensita no modulada  $L1_0$  succeeix el contrari. L'esforç necessari per a reorientar les variants és excessivament alt ( $\tau_{\text{req}} \approx 10$  MPa) per a poder-se realitzar per acció d'un camp magnètic ( $\tau_{\text{mag}} \approx 0.8$  MPa) [ref 45].

### 1.8.2 Aliatges base Co

Els aliatges base Co es varen començar a estudiar en qualitat d'aliatges amb memòria de forma convencionals, però des del descobriment de les grans deformacions associades a la reorientació induïda per camp magnètic varen ser reconsiderats com a potencials aliatges amb memòria de forma ferromagnètics. Els sistemes base Co més estudiats són els Co-Ni-Al i Co-Ni-Ga [ref 47]. La fase matriu d'ambdós sistemes presenta un ordenament B2 a primers veïns, que, en transformar a martensita, dóna lloc a una fase no modulada  $L1_0$ . Aquest tipus de martensita requereix un elevat esforç per a la reorientació de variants en comparació amb les fases modulades 10M i 14M. Per això, malgrat que aquests aliatges tenen una constant d'anisotropia magnetocristal·lina molt elevada, de  $2.0 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$  a 300 K -del mateix ordre que el sistema Ni-Mn-Ga- les deformacions induïdes per camp magnètic són de l'ordre de 0.01 % i 0.06 % per al Co-Ni-Ga en cintes texturades i per al Co-Ni-Al en monocristalls, respectivament. Aquests valors, dos ordres de magnitud inferior als obtinguts en Ni-Mn-Ga, són excessivament baixos per a aplicacions pràctiques.

Com a aliatges amb memòria de forma convencionals, els aliatges base Co presenten unes propietats de resistència mecànica molt millors que el sistema Ni-Mn-Ga, i a més poden ser millorades si es provoca la precipitació de la fase  $\gamma$ . Per contra les deformacions que s'obtenen en induir la transformació per esforç són un 30% menors que en el sistema Ni-Mn-Ga. La deformació màxima en l'aliatge  $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{31}\text{Al}_{29}$  sota compressió és d'aproximadament un 4 %, en la direcció [100] [ref 48].

### 1.8.3 Aliatges base Fe

Els aliatges base Fe són una opció interessant com a aliatges de memòria de forma magnètics. El tret diferencial d'aquests aliatges amb els altres sistemes ferromagnètics és que transformen a temperatures notablement més baixes. Els dos sistemes base Fe més estudiats són el Fe-Pd amb composicions al voltant de  $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$  i el  $\text{Fe}_3\text{Pt}$ . La fase matriu dels dos aliatges presenta una estructura cúbica (FCC) i en transformar dóna lloc a una estructura martensítica tetragonal (FCT). Ambdós sistemes

tenen unes temperatures de transformació martensítica baixes (230 K and 85 K, respectivament) i unes temperatures de Curie molt elevades en comparació amb el sistema Ni-Mn-Ga ( $T_c^{\text{Fe-Pd}} \sim 600$  K, front a  $T_c^{\text{Ni-Mn-Ga}} \sim 370$  K) [ref 49]. Les constants d'anisotropia magnetocristal·lina són força elevades (entre  $1.8$  i  $3.5 \cdot 10^5$  J·m<sup>3</sup>, en funció de la composició i temperatura) [ref 50], gràcies, en part, a les seves elevades temperatures de Curie. En conseqüència la MAE disponible serà elevada. Aquest factor juntament amb el fet que l'esforç de reorientació de la martensita és baix ( $\sigma_{\text{reor}} \sim 0.5$ - $2.5$  MPa [ref 51]) permet aconseguir deformacions de fins a 3.5%, que suposa un 100 % de la deformació possible, en el Fe-Pd, en un domini de temperatures de fins al 230 K [ref 50]. Mentre que per al sistema Fe-Pt s'han aconseguit deformacions de fins a 2.3 % a 4.2 K [ref 52].

Malgrat que els aliatges base Fe posseeixen unes propietats magnètiques i mecàniques òptimes per a la inducció de deformacions per camp magnètic, les baixes temperatures de transformació limiten l'aplicabilitat d'aquests aliatges a finalitats criogèniques. Un altre factor en contra d'aquests aliatges és el seu elevat cost.

#### 1.8.4 Aliatges Ni-Fe-Ga

El sistema Ni-Fe-Ga presenta força analogies amb el sistema Ni-Mn-Ga, envers a les fases que es formen tant en austenita ( $L2_1$  i B2) com en martensita (10M, 14M i  $L1_0$ ) [ref 53]. L'aliatge més estudiat d'aquest sistema no és l'estequiomètric sinó el de composició  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  ja que transforma al voltant de temperatura ambient i a més  $T_C > M_s$ . La fase matriu presenta una transició ordre-desordre, al voltant de 950 K, en la qual en escalfar, la fase  $L2_1$  (ordenament a segons veïns) transforma a B2 (ordenament a primers veïns) [ref 54]. A partir d'ambdues fases austenítiques les fases de martensita induïdes tèrmicament són les modulades 10M i 14M, en funció de la composició [ref 56]. Les fases de martensita induïdes mecànicament a esforços baixos són també les modulades, 10M i 14M, i a esforços elevats s'indueix la martensita no modulada  $L1_0$ . De manera esquemàtica, la seqüència de la transformació induïda per esforç és  $L2_1(\text{B2}) \rightarrow 10\text{M} \rightarrow 14\text{M} \rightarrow L1_0$  [ref 55]. D'altra banda el sistema Ni-Fe-Ga presenta

l'avantatge de tenir una major ductilitat -respecte del sistema Ni-Mn-Ga-, causada per la precipitació de fase  $\gamma$ .

El sistema Ni-Fe-Ga ofereix la possibilitat d'induir grans deformacions reversibles en règim superelàstic. En monocristalls, el grau de deformació depèn en gran mesura de l'orientació del cristall. Les màximes deformacions, en l'esmentat sistema s'obtenen aplicant l'esforç en la direcció  $\langle 100 \rangle$ . En l'aliatge  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ , en induir per esforç la transformació  $L2_1 \rightarrow 10M$  en aquesta direcció, la deformació associada a la transformació és d'un 4.2 %, mentre que en induir la formació de la martensita 14M, la deformació és del 6.2 %. La deformació associada a la martensita no modulada  $L1_0$  depèn de si l'esforç s'aplica en mode tensió o en mode compressió. En induir la fase  $L1_0$  sota compressió, l'eix  $c$  (eix llarg) s'orienta en les direccions perpendiculars a l'esforç, generant un sistema bivariant que dona lloc a una deformació d'un 6.6%. En induir la transformació sota esforç de tensió l'eix  $c$  s'orienta en la mateixa direcció de la tensió. D'aquesta manera és possible assolir deformacions del 13.6 % [ref 55].

Però de cara a obtenir deformacions induïdes per camp magnètic, el sistema Ni-Fe-Ga parteix en desavantatge front al sistema Ni-Mn-Ga. La raó és que existeix una gran diferència entre les constants d'anisotropia magnetocristal·lina,  $K_u$ , d'ambdós aliatges. No s'ha trobat bibliografia que indiqui el valor de la  $K_u$  d'algun aliatge del sistema Ni-Fe-Ga a temperatura ambient, però en qualsevol cas, és molt inferior a  $0.5 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$  [ref 30], molt per sota del llindar mínim de  $K_u$  per a poder induir deformacions de magnitud raonable, que seria de l'ordre d'  $1 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$ . Caldria refredar fins a 100 K per a assolir una  $K_u$  d'  $1.2 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$  [ref 57].

## 1.9 Descripció de les estructures cristal·lines del sistema Ni-Fe-Ga

A nivell estructural existeixen molt pocs treballs realitzats sobre el sistema Ni-Fe-Ga, en comparació amb l'elevat nombre de treballs centrats en l'estudi de les diferents estructures del sistema Ni-Mn-Ga. Considerant que existeixen analogies estructurals importants entre ambdós sistemes, bona part de la informació estructural del sistema Ni-Fe-Ga, s'obté a partir dels estudis realitzats sobre el sistema Ni-Mn-Ga.

Noti's que els paràmetres de xarxa que s'indiquen en els apartats vinents corresponen a l'aliatge  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ .

### 1.9.1 Fase $L2_1$

Com s'ha vist anteriorment existeixen dues fases possibles d'alta temperatura, és a dir, de l'austenita. La fase  $L2_1$  presenta una estructura tipus *Heusler*. Els aliatges tipus *Heusler* són compostos intermetàlics ternaris de composició estequiomètrica  $X_2YZ$ , de grup espacial  $Fm\bar{3}m$ , amb ordre configuracional a segons veïns i de natura ferromagnètica. En referència als elements que formen habitualment aquest tipus d'aliatges, l'element X acostuma a ser un metall de transició (normalment Cu, Ni, Co o Pd, entre d'altres). En el cas del sistema Ni-Fe-Ga és el Ni el que ocupa aquesta posició. La posició Y normalment és ocupada per Mn, però en l'aliatge estudiat en el present treball és substituït per Fe. L'element Z acostuma a ser un semimetall del grup IIIA, IVA o VA de la taula periòdica (Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, ...) [ref 58]. El paràmetre de xarxa d'aquesta estructura cúbica és  $a_o(L2_1) = 0.576 \text{ nm}$  [ref 55] (Fig. 1. 12).

### 1.9.2 Fase B2

En escalfar un aliatge tipus *Heusler* a temperatures molt elevades (al voltant 950 K, en el cas del sistema Ni-Fe-Ga) l'estructura es desordena i passa a tenir una estructura B2 (grup espacial  $Pm\bar{3}m$ ), en la que les posicions Y i Z de l'antiga estructura  $L2_1$ , passen a ser ocupades arbitràriament per àtoms de Fe o Ga, mentre que el Ni es manté en el centre del cub. La fase B2, presenta, aleshores, un ordenament a primers veïns. Aquesta estructura derivada de la fase  $L2_1$  també és cúbica, amb el paràmetre de xarxa, que és la meitat de  $L2_1$  ( $a_o(B2) = 0.288 \text{ nm}$ ) [ref 55] (Fig. 1. 12).



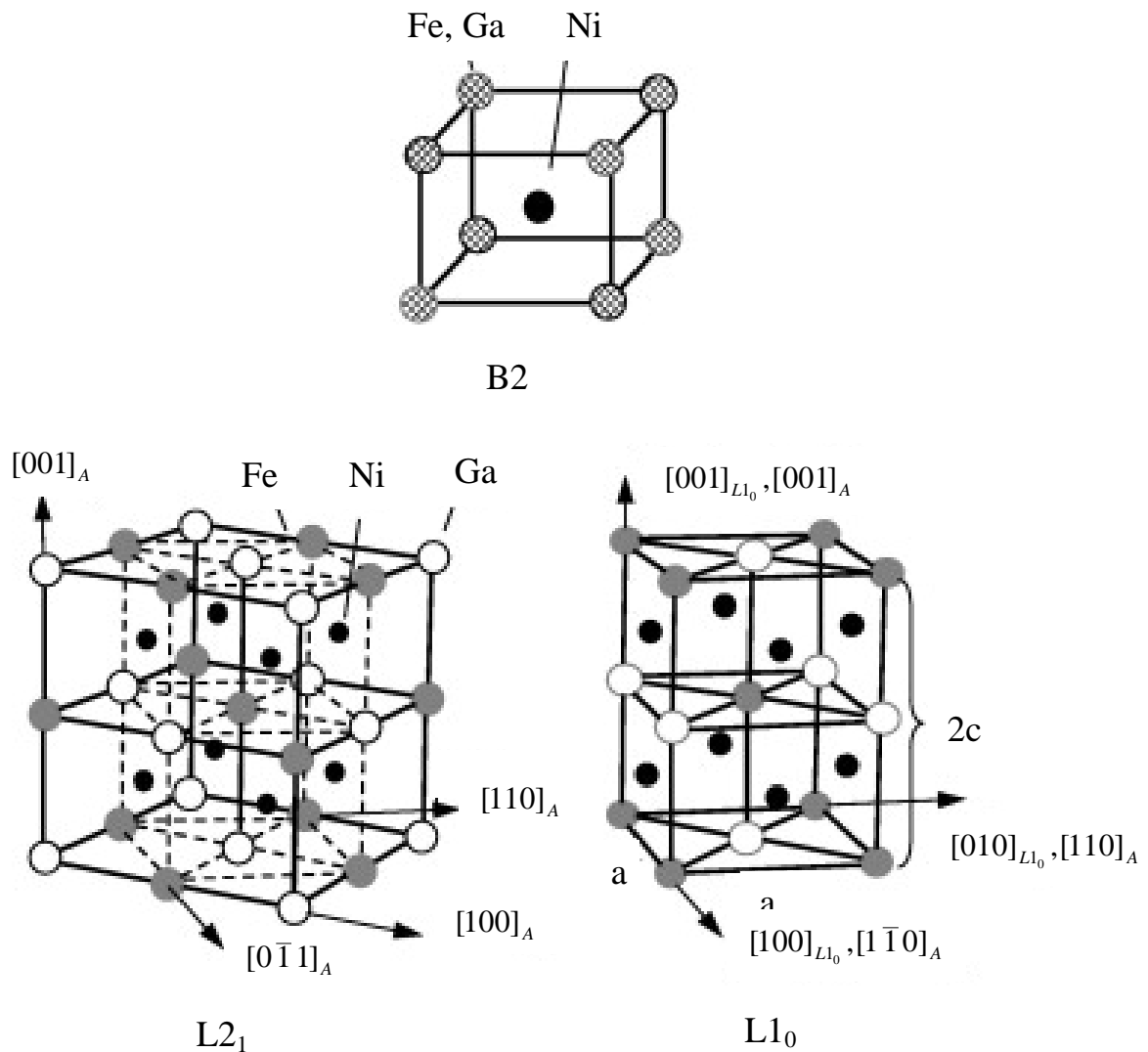


Fig. 1. 12 Estructures cristal·lines de les fases austenítiques L2<sub>1</sub> i B2, i la fase martensítica L1<sub>0</sub> derivada de la fase L2<sub>1</sub>.

### 1.9.3 Martensita 10M (5-layered)

Partint de la cel·la de la fase matriu, quan aquesta transforma a martensita 10M experimenta un escurçament d'un eix (eix *c*) i un eixamplament en dos eixos (eixos *a*).

Segons alguns autors, entre els dos eixos  $a$  hi ha una diferència d'algunes mil·lèsimes de nanòmetre, per la qual cosa es podria considerar ortoròmbica, però en general es considera tetragonal. A més de la variació de les distàncies interatòmiques, també hi ha una petita alteració de l'angle  $\beta$ . La martensita 10M presenta, estrictament parlant, una estructura monoclínic amb  $c/a < 1$  respecte dels eixos de l'austenita (Fig. 1. 14 *a*). Els seus paràmetres de xarxa en els eixos monoclínic són  $a = 0.424$  nm,  $b = 0.269$  nm,  $c = 2.088$  nm, amb una distorsió monoclínic de  $\beta = 91.49^\circ$  [ref 55]. Com es mostra a la Fig. 1. 13, la superxarxa d'aquesta fase té una modulació de cinc cel·les, amb una seqüència d'apilament de  $(3\bar{2})_2$ , segons la notació de Zhdanov.

#### 1.9.4 Martensita 14M (7-layered)

La transformació d'austenita a martensita 14M consisteix en una distorsió de la cel·la que causa un allargament de dos eixos en diferent grau (generant els eixos  $a$  i  $b$ , on  $a \neq b$ ) i un escurçament de l'altre eix (generant l'eix  $c$ ). Així doncs, la distorsió que dona lloc a aquesta fase també resulta en una relació  $c/a < 1$ . En la martensita 14M la distorsió monoclínic de l'angle  $\beta$  és major que en la martensita 10M (Fig. 1. 14 *b*). Els paràmetres de xarxa de la martensita 14M en els eixos monoclínic són  $a = 0.424$  nm,  $b = 0.269$  nm i  $c = 2.927$  amb una distorsió monoclínic de  $\beta = 93.18^\circ$  [ref 55]. La superxarxa d'aquesta fase té una modulació de set cel·les, amb una seqüència d'apilament de  $(5\bar{2})_2$  (Fig. 1. 13).

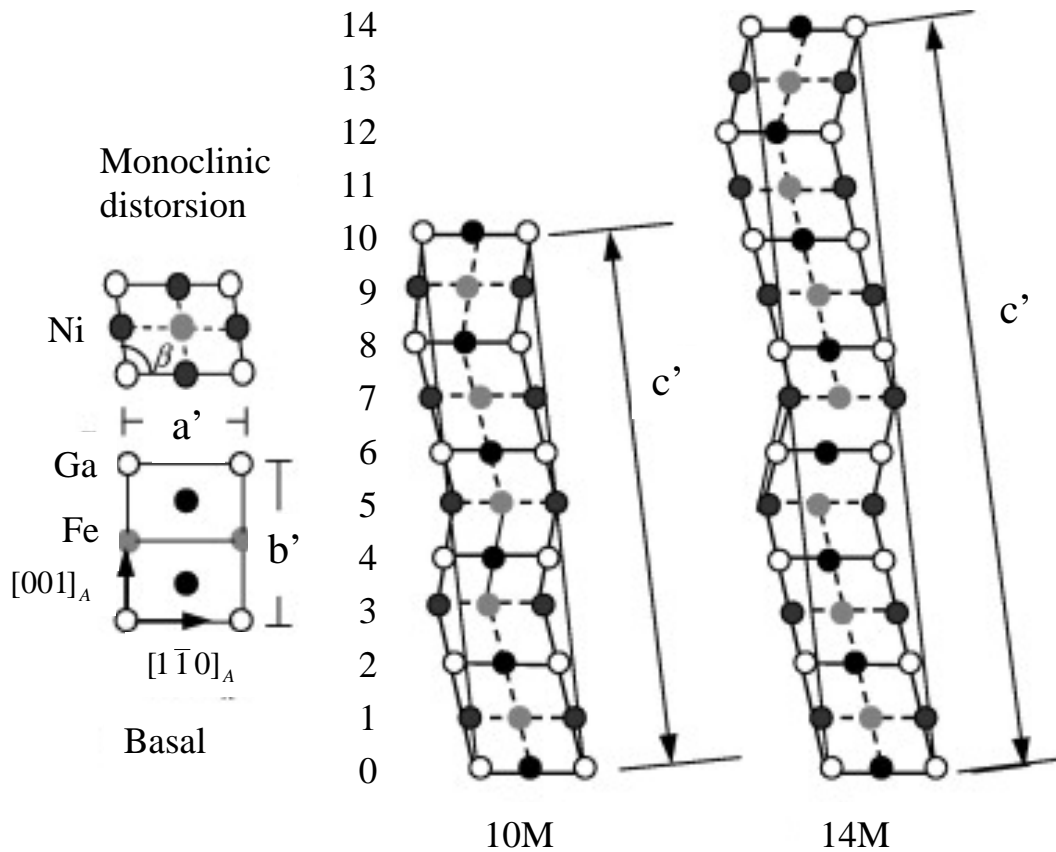


Fig. 1. 13 *Projecció en dues dimensions de les martensites 10M i 14M.*

### 1.9.5 Martensita $L1_0$ (2M)

La distorsió que condueix a la formació de la martensita no modulada  $L1_0$ , es oposada a les anteriors. En aquest cas, la fase matriu experimenta un escurçament de dos eixos (eixos  $a$ ) i un allargament de l'eix restant (eix  $c$ ). En conseqüència, la distorsió de la xarxa resulta en una relació  $c/a > 1$  (Fig. 1. 14  $c$ ). La martensita  $L1_0$  presenta una estructura tetragonal de base  $a \times a$  amb  $a = 0.381$  nm, i d'alçada  $c = 0.327$  nm [ref 55].

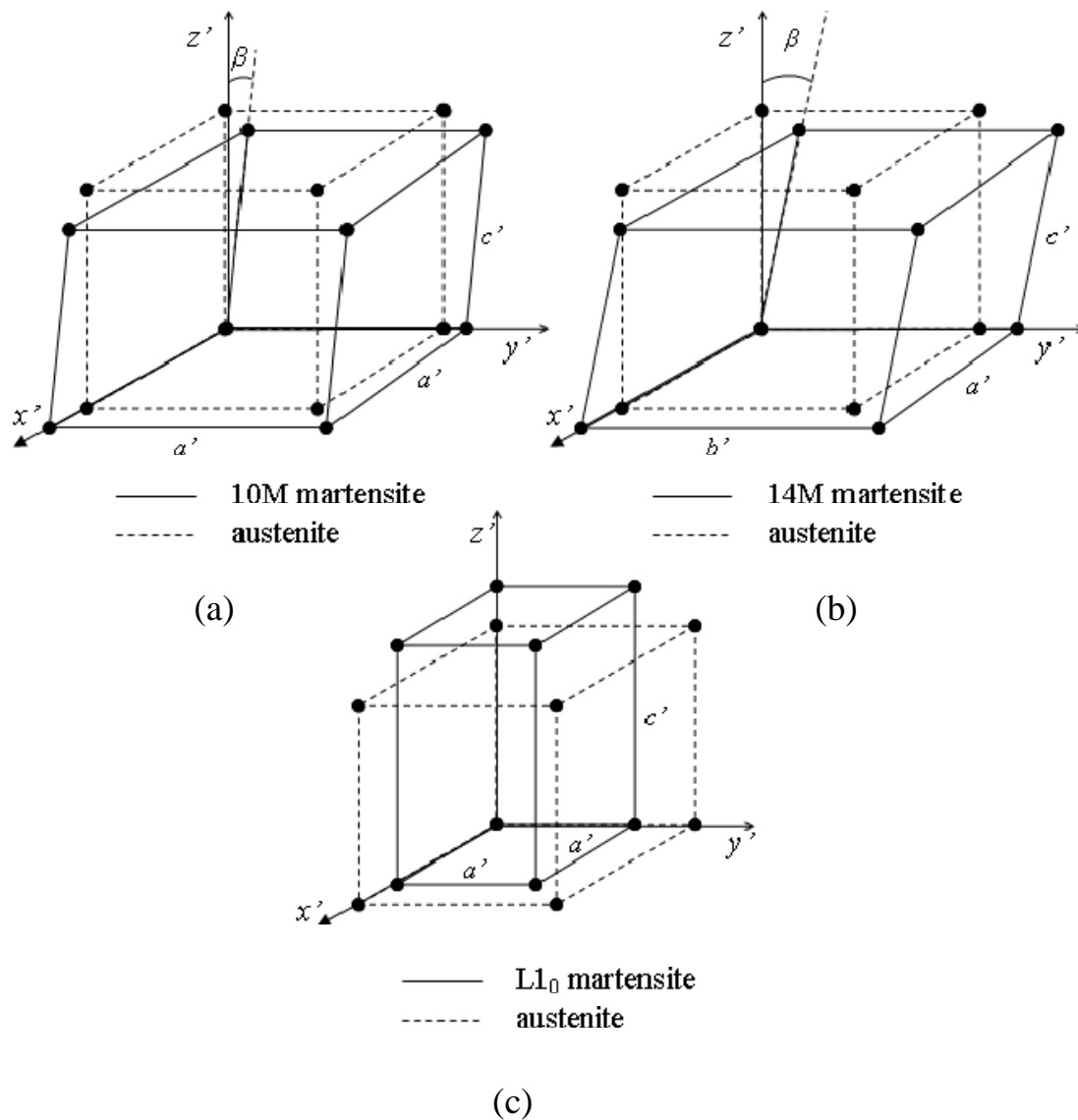


Fig. 1. 14 Representació de la distorsió de la xarxa quan l'austenita transforma a martensita 10M (a), 14M (b) i L1<sub>0</sub> (c).

### 1.9.6 Fase $\gamma$ : L1<sub>2</sub> (ordenada) i A1 (desordenada)

La fase  $\gamma$  no contribueix directament als fenòmens relacionats amb propietats de memòria de forma, en el sistema Ni-Fe-Ga, però sí contribueix a millorar la resistència mecànica, concretament la cohesió entre grans, dels aliatges policristal·lins. La composició química d'aquesta fase és diferent a la matriu, per tant requereix un procés de difusió com és normal en tot procés de precipitació. Respecte de la composició de

l'austenita, la fase  $\gamma$  s'enriqueix Fe (fins a ~30%) en detriment de Ga (fins a ~17%), mentre que el contingut de Ni és aproximadament constant. [ref 53].

La fase  $\gamma$  a elevada temperatura presenta una estructura desordena de tipus A1 (ordenament a primers veïns). A una temperatura d'uns 900 K aquesta fase pateix una transformació ordre-desordre que dóna lloc a la fase ordenada L1<sub>2</sub> (ordenament a segons veïns) [ref 53]. El paràmetre de xarxa d'aquesta estructura cúbica és  $a(\gamma) = 0.361$  nm.

## Referències.

[ref 1] K. Otsuka and C.M. Wayman. *Shape memory materials*. Cambridge University Press (1998).

[ref 2] Liebermann, H. H.; Graham, C. D. *Plastic and magnetoplastic deformation of Dy single crystals*. American Institute of Physics Conference Proceedings, 29 (1976) 598-599.

[ref 3] K. Ullakko, J. k. Huang, C. Kantner, C. O'Handley and V. V. Kokorin. *Large Magnetic-Field-Induced Strains in Ni<sub>2</sub>MnGa single Crystals*. J. Appl. Phys. Let. 69 (1996) 1966-1968.

[ref 4] G. Kostorz. *Phase transformations in materials*. WILEY-VCH (2001).

[ref 5] S. De la Flor. *Tesis doctoral*. Universitat Politècnica de Catalunya (2005).

[ref 6] T.W. Duerig, K. N. Melton, D. Stöckel, C.M. Wayman. *Engineering aspects of Shape memory alloys*. Butterworth-Heinemann Ltd (1990).

[ref 7] J. Pons. *Tesis Doctoral*. Universitat de les Illes Balears (1992).

[ref 8] V. Recarte. *Tesis Doctoral*. Universidad del País Vasco (1997).

[ref 9] H.C. Tong and C.M. Wayman. *Characteristic temperatures and other properties of thermoelastic martensites*. Acta Metall. 22(1974) 887.

[ref 10] X.M. Zhang, J. Fernandez, J.M. Guilemany. *Role of external applied stress on the two-way shape memory effect*. Mat. Sci. Eng. A 438-440( 2006) 431-435.

[ref 11] K. Okita, N. Okabe, T. Sato and T. Nakao. *Appearance of two-way strain in shape memory effect of Ni-Ti-Nb*. Nippon Kinzoku Gakkaishi 69 (2005) 622-627.

[ref 12] Zhang X. M.; Fernandez J.; Guilemany J. M.; Li B.; Liu M.; Sha X. W. *Nature of two-way shape memory effect in shape memory alloys*. Recent Research Developments in Materials Science 2 (2001) 79-98.

[ref 13] R. Santamarta. *Tesis Doctoral*. Universitat de les Illes Balears (2001).

[ref 14] E. Cingolani, M. Ahlers, M. Sade. *The two way shape memory effect in Cu-Zn-Al single crystals: role of dislocations and stabilization*. Acta Metallurgica et Materialia 43 (1995) 2451-2461.

[ref 15] J. Perkins, R.O. Sponholz. Stress-induced martensitic transformation cycling and two-way shape memory training in Cu-Zn-Al alloys. Metallurgical Transactions 15A (1984) 313-321.

[ref 16] D. Ríos-Jara, G. Guénin. *On the characterization and origin of the dislocations associated with the two way memory effect in Cu---Zn---Al thermoelastic alloys-I. Quantitative analysis of the dislocations*. Acta Metallurgica 35 (1987) 109-119.

[ref 17] Sade, M.; Kumpfert, J.; Hornbogen, E. - Z. Metallkd *Thermo-mechanical and pseudoelastic fatigue of a polycrystalline Cu Zn<sub>24</sub> Al<sub>3</sub> alloy*. Zeitschrift fur Metallkunde 79 (1988) 678-683.

[ref 18] R. Rapacioli, V. Torra, E. Cesari, J.M. Guilemany, J.R. Miguel. *Two way memory effect due to stabilized martensite*. Scripta Metallurgica 22 (1988) 261-264.

[ref 19] X. Ren and K. Otsuka. *Origin of the Rubber-like Behavior in Metal Alloys*. Nature 389 (1997) 579-582.

[ref 20] M. Chandrasekaran, E. Cesari, J. Wolska, I. Hurtado, R. Stalmans and J. Dutkiewicz. *Stabilization of martensite in copper based shape memory alloys*. Journal de Physique IV-C2 (1995) 143-152.

[ref 21] Ren X. and Otsuka K. *Origin of rubber-like behaviour in metal alloys*. Nature 389 (1997) 579-582.

[ref 22] H.C. Lin, S.K. Wu, T.S. Chou, H.P. Kao. *The effects of cold rolling on the martensitic transformation of an equiatomic TiNi alloy*. Acta Metallurgica et Materialia, 39 (1991) 2069-2080.

[ref 23] M. Piao, K. Otsuka, S. Miyazaki and H. Horikawa. *Mechanism of the As temperature increase by pre-deformation in thermoelastic alloys*. Materials Transactions, JIM 34 (1993) 919-929.

[ref 24] Y. Liu. *Mechanical stabilisation of martensite due to cold deformation*. Materials Science and Engineering A, 273-275 (1999) 668-672.

[ref 25] R.D. James and M. Wuttig. *Magnstriction of martensite*. Philosophical magazine A 77 (1998) 1273-1299.

[ref 26] V.A. Chernenko, V.A. L'vov, P. Müllner, G. Kostorz, T. Takagi. *Magnetic-field-induced superelasticity of ferromagnetic thermoelastic martensites: Experiment and modelling*. Phys. Rev. B 69 (2004) 134410.

[ref 27] J. Enkovaara, A. Ayuela, A. T. Zayak, P. Entel, L. Nordström, M. Dube, J. Jalkanen, J. Impola, R. M. Nieminen. *Magnetically driven shape memory alloys*. Mat. Sci. Eng. A 378 (2004) 52-60.

[ref 28] O. Heczko, L. Straka. *Temperature dependence and limits of magnetic shape memory effect*. J. Appl. Phys. 94 (2003) 7139-7143.

[ref 29] H. Shima, K. Oikawa, A. Fujita, K. Fukamichi, K. Ishida, S. Nakamura, T. Nojima. *Magnetocrystalline anisotropy energy in  $L1_0$ -type CoPt single crystals*. J. Mang. & Magn Mat. 290-291 (2005) 566-569.

[ref 30] H. Morito, A. Fujita, K. Oikawa, K. Ishida, K. Fukamichi and R. Kainuma. *Stress-assisted magnetic-field-induced strain in Ni-Fe-Ga-Co ferromagnetic shape memory alloys*. Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 062505.



[ref 31] G.E. Dieter. *Mechanical metallurgy*. McGraw-Hill Publishing Company 3rd Edition (1986).

[ref 32] C.Y. Chung and C.W.H. Lam. *Cu-based shape memory alloys with enhanced thermal stability and mechanical properties*. *Mat. Sci. Eng. A* 273–275 (1999) 622–624.

[ref 33] Y. Sutou, R. Kainuma and K. Ishida. *Effect of alloying elements on the shape memory properties of ductile Cu–Al–Mn alloys*. *Mater Sci Eng A* 273–275 (1999) 375–379.

[ref 34] U. Sari, T. Kirindi. *Effects of deformation on microstructure and mechanical properties of a Cu–Al–Ni shape memory alloy*. *Materials Characterization* 59 (2008) 920-929.

[ref 35] Z.G. Wei, H.Y. Peng, D.Z. Yang, C.Y. Chung and J.K.L. Lai. *Reverse transformations in CuAlNiMnTi alloy at elevated temperatures*. *Acta Mater* 44 (1996) 1189–1199.

[ref 36] J. van Humbeeck. *Shape memory materials: State of the art and requirements for future applications*. *J. Phys. IV France* 7 (1997) C5-3.

[ref 37] E. Cesari, J. Pons, R. Santamarta, C. Seguí and V.A. Chernenko. *Ferromagnetic shape memory alloys: an overview*. *Archives of Metallurgy and Materials* 49 (4) (2004) 779-789.

[ref 38 ] J. Pons, E. Cesari, C. Seguí, F. Masdeu, R. Santamarta. *Ferromagnetic shape memory alloys: Alternatives to Ni–Mn–Ga*. *Mat. Sci. Eng. A* 481-482 (2008) 57-65.

[ref 39] A. Planes, Ll. Mañosa, X. Moya, T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann. *Magnetocaloric effect in Heusler shape-memory alloys*. *J. of Magn. & Magn. Mat.* 310 (2007) 2767-2769.

[ref 40] A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska, and K. Ullakko. *Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase*. Appl. Phys. Lett. 80 (2002)1746.

[ref 41] V. A. Chernenko, V. A. L'vov, P. Müllner and G. Kostorz. *Magnetic-field-induced superelasticity of ferromagnetic thermoelastic martensites: Experiment and modelling*. Phys. Rev. B 69 (2004) 134410.

[ref 42] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata, K. Ishida. *Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation*. Nature 439, 957 - 960 (23 Feb 2006).

[ref 43] K. Oikawa, W. Ito, Y. Imano, Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida, S. Okamoto, O. Kitakami, and T. Kanomata. *Effect of magnetic field on martensitic transition of  $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$  Heusler alloy*. Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 122507.

[ref 44] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, Y. Sutou, K. Oikawa, A. Fujita, K. Ishida, S. Okamoto, O. Kitakami, and T. Kanomata. *Effect of magnetic field on martensitic transition of  $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$  Heusler alloy*. Appl. Phys. Lett. 88 ( 2006) 192513.

[ref 45] Nariaki Okamoto, Takashi Fukuda, Tomoyuki Kakeshita. *Temperature dependence of rearrangement of martensite variants by magnetic field in 10M, 14M and 2M martensites of Ni–Mn–Ga alloys*. Mat. Sci. & Eng. A 481-482 (2008) 306-309.

[ref 46] J. Pons, V. A. Chernenko, R. Santamarta, E. Cesari. *Crystal structure of martensitic phases in Ni–Mn–Ga shape memory alloys*. Acta Materialia 48 (2000) 3027-3038.

[ref 47] K. Oikawa, L. Wulff, T. Iijima, F. Gejima, T. Ohmori, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma, and K. Ishida. *Promising ferromagnetic Ni–Co–Al shape memory alloy system*. Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 3290.

[ref 48] H. E. Karaca, I. Karaman, Y. I. Chumlyakov, D. C. Lagoudas, X. Zhang. *Compressive response of a single crystalline CoNiAl shape memory alloy*. Scripta Materialia 51 (2004) 261-266.

[ref 49] V. Sanchez-Alarcos. *Tesis doctoral*. Universidad Pública de Navarra (2008).

[ref 50] Takashi Fukuda, Tatsuaki Sakamoto, Tomoyuki Kakeshita, Tetsuya Takeuchi and Kohji Kishio. *Rearrangement of martensite variants in iron-based ferromagnetic shape memory alloys under magnetic field*. Materials Transactions 45 (2004) 188-192.

[ref 51] T Fukuda, T Sakamoto, T Terai, T Kakeshita. *Magnetization Process Associated With Rearrangement of Martensite Variants in Iron-Based Ferromagnetic Shape Memory Alloys*. Materials Research Society Symposium Proceedings (2004).

[ref 52] T. Kakeshita, T. Takeuchi, T. Fukuda and M. Tsujiguchi. *Giant magnetostriction in an ordered Fe<sub>3</sub>Pt single crystal exhibiting a martensitic transformation*. Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 1502.

[ref 53] T Omori, N Kamiya, Y Sutou, K Oikawa, R Kainuma, K Ishida. *Phase transformations in Ni–Ga–Fe ferromagnetic shape memory alloys*. Mat. Sci. & Eng. A 378 (2004) 403-408.

[ref 54] R. Santamarta, E. Cesari, J. Font, J. Muntasell, J. Pons, J. Dutkiewicz. *Effect of atomic order on the martensitic transformation of Ni–Fe–Ga alloys*. Scripta Materialia 54 (2006) 1985-1989.

[ref 55] Y. Sutou, N. Kamiya, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida. *Stress-strain characteristics in Ni–Ga–Fe ferromagnetic shape memory alloys*. Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 1275-1277.

[ref 56] F. Masdeu, J. Pons, C. Seguí, E. Cesari, J. Dutkiewicz. *Some features of Ni–Fe–Ga shape memory alloys under compression*. J. Magn. & Magn. Mat. 290-291 (2005) 816-819.

[ref 57] Morito, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma, K. Ishida, and K. Oikawa. *Magnetic-field-induced strain of Fe–Ni–Ga in single-variant state*. Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 4993.

[ref 58] R.W Cahn and P. Haasen, *Physical Metallurgy*. Elsevier Science Publishers B.V. (1983).

[ref 59] R. Kainuma, H. Nakano, K. Ishida. *Martensitic transformation in NiMnAl  $\beta$  phase alloys*. Metall. Mater. Trans. 27A (1996) 4153-4162.

# Capítol 2

## Equips de mesura

### 2.1 Equipament de caracterització mecànica

#### 2.1.1 Màquina d'assaigs mecànics Zwick Z100

La màquina d'assaigs mecànics permet enregistrar els diagrames esforç-deformació sota diferents modes de treball: tensió simple, compressió simple o bé fatiga. En el present treball s'ha utilitzat en mode de compressió simple. En les mesures realitzades s'enregistren les corbes d'esforç-deformació, tant del procés de càrrega com de descàrrega. Això permet observar la histèresi corresponent a la transformació

martensítica, i determinar els esforços crítics de la transformació directa i de la inversa, així com la deformació associada a la transformació.

La màquina d'assaigs Zwick Z100, dels Serveis Científic-tècnics de la UIB consta d'un bastidor, una unitat de control i mesura de posició (traversers), un sensor de força (cel·la de càrrega), un extensòmetre digital, un controlador manual, una càmera de temperatura i un ordinador que controla l'instrument i permet enregistrar les dades [ref 1][ref 2].



Fig. 2. 1 Imatge de la màquina d'assaigs Zwick Z100 dels Serveis Científic-tècnics de la UIB.

La màquina utilitzada treballa amb control de deformació, és a dir, el travesser, es desplaça a una velocitat de deformació constant. El moviment del travesser es realitza mitjançant un vis sens fi. El sistema motor té una resolució de  $0.87 \mu\text{m}$  amb una reproduïbilitat de la posició de  $\pm 2 \mu\text{m}$  [ref 1].

La força màxima que pot fer aquesta màquina és de 100 kN tant en tensió com en compressió. La cel·la de càrrega mesura la força que el travesser aplica sobre la mostra per a cada valor de deformació. Amb aquesta cel·la de càrrega la força exercida per la màquina –mitjançant l'electrònica d'adquisició- es transforma en senyal elèctric analògic, que posteriorment a través del *software* es converteix a força o esforç.

Per a poder realitzar mesures a temperatures diferents a ambient, s'utilitza una cambra que 'tanca' el conjunt capçals-mostra, i que refreda l'atmosfera mitjançant  $\text{N}_2$  líquid, o bé l'escalfa mitjançant una resistència elèctrica. La cambra de temperatura permet treballar en un domini de temperatures entre  $-150$  i  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  segons les especificacions [ref 1] (a la pràctica permet treballar entre  $-40$  i  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  aproximadament). Les mesures es fan a temperatura constant. Mitjançant el sistema de control de temperatura s'aconsegueix una gran estabilitat en la temperatura a l'interior de la cambra, amb variacions menors a  $1 \text{ }^\circ\text{C}$ . La cambra disposa d'un sensor en la ruta de la circulació de l'aire, però addicionalment s'adapta un termoparell en un punt proper a la mostra per a disposar d'una mesura més fiable de la temperatura de la mostra.

En realitzar un esforç els travessers també pateixen una certa deformació elàstica. A pesar de que aquesta deformació elàstica és molt petita en tant per cent, la llargària dels travessers és d'aproximadament 1 m, de forma que la deformació total que pateixen els travessers pot ser de l'ordre de  $10^2 \mu\text{m}$  per als esforços utilitzats en les mesures dels aliatges estudiats en el present treball. La deformació que adquirim es mesura directament mitjançant la posició dels travessers, i també s'inclou la deformació elàstica dels travessers. Per això, per a construir les corbes esforç-deformació s'aplica una correcció de la deformació d'acord amb el calibratge que es detalla en l'apèndix 1 de la tesi.

### 2.1.2 Màquina d'assaigs Adamel-Lomarghy DY30

L'Adamel-Lomarghy DY30 (Fig. 2. 2) és una màquina d'assaigs de menors prestacions que la Zwick Z100, ja que només permet assolir forces de fins a 1 kN. Però presenta certs avantatges respecte de l'anterior. D'una banda, disposa de més espai en la zona dels capçals de la mostra per a poder col·locar diferents accessoris. D'altra banda, és una màquina més versàtil en el sentit que ofereix la possibilitat de poder canviar el sentit del moviment del travesser en qualsevol moment durant l'assaig. Dit en altres paraules, permet elegir el moment en que es vol iniciar la descàrrega a partir del que es pot veure en la corba esforç-deformació que es va mostrant a temps real (a través del monitor de l'ordinador).



Fig. 2. 2 Imatge de la màquina d'assaigs Adamel-Lomarghy DY30



Aquesta versatilitat fa que la DY30 sigui més útil per a realitzar assaigs de reorientació de mostres entrenades a doble memòria, o bé per a realitzar cicles de tensió/compressió com a mètode d'entrenament per a educar mostres. L'Adamel-Lomarghy DY30 també permet treballar tant en condicions de tensió com de compressió.

L'adquisició de dades es du a terme a través d'un ordinador que pren les dades de força i de deformació mitjançant dos multímetres digitals HP 10833B connectats a l'ordinador pel bus GP-IB 10833B. Les mesures de força es prenen a partir de la cel·la de càrrega, mentre que per a poder determinar les deformacions de la mostra amb una bona precisió es va adaptar un sensor LVDT (transductor diferencial variable lineal) als capçals de la màquina.

### 2.1.3 Equip de ciclatge termomecànic

Per a dur a terme els cicles termomecànics i mesures de dilatometria, s'ha utilitzat un dispositiu construït al laboratori. La tècnica d'aquest consisteix en la mesura de la variació de la llargada de la mostra en funció de la temperatura, durant el refredament i escalfament en el domini de temperatures de la transformació, sota un esforç constant.

El sistema de premsa està format per un conjunt cilindre-pistó, on el cilindre és mòbil, i el pistó està fixat amb l'estructura. Sobre el cilindre és on s'aplica l'esforç i, també, sobre on es mesura el desplaçament causat per la transformació. L'esforç extern s'aplica mitjançant un pes que transmet l'esforç al cilindre a través d'un fil mitjançant un sistema de politges. La variació de la posició del capçal es mesura amb un sensor laser "*micro-Epsilon optoNCDT 1404*" (Fig. 2. 3). Tal i com s'indica en aquesta figura, la posició de la mostra correspon a l'aplicació d'un esforç de compressió, que és la configuració emprada en els experiments realitzats.

Cal destacar que el cilindre i el pistó estan fabricats en INVAR ( $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ ). Aquest material té un coeficient d'expansió lineal molt baix, aproximadament  $1.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , és a dir unes 10 vegades inferior als acers. La finalitat de construir aquests

components en INVAR és minimitzar l'error que causa la dilatació tèrmica de l'estructura de l'equip en variar la temperatura durant les mesures de deformació associada a la transformació martensítica. L'equip en conjunt té un sensibilitat suficientment elevada com per mesurar variacions de longitud inferiors a  $10\ \mu\text{m}$ .

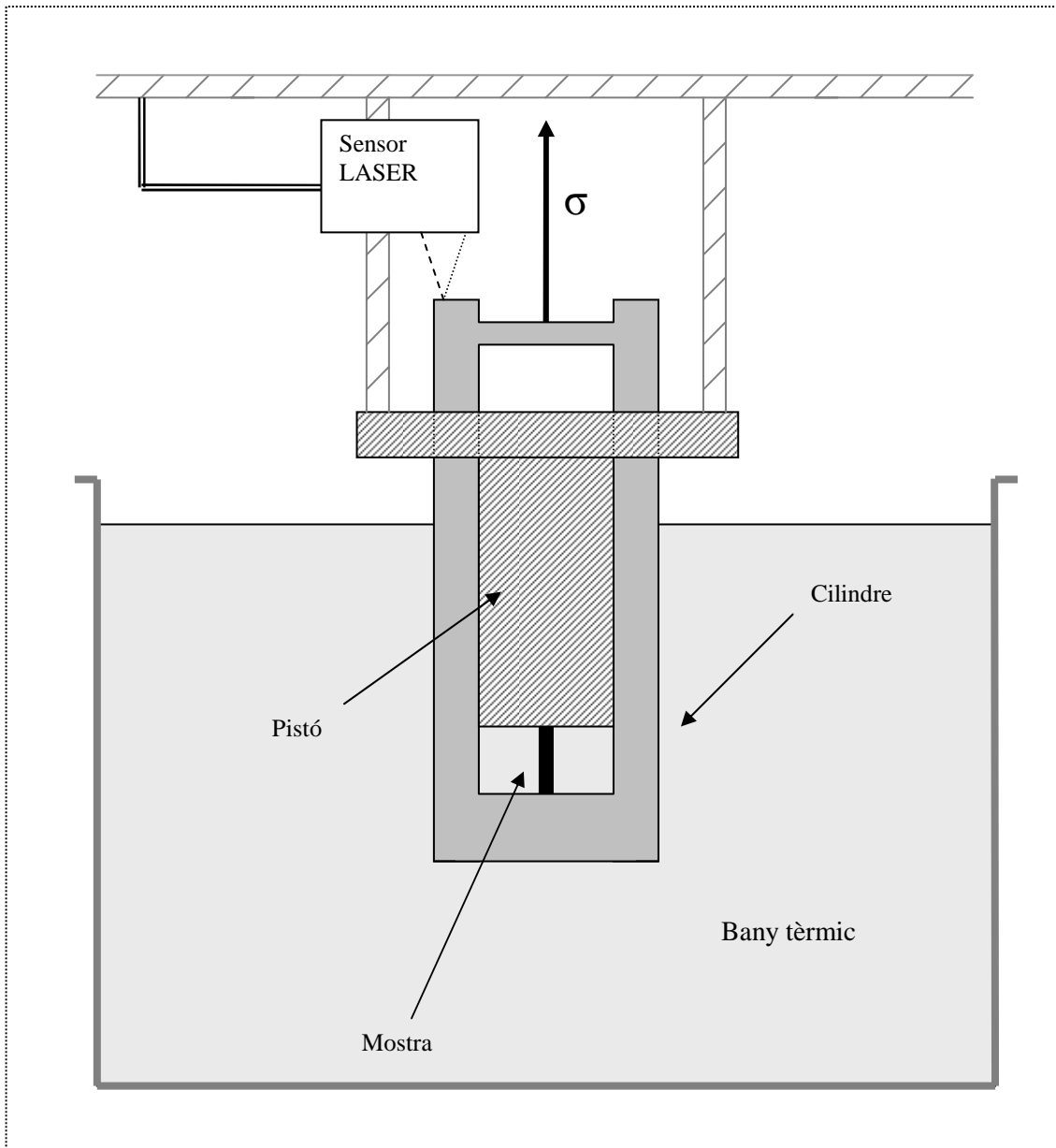


Fig. 2. 3 Representació esquemàtica del dispositiu utilitzat en el ciclatge termomecànic.

Els processos de refredament i escalfament es duen a terme a través d'un bany en el que s'hi troba submergit el conjunt premsa-mostra. Depenent del rang de temperatures de treball (en funció de la temperatura de transformació del material a estudiar) s'utilitza un bany d'alcohol etílic (de -70 fins a +70°C) o bé de polidimetilsiloxà (amb agents estabilitzants, Julabo Labortechnick) (de -40 fins a +250 °C). El refredament del bany es du a terme refredant amb N<sub>2</sub> líquid el recipient que conté el bany, mentre que l'escalfament es du a terme mitjançant dues resistències submergides en el bany. Durant tot el procés el bany es troba en continua agitació per tal d'homogeneïtzar la temperatura. Les velocitats, tant del refredament com de l'escalfament, són d'aproximadament 4 K/min. El control de la temperatura es du a terme mitjançant un termoparell tipus K submergit en el bany en una posició propera a la mostra. Per a l'adquisició de les dades, els senyals del sensor de posició i del termoparell es mesuren amb dos multímetres digitals HP 10833B connectats a un ordinador PC pel bus GP-IB. L'adquisició de dades es realitza cada quatre segons. A la imatge que es mostra a continuació (Fig. 2. 4) es pot observar l'aspecte real de l'equip de ciclatge termomecànic.

Recentment, es va fer una adaptació al sistema per a poder realitzar cicles termomecànics sota esforç de tensió. Les mordaces/capçals per a mostres tipus "os de ca" han estat construïdes en llautó també en el propi laboratori. La ubicació dels capçals de tensió i disposició de la mostra és la mateixa que en l'equip adaptat per a mesures de deformació sota camp magnètic que s'explica més endavant (Fig. 2. 5).

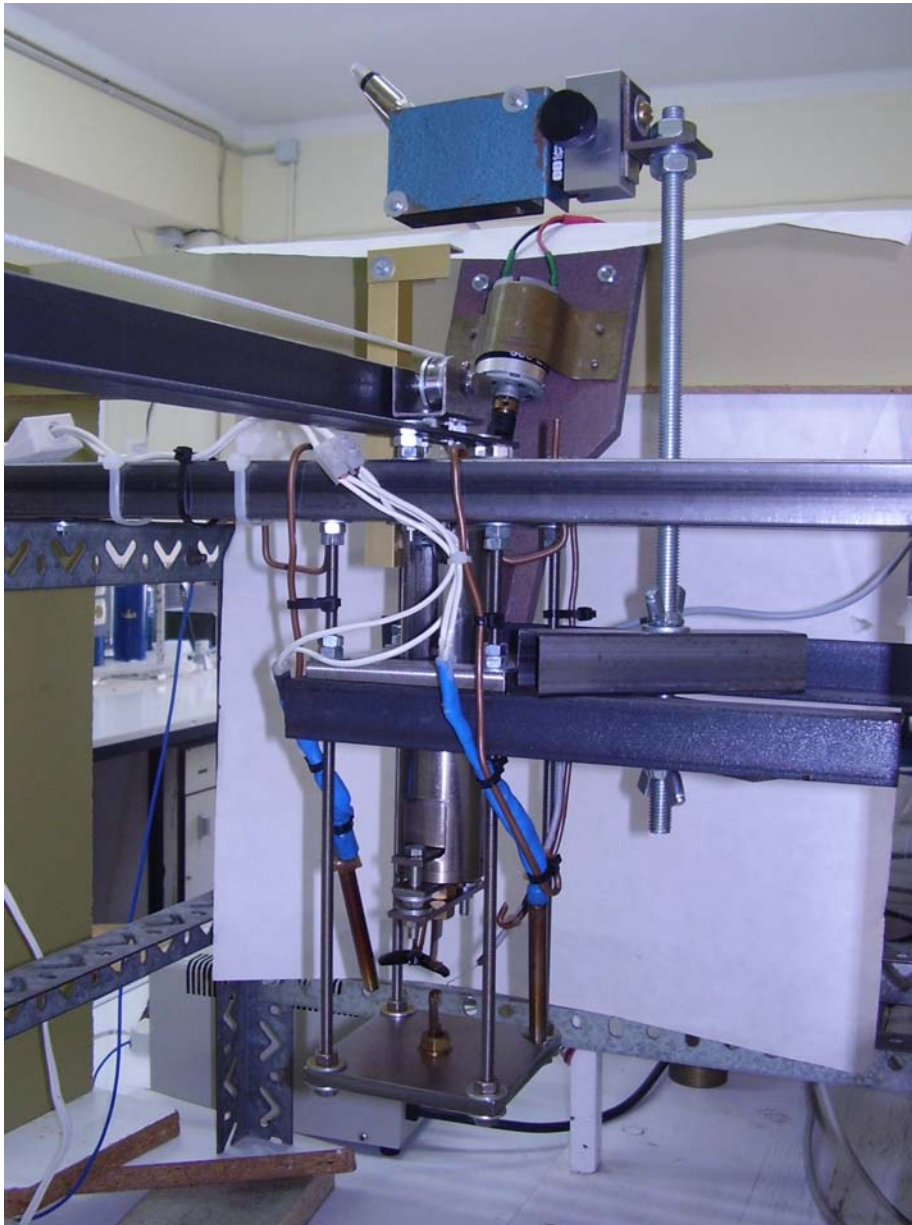


Fig. 2. 4. Imatge de l'equip de ciclatge termomecànic.

#### 2.1.4 Equip de mesura d'MFIS

Per a procedir a la inducció i mesura de la deformació de la mostra mitjançant camp magnètic, s'ha utilitzat un equip fabricat en el propi laboratori –equip d'MFIS–, que consta d'un sistema per a aplicar un esforç de tensió constant, un electroimant *GMW-3470* i un sensor laser de posició “*optoNCDT micro optronic*”. La part mecànica/estructural d'aquest equip és, en realitat, una adaptació de l'equip de ciclatge termomecànic sota tensió (vist anteriorment) al qual s'hi ha acoblat un electroimant que

generarà el camp magnètic i s'ha eliminat el bany tèrmic. L'equip en conjunt té un sensibilitat suficientment elevada com per mesurar variacions de longitud inferiors a 10  $\mu\text{m}$ .

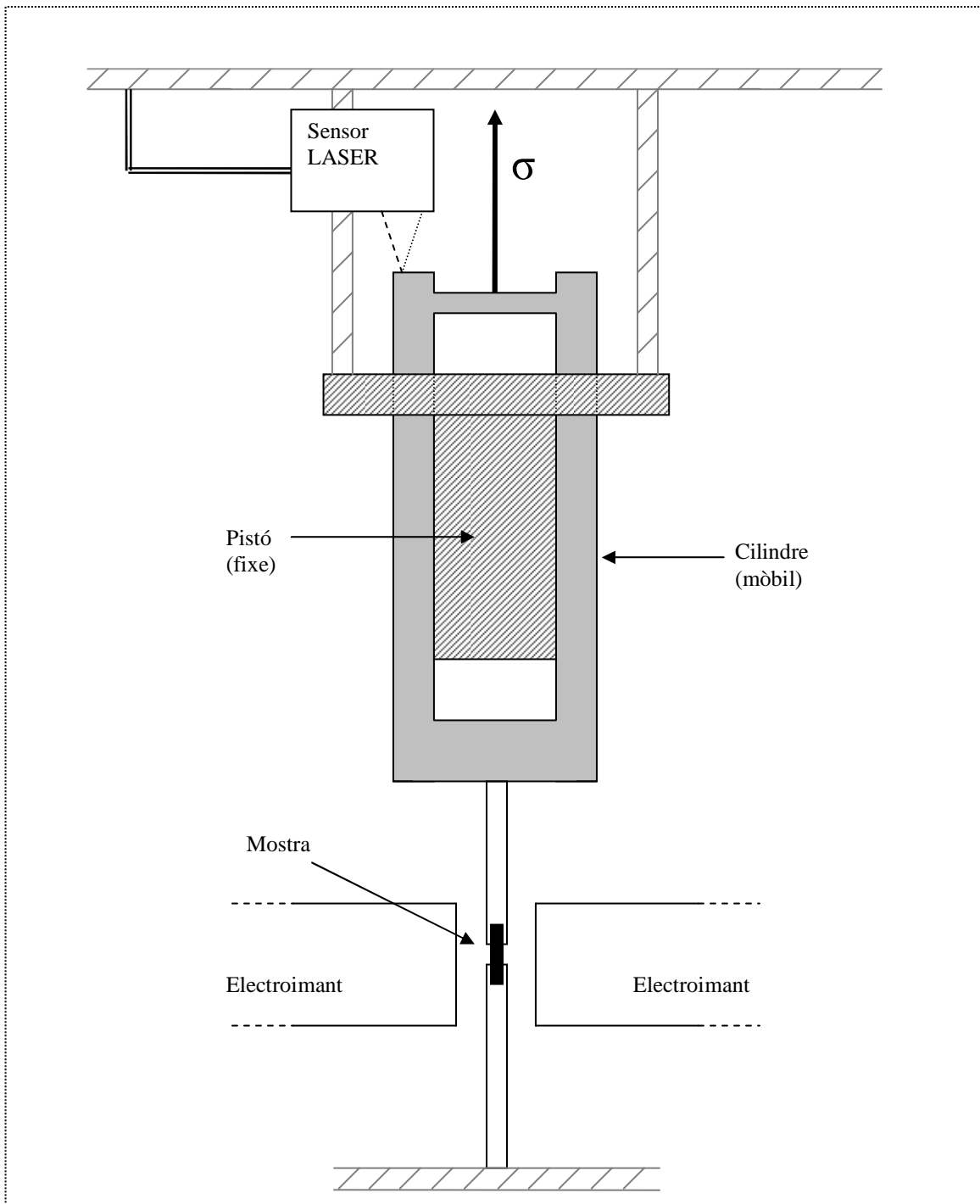


Fig. 2. 5 Representació esquemàtica de l'equip utilitzat en el deformació indida per camp magnètic (MFIS) assistida per esforç de tensió.

En aquests experiments, la mostra es sotmet a un esforç de tensió constant i a continuació s'aplica el camp magnètic. El sistema d'aplicació de tensió consta d'un capçal fix i un mòbil, fabricats en llautó –no ferromagnètic-, adaptats per a la subjecció de mostres tipus “*os de ca*”. El capçal mòbil està unit a un sistema pistó cilindre que actua de guia i que només permet desplaçaments en la direcció d'aplicació de la càrrega (Fig. 2. 5).

Les rampes de pujada i baixada d'intensitat de camp magnètic es controlen amb un font d'alimentació *KEPCO BOP (bipolar operational power) 50-4M* que controla la intensitat de corrent subministrat a l'electroimant. D'aquesta manera, s'aconsegueix que l'augment i disminució del camp magnètic sigui a velocitat constant. El valor màxim de camp que es pot assolir és de 14 kOe.

## 2.2 Caracterització tèrmica.

### 2.2.1 Calorimetria diferencial de rastreig (DSC)

Les mesures de Calorimetria Diferencial de Rastreig (DSC) s'han dut a terme en un calorímetre TA Instruments DSC 2920 dels Serveis Científic-tècnics de la UIB. Aquesta tècnica és àmpliament utilitzada per a fer una primera caracterització dels aliatges amb memòria de forma, en la qual es determinen les temperatures de la transformació, calor bescanviat i la histèresi de la transformació. Aquest equip permet treballar en un domini de temperatures d'entre -70 i 700 °C. El calorímetre disposa d'un espai on es col·loca la mostra i un altre on es posa una referència que no transformi en el domini de temperatures a estudiar.

Existeixen dos tipus de DSC's. D'una banda, els de *compensació de potència*, en els que el paràmetre mesurat és la quantitat d'energia bescanviada amb la mostra per a mantenir a zero la diferència de temperatura respecte a la referència durant una rampa d'escalfament o refredament. L'equip de calorimetria que es disposa en els Serveis Científic-tècnics de la UIB és del tipus *flux de calor*. El principi de funcionament d'aquest tipus de calorímetre és el següent. Durant el procés de refredament o

d'escalfament, si la mostra no experimenta cap transició, es manté a la mateixa temperatura que la referència, de manera que la diferència de temperatura entre la mostra i la referència,  $\Delta T$ , és zero. Però quan la mostra experimenta una transformació allibera o bé absorbeix calor, amb la qual cosa es refreda o escalfa. D'aquesta forma es genera una diferència de temperatura entre la mostra i la referència, que és detectada pel sistema com una diferència de potencial elèctric,  $\Delta V$ . Finalment, el senyal de sortida del DSC s'obté a partir del  $\Delta V$  mitjançant un factor de calibratge.

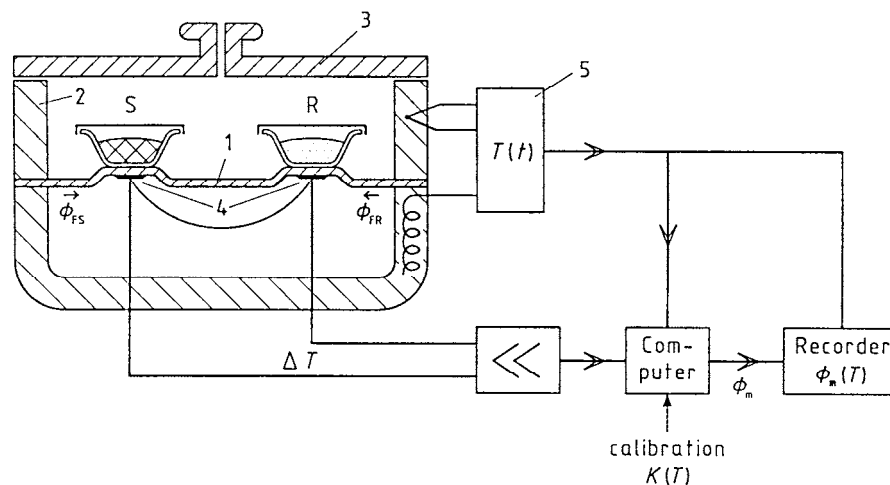


Fig. 2. 6. Representació esquemàtica del funcionament d'un calorímetre de flux de calor. 1 suport, 2 forn, 3 coberta, 4 termoparells, 5 programador i controlador, S gresol per a la mostra, R gresol per a la referència,  $\Phi_{FS}$  flux de calor del forn cap a la mostra,  $\Phi_{FR}$  flux de calor del forn cap a la referència,  $\Phi_m$  flux de calor mesurat,  $K$  factor de calibratge.

Els cicles duts a terme amb aquest aparell consisteixen en realitzar rampes de refredament i escalfament a un ritme de variació de la temperatura constant (habitualment  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) i l'aparell enregistra, en funció de la temperatura, el senyal proporcional a la potència dissipada/absorbida per la mostra. Així doncs, en el termograma final apareix un pic associat a la potència calorífica,  $\delta Q/dt$ , en el domini de temperatures en les que té lloc la transformació.

En estudiar una transformació de fase de primer ordre qualsevol i, concretament, la transformació martensítica, és possible determinar el canvi d'entropia de la transformació, directament a partir dels termogrames obtinguts pel calorímetre. El canvi d'entropia des de l'inici de la transformació/retransformació fins a una temperatura intermèdia,  $T$ , es determina mitjançant la següent expressió:

$$\Delta S(T) = \int_{T_{inici}}^T \frac{\delta Q}{dt} \left| \frac{dt}{dT} \right| \frac{dT}{T}$$

En la transformació martensítica es possible trobar la fracció de material transformat, ja que aquesta és proporcional al canvi d'entropia de transformació, que, per exemple en la transformació directa, es pot aproximar com:

$$x(T) \approx \frac{\int_{T_{inici}}^T \frac{1}{T} \frac{\delta Q}{dt} \left| \frac{dt}{dT} \right| dT}{\Delta S^{p \rightarrow m}}$$

## 2.3 Caracterització microscòpica

En el present treball, que essencialment es centra en l'estudi de propietats mecàniques dels aliatges amb memòria de forma, la caracterització microscòpica permet conèixer alguns aspectes bàsics tant a nivell estructural com microestructural, com per exemple l'efecte dels cicles mecànics sobre el material. El protocol que es segueix habitualment consisteix en, inicialment, determinar aspectes microestructurals de l'aliatge com són la presència o no de precipitats de segona fase, forma i grandària dels grans en aliatges policristal·lins. Una vegada realitzada la caracterització mecànica, s'estudia l'efecte dels cicles mecànics sobre la xarxa, com per exemple la quantitat de dislocacions introduïdes i la seva orientació, així com es caracteritzen els diferents tipus de martensita que es formen i la seva morfologia (variants), l'interacció entre precipitats de segona fase i la fase martensítica, etc. A les instal·lacions de la UIB es disposa de microscopis electrònics de transmissió i de rastreig, i de microscopis òptics.



### 2.3.1 Microscòpia electrònica de transmissió

S'han utilitzat els equips *Hitachi H600* (Fig. 2. 7) i el *Jeol 2010* (Fig. 2. 8) dels Serveis Científic tècnics de la UIB. Aquest últim és d'alta resolució i a més està dotat d'un accessori de microanàlisi EDX Oxford Inca.



Fig. 2. 7 Imatge del microscopi electrònic de transmissió *Hitachi H-600* dels Serveis Científic-tècnics de la UIB.

Quan un feix d'electrons ràpids incideix en una mostra, aquests perden energia a mesura que penetren en el material, com a conseqüència de les interaccions que pateixen. Si s'utilitzen mostres molt primes, el feix d'electrons és capaç de travessar la mostra, sortir per la cara posterior, i ser detectat. Si la mostra és prima (menor a 200 nm) i cristal·lina, les interaccions elàstiques (sense pèrdua d'energia) donen lloc a la difracció d'electrons en la que els electrons incidents, una vegada travessada la mostra, queden desdoblats en diversos feixos: un que no pateix cap desviació respecte del feix incident (feix transmès) i altres que queden lleugerament desviats (feixos difractats). Aquesta és la base del funcionament d'un microscopi electrònic de transmissió [ref 4].

La majoria dels elements més importants del microscopi electrònic de transmissió s'ubiquen a la columna, que és, precisament per on viatgen els electrons. Aquesta columna es manté en un elevat buit mitjançant dues bombes difusores i dues rotatòries. El microscopi d'alta resolució *Jeol 2010* disposa, a més, d'una bomba iònica que permet assolir un buit més elevat. Tant les bombes de buit com la font d'alta tensió -que no es poden veure en la imatge (Fig. 2. 7)- es refrigeren mitjançant un corrent d'aigua .

El canó electrònic, que genera el feix d'electrons que forma l'imatge, està situat a la part superior de la columna. El canó està format per tres elèctrodes (sistema triode). El primer elèctrode, el càtode, opera a un potencial negatiu que correspon a la tensió d'acceleració dels electrons i està format per un filament emissor d'electrons. En l'*Hitachi H600* la tensió és de -100 kV (pot treballar també a menor tensió: 25, 50 ò 75 kV), el càtode està format per un filament de wolframi. En el *Jeol 2010*, el càtode, format per un filament de  $\text{LaB}_6$ , pot treballar a una tensió fins a -200 kV. En escalfar aquest filament per corrent elèctric (assoleix fins a 2200 °C) emet electrons per efecte termoiònic. El segon elèctrode és un cilindre de Wehnelt que envolta el filament, amb un potencial controlable de l'ordre de 200 a 400 V més negatiu que el filament. La funció del cilindre de Wehnelt és focalitzar el feix d'electrons emès pel filament. El tercer elèctrode és l'ànode a potencial de terra (0 kV). El feix d'electrons que emet el canó té un diàmetre d'algunes desenes de micròmetre.



*Fig. 2. 8. Imatge del microscopi electrònic de transmissió Jeol 2010 dels Serveis Científico-tècnics de la UIB.*

L'eix òptic de tot el sistema coincideix amb l'eix de la columna. El sistema d'il·luminació electrònica del microscopi està format per diverses lents condensadores (tres a l'Hitachi i cinc al Jeol) que concentren el feix d'electrons sobre la zona de la mostra a observar i permeten ajustar la il·luminació. El sistema de formació d'imatges està format per la lent objectiu, i diverses lents intermèdies i projectores. La lent objectiu és la més important de l'equip, ja que la resolució de l'imatge depèn

fonamentalment de la qualitat d'aquesta lent i de la bona correcció de les aberracions. El feix de raigs paral·lels projectats per el sistema de lents condensadores travessa la mostra. La lent objectiu forma una primera imatge (distribució espacial d'intensitats) real i invertida de la mostra. Aquesta imatge serveix d'objecte per a les lents intermèdies i projectores. El corrent de les bobines d'aquestes lents pot variar dins un ampli marge, la qual cosa controla la magnificació de la imatge. Finalment, les lents projectores augmenten l'imatge produïda per la lent intermèdia i la projecten sobre la pantalla d'observació. Aquesta pantalla està recoberta amb un material fosforescent que, en ser exposada al feix d'electrons emet un llum verd d'intensitat proporcional a l'intensitat del feix. D'aquesta forma és possible "veure" l'imatge. Aquest és el mode d'operació en il·luminació normal o mode *imatge*. El microscopi Hitachi és convencional, amb una resolució màxima de 4.5 Å. El Jeol té una lent objectiu d'alta resolució que permet arribar a 1.9 Å [ref 2][ref 4].

D'altra banda, els feixos difractats per la mostra són focalitzats per la lent objectiu sobre el seu pla focal imatge. Fent que les lents intermèdies i projectores focalitzin sobre aquest pla, s'obté sobre la pantalla d'observació el diagrama de difracció d'electrons. Aquest és el mode *difracció*. El control de les lents és totalment automàtic, mentre el canvi de mode d'operació (imatge o difracció) es realitza simplement activant una tecla.

Així mateix, es disposa de diversos portamostres, entre els que cal destacar el de doble inclinació, el qual permet cercar una orientació òptima per a poder observar diagrames de difracció adequats, i, en el microscopi Hitachi, els braços d'escalfament i de refredament, amb els que es pot induir la transformació i retransformació a l'interior de l'aparell, i fer observacions *in situ*. Algunes de les tècniques d'observació que s'han utilitzat són el camp clar (especialment cercant la condició de dos feixos), el camp fosc i la difracció d'electrons d'àrees seleccionades de la mostra.

### 2.3.1.1 Preparació de la mostra per a TEM

La preparació de les mostres per a poder ser utilitzades en microscòpia electrònica de transmissió consta de diferents etapes. La primera consisteix en

mecanitzar un disc de tres mil·límetres de diàmetre mitjançant la màquina d'electroerosió. En la següent etapa, la mostra es desbasta fins a assolir un gruix d'unes 100 µm. En aquesta etapa s'utilitzen diferents numeracions de paper abrasiu començant pel més gruixat i acabant amb el de graduació 4000, amb el propòsit de deixar la superfície el més regular/llisa possible.

La darrera etapa consisteix en realitzar un atac electroquímic amb el qual s'aconsegueix obtenir algunes zones suficientment primes (aproximadament 100 nm) de forma que el feix d'electrons del microscopi pugui travessar la mostra amb un *ratio* d'electrons transmesos suficientment elevat per a poder formar una imatge o un diagrama de difracció. L'instrument utilitzat per a realitzar l'atac electroquímic és el Struers Tenupol-2, utilitzant una dissolució àcid perclòric en etanol (HClO<sub>4</sub> 20 % vol. – EtOH 80 % vol.).

### 2.3.2 Microscòpia electrònica de rastreig

El microscopi electrònic de rastreig, amb un voltatge accelerador de fins a 20 kV, obté imatges d'elevada resolució de la superfície del material. L'avantatge front al microscopi òptic estriba, a més de la major resolució, en que té una gran profunditat de camp, la qual cosa permet obtenir imatges del relleu de la superfície (com per exemple imatges de superfícies fracturades). Disposa de dos detectors per a la formació d'imatges: detector d'electrons secundaris (SE) i detector d'electrons retrodifosos (BSE). Té acoblat, a més, un sistema de microanàlisi per espectrometria de raigs X de dispersió d'energia (EDX), Oxford ISIS, que permet fer una anàlisi qualitativa (entre el sodi i l'urani) i una aproximació quantitativa ( $\pm 3$  %) amb l'avantatge que no és un mètode destructiu.

### 2.3.3 Microscòpia òptica

La microscòpia òptica és una tècnica senzilla, però molt útil per a realitzar una primera caracterització de la microestructura de la mostra. A més té l'avantatge, per

exemple en comparació amb la microscòpia electrònica de transmissió, que la preparació de la mostra és molt més ràpida i senzilla.

El microscopi de que es disposa en el laboratori és un Olympus BH2 de tipus metal·logràfic. En aquest tipus de microscopis el feix de llum polaritzada que surt de la làmpada mitjançant un mirall i dos prismes es fa passar a través de la lent objectiu i incideix en la mostra. Finalment la llum reflectida en la mostra torna a passar a través de la lent objectiu i a continuació per la lent ocular en la que l'operari pot observar la imatge. Per que això sigui possible, la superfície de la mostra ha d'estar ben perpendicular al feix de llum incident. Cal destacar que la llum polaritzada es reflecteix de diferent manera en funció de la orientació cristal·logràfica, la qual cosa permet obtenir un millor contrast per a les diferents fases o variants de martensita, en el cas que ens ocupa. La lent ocular té una magnificació de  $\times 10$ , mentre que en les lents objectiu les magnificacions són de  $\times 2.5$ ,  $\times 5$ ,  $\times 10$ ,  $\times 20$  i  $\times 50$ , de manera que permet treballar en un domini d'augment entre  $\times 25$  i  $\times 500$ .

### 2.3.3.1 Accessoris del microscopi òptic

El microscopi disposa d'un dispositiu de refredament/escalfament Linkam THMS 600, que permet treballar en un rang de temperatures entre  $-190$  i  $600^{\circ}\text{C}$  amb una estabilitat de l'ordre de  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$  (Fig. 2. 9). El refredament s'aconsegueix bombejant  $\text{N}_2$  provinent de l'ebullició de  $\text{N}_2$  líquid a l'espai on es troba la mostra i l'escalfament mitjançant una resistència elèctrica. La velocitat de refredament i escalfament, de manera controlada, varia entre  $0.01$  i  $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

La mostra es col·loca sobre un element de plata que garanteix una molt bona transmissió del calor. El dispositiu està dotat d'un sensor de temperatura de platí amb una sensibilitat de  $0.01^{\circ}\text{C}$ , que permet controlar l'estabilitat de la temperatura de manera acurada. La cavitat on s'ubica la mostra té un diàmetre de  $22\text{ mm}$ . El dispositiu està dotat d'un posicionador en X-Y que permet moviment de fins a  $16\text{ mm}$  en ambdues direccions.

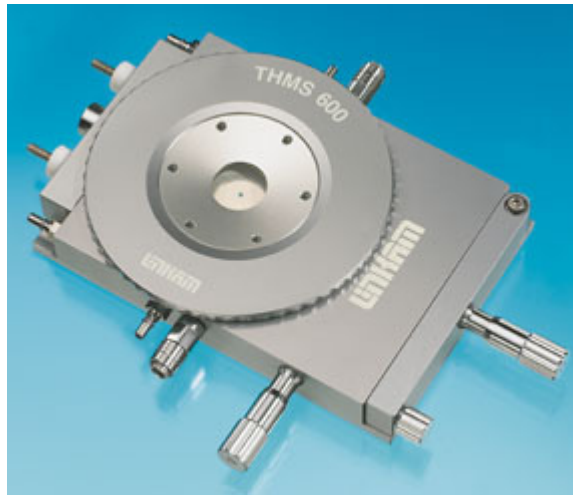


Fig. 2. 9 Dispositiu de refredament i escalfament Linkam THMS 600

El dispositiu de refredament/escalfament és molt interessant, no només per a poder observar les variants que es formen una vegada completada la transformació, sinó perquè permet analitzar la seqüència de la transformació entre  $A_f$  i  $M_f$ , com per exemple quins grups de variants transformen, o bé retransformen, en primera instància i quins en etapes posteriors.

Finalment, al microscopi s'hi ha acoblat una càmera de vídeo JVC model TK-1381EG que, mitjançant un ordinador, permet capturar imatges en format digital a través del programa WinTV2000.

#### 2.3.4 Preparació de mostres per a SEM i MO

La preparació de les mostres per a microscòpia electrònica de rastreig (SEM) i microscòpia òptica (MO) consta de dues etapes: el polit mecànic i atac electroquímic. En aquestes dues tècniques de microscòpia el polit mecànic és fonamental per a poder obtenir bones imatges. El polit mecànic es du a terme amb paper abrasiu de diferents numeracions (de més gruixat a més fi) acabant amb el 4000. A continuació es pot millorar el polit mecànic utilitzant una suspensió de partícules de diamant de 3 i 1  $\mu\text{m}$ . D'aquesta manera, s'obté una superfície amb ratlles d'una profunditat que ve determinada per la grandària de les partícules del paper de vidre o de la pols de diamant.

Aquestes ratlles es poden eliminar total o parcialment mitjançant un atac electroquímic. Aquest atac es realitza aplicant un corrent al voltant d' 1.1-1.3 A (que es controla amb una font d'alimentació) durant uns 6-8 segons, utilitzant una barreja d'àcid perclòric-etanol (20%/80% vol.) com a reactiu d'atac [ref 5]. A més, en l'atac electroquímic, s'ataquen preferentment les zones més reactives com són els límits de gra o límits de fase  $\gamma$ -fase matriu. En els aliatges estudiats, la fase  $\gamma$  és més reactiva que la fase matriu de manera que hi ha un atac preferencial sobre els precipitats.

Cal indicar que per a l'observació en SEM de superfícies fracturades , no és necessari cap tipus de preparació de la mostra.



## Referències

[ref 1] Zwick Materialprüfung. *Instruction Manual*. Zwick Testing Mechanics Ltd (1998)

[ref 2] R. Santamarta. *Tesis Doctoral*. Universitat de les Illes Balears (2001)

[ref 3] G. Höhne, W. Hemminger, H.J. Flammersheim. *Differential Scanning Calorimetry*. Springer (1996)

[ref 4] J. Pons. *Tesis Doctoral*. Universitat de les Illes Balears (1992)

[ref 5] T Omori, N Kamiya, Y Sutou, K Oikawa, R Kainuma, K Ishida. *Phase transformations in Ni–Ga–Fe ferromagnetic shape memory alloys*. *Mat. Sci. & Eng. A* 378 (2004) 403-408



# Capítol 3

## Comportament mecànic sota compressió d'aliatges policristal·lins Ni-Fe-Ga

### 3.1 Introducció.

La possibilitat d'obtenir grans deformacions induïdes per camp magnètic en un aliatge proper a l'estequiriòmetric  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  [ref 1] va despertar un gran interès en els aliatges amb memòria de forma ferromagnètics (FSMA). Actualment s'està promovent el desenvolupament d'altres sistemes alternatius com per exemple, Ni-Fe-Ga, Co-Ni-Al, ... [ref 2][ref 3]. Un dels principals problemes en molts dels aliatges amb memòria de forma ferromagnètics, sobretot en els policristal·lins, és la seva elevada fragilitat. Alguns estudis realitzats en aliatges amb memòria de forma policristal·lins de Co-Ni-Al i Ni-Al [ref 4][ref 5] proposen que l'elevada fragilitat d'aquests aliatges pot disminuir provocant la precipitació d'una segona fase, que pot ser introduïda elegint la composició i tractament tèrmic idonis [ref 6].

Existeixen alguns treballs centrats en les propietats mecàniques dels aliatges amb memòria de forma Ni-Fe-Ga, però essencialment en monocristalls [ref 7][ref 8][ref 9][ref 10]. En el present treball, s'ha dut a terme un estudi de l'efecte del contingut i ubicació de precipitats de fase  $\gamma$  en el comportament esforç-deformació sota compressió de tres aliatges policristal·lins Ni-Fe-Ga. En funció de la composició de l'aliatge i del tractament tèrmic, la distribució de precipitats serà diferent, i consegüentment modificarà les propietats mecàniques de l'aliatge. Les mesures s'han realitzat en aliatges lliures de fase  $\gamma$ , aliatges amb presència de precipitats intergranulars i aliatges amb presència de precipitats inter- i intragranulars. Com era d'esperar, els aliatges que contenen precipitats de fase  $\gamma$  poden arribar a resistir esforços molt més elevats abans de col·lapsar per fractura intergranular.

### 3. 2. Procediment experimental

Es varen produir, en dues colades diferents, tres aliatges policristal·lins de composició nominal  $\text{Ni}_{55-x}\text{Fe}_{18+x}\text{Ga}_{27}$  ( $x = 0, 1, 1.5$ ) mitjançant "induction melting", i a continuació foren sotmesos a diferents tractaments tèrmics. Després de la fabricació, els aliatges de la primera sèrie –colada- es varen sotmetre a un envelliment a 1270 K durant 2 h, en flux d'argó. Aquest tractament tèrmic serà anomenat T2. Per a la segona sèrie d'aliatges fabricats, una part del lingot es va mantenir en les condicions inicials (T0), i una altra part va ser sotmesa a un envelliment a 1270 K durant 6 h (T6), també en flux d'argó. Ambdós tractaments tèrmics, T2 i T6, varen anar seguits d'un refredament lent.

La composició nominal dels aliatges, així com les temperatures de transformació martensítica (TTM)  $M_s$  i  $A_f$ , mesurades per calorimetria diferencial de rastreig (DSC), vénen indicades a la Taula 3.1.

Aliatge -TT	A-T0	A-T2	A-T6	B-T0	B-T2	B-T6	C-T0	C-T2	C-T6
Comp (at.%)	Ni <sub>53.5</sub> Fe <sub>19.5</sub> Ga <sub>27</sub>			Ni <sub>54</sub> Fe <sub>19</sub> Ga <sub>27</sub>			Ni <sub>55</sub> Fe <sub>18</sub> Ga <sub>27</sub>		
$M_s$ (K)	248	249	250	275	269	270	321	309	311
$M_f$ (K)	242	239	241	267	259	260	313	293	301
$A_s$ (K)	250	250	246	274	271	269	320	307	314
$A_f$ (K)	256	258	256	281	282	281	327	321	323

Taula 3.1 Composicions i temperatures  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  i  $A_f$  dels aliatges estudiats, per als diferents tractaments tèrmics.

Les mostres utilitzades en els assaigs de compressió, d'aproximadament  $9 \times 3 \times 3$  mm<sup>3</sup> es varen tallar mitjançant electro-erosió. Els tests es varen dur a terme amb una màquina d'assaigs Zwick Z100 (amb una velocitat de desplaçament de 0.1 mm/min) en un rang de temperatures entre temperatura ambient (291 K) i 373 K en els aliatges A i B, i fins a 403 K en l'aliatge C. La temperatura de la cambra s'ha mesurat amb un termoparell situat al costat de la mostra. Una vegada assolida la temperatura desitjada de la cambra, s'ha esperat 1 hora, abans de començar les mesures, per a assegurar la uniformitat de la temperatura a tota la cambra. D'aquesta forma, els aliatges A i B varen ser estudiats a temperatures per sobre de l'  $A_f$  nominal, en fase austenítica, mentre que l'aliatge C va ser estudiat també a temperatures per sota d'  $M_f$ , entre  $M_f$  i  $A_f$ , i per sobre  $A_f$ . Després de realitzar cada cicle de compressió la mostra era sotmesa a un escalfament a 470 K durant tres minuts, per tal de fer retransformar possibles restes de martensita retinguda.

La microestructura de les mostres ha estat determinada inicialment mitjançant microscòpia òptica. Per a la preparació de la mostra s'ha realitzat un atac electroquímic utilitzant una barreja d'àcid perclòric-etanol (20%-80% Vol.) com a reactiu d'atac. També s'ha fet una caracterització estructural/microestructural mitjançant microscòpia electrònica de transmissió (TEM) prèvia i posterior als assaigs mecànics. La caracterització microscòpica de les fractures de les mostres col·lapsades es va dur a terme mitjançant microscòpia electrònica de rastreig (SEM). En aquest cas no es requereix preparació de la mostra.

Després dels cicles mecànics de compressió, es varen realitzar mesures de dilatometria (aplicant una càrrega de 0.5 MPa) mitjançant l'equip de ciclatge termomecànic –utilitzat en el Capítol 4 i que es detalla en el Capítol 2-, per a avaluar un possible procés d'educació de les mostres causat pel ciclatge mecànic.

### 3.3. Resultats i discussió.

#### 3.3.1 Caracterització estructural/microestructural inicial dels aliatges estudiats.

La microestructura de les diferents mostres depèn tant de la composició com del tractament tèrmic al que s'ha sotmès l'aliatge. Els aliatges de la segona sèrie en estat “as-cast” (tractament T0) són completament lliures de precipitats de fase  $\gamma$ , mentre que les mostres envellides presenten diferents distribucions de precipitats. Les mostres A-T2/T6 i B-T2/T6 contenen partícules de fase  $\gamma$  només en els límits de gra. La quantitat de precipitats inter-granulars en aquests aliatges és similar en totes elles, excepte en l'A-T6, en la qual la concentració és inferior. En els aliatges C-T2 i C-T6 la quantitat de precipitats inter-granulars és major que en els anteriors. Però aquests aliatges, a més, presenten, precipitats intra-granulars. En l'aliatge C-T2 la concentració de precipitats de fase  $\gamma$  és molt elevada en relació a l'aliatge C-T6 (Fig. 3. 1).

Els aliatges C-T2 i C-T6 mostren una distribució de precipitats força diferent si es té en compte que la composició nominal d'ambdós aliatges així com la temperatura del tractament tèrmic és la mateixa. La diferència entre els dos aliatges és que provenen de colades diferents, i a més, els tractaments tèrmics s'han efectuat en forns diferents. Les TTM no mostren grans canvis amb els diferents tractaments tèrmics aplicats (veure Taula 3.1). Atès que tots els tractaments tèrmics anaven seguits d'un refredament lent, el grau d'ordenament atòmic de la fase matriu, el qual afecta de forma important les TTM [7], és aproximadament igual en tots els casos. D'aquesta forma, es pot dir que la presència de precipitats en les quantitats/distribucions que es tracten en aquest treball, no afecta de manera molt important a les temperatures de pic. No obstant això, els pics

de DSC esdevenen més amples en els aliatges que contenen fase  $\gamma$ , com es veurà més endavant.

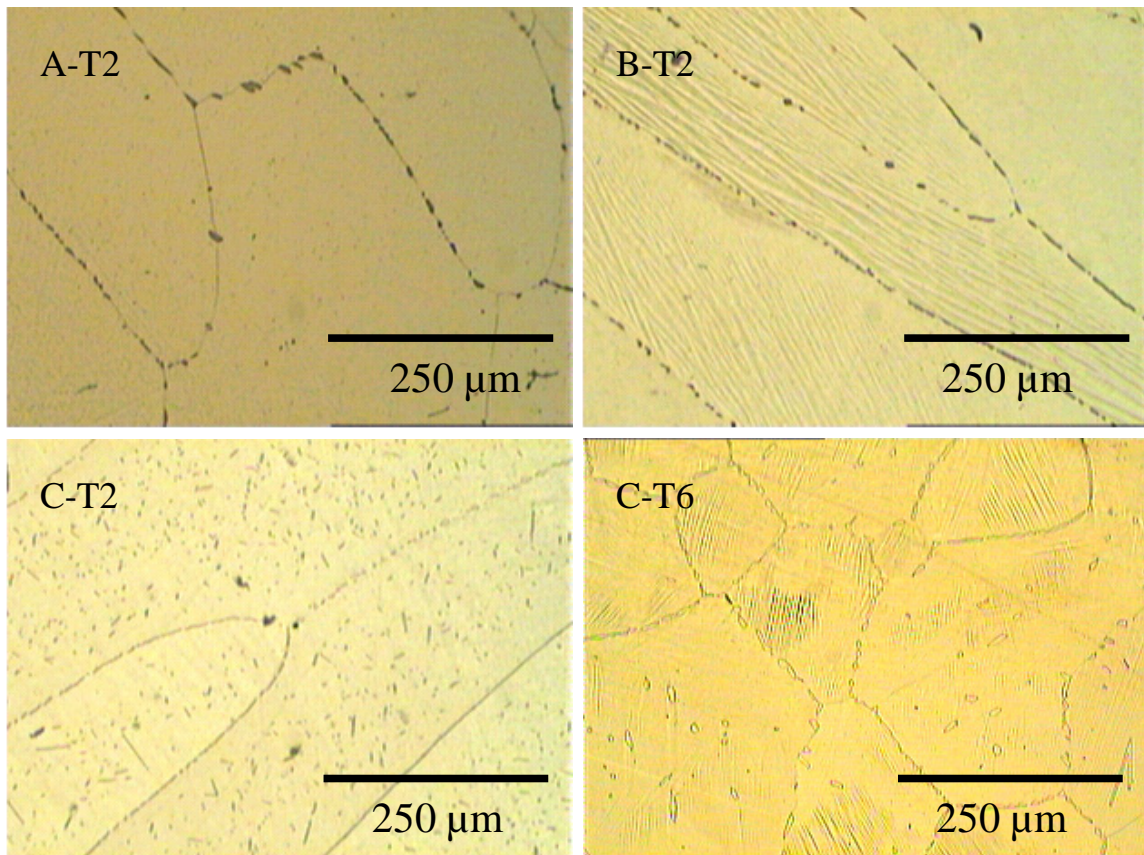


Fig. 3. 1 Imatges de la microestructura dels aliatges A-T2, B-T2, C-T2 i C-T6, obtingudes mitjançant microscòpia òptica.

Mitjançant microscòpia electrònica de transmissió s'han determinat les estructures cristal·lines presents tant de la fase matriu com de la martensita (Fig. 3. 3). El diagrama de difracció de l'aliatge B (imatge *a*) correspon a una estructura cúbica d'ordenament  $L2_1$ . Encara que no se'n mostra cap diagrama de difracció, la fase matriu dels aliatges A i C també presenten un ordenament  $L2_1$ . Els diagrames de difracció dels tres aliatges en fase austenita mostren, en l'eix  $[011]$ , la presència dels màxims de difracció tipus 111 característics de l'ordenament  $L2_1$  (veure, com exemple, la imatge *a* corresponent a l'aliatge B). Com es conegut, aquests aliatges presenten una transformació ordre-desordre a una temperatura al voltant dels 930 K [ref 11] entre les fases B2 i  $L2_1$ , observable mitjançant mesures de calorimetria (Fig. 3. 2).

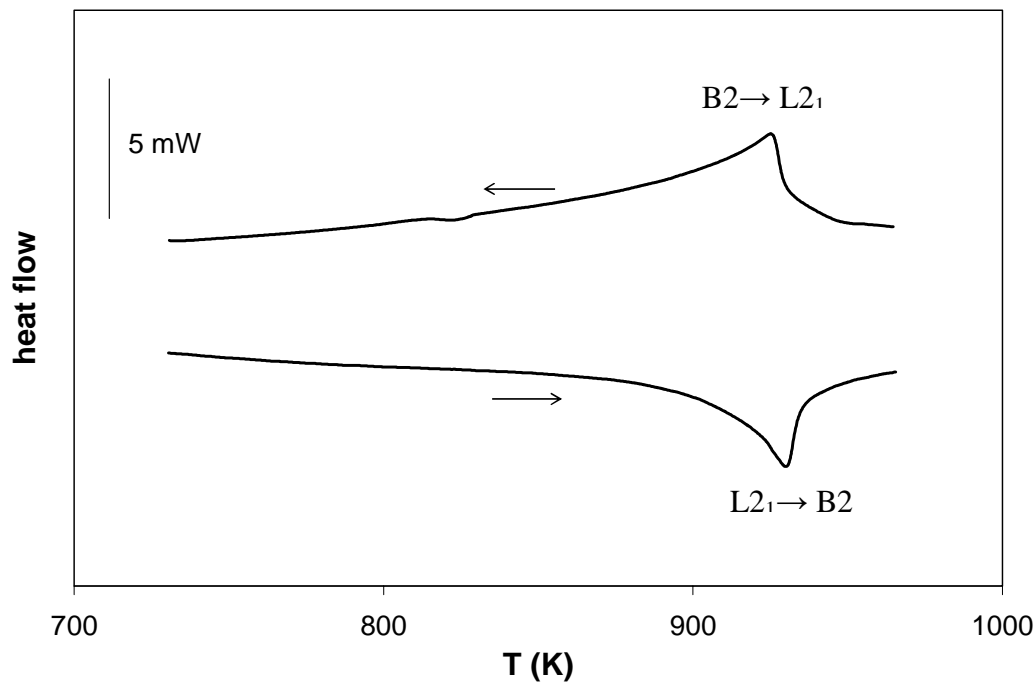


Fig. 3. 2 Transició ordre-desordre entre les fases  $L2_1$  i B2, determinada per calorimetria en l'aliatge C-T0.

La microestructura inicial de les mostres, a més dels precipitats de fase  $\gamma$  esmentats, presenten algunes dislocacions aïllades (Fig. 3. 3 *b*) i petites inclusions disperses dins la matriu (Fig. 3. 3 *c*). El microanàlisi EDX (*energy dispersive X-ray analysis*) d'aquestes inclusions mostra una presència important d'oxigen, per la qual cosa es dedueix que es tracta d'òxids dels elements dels aliatges, formats probablement durant la seva producció. Els diagrames de difracció de la fase  $\gamma$  (Fig. 3. 3 *d*) mostren màxims de difracció de l'estructura FCC ordenada  $L1_2$  (encara que són de baixa intensitat). Es tracta doncs de l'anomenada fase  $\gamma'$  amb ordenament  $L1_2$ .

La fase martensítica induïda per temperatura presenta la coexistència de fins a tres estructures modulades, en els aliatges estudiats. En línies generals, les fases predominants són les martensites 10M o bé 14M, però també s'ha observat la presència d'una nova fase de període 6, la fase 6M, amb una seqüència d'apilament  $(4\bar{2})$  [ref 12]. Exemples de diagrames de difracció de les fases 10M, 14M i 6M es mostren a les imatges *e*, *f* i *g* de la Fig. 3. 3, respectivament.



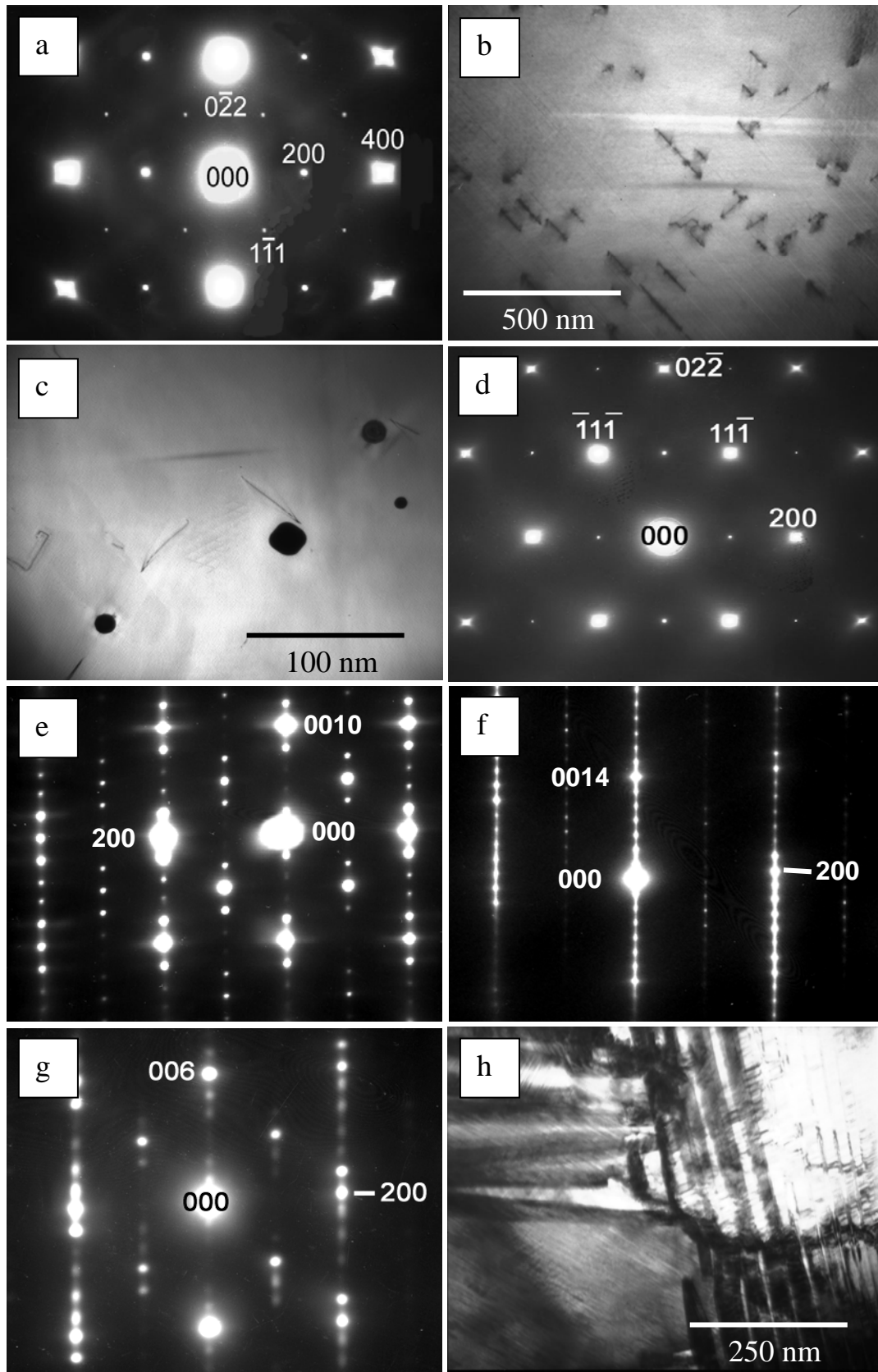


Fig. 3. 3 Imatges i diagrames de difracció obtingudes mitjançant microscòpia electrònica de transmissió dels aliatges A, B i C.

En els aliatges B i C la fase martensítica predominant és la 14M, tot i que també s'observen algunes regions de martensita 10M i també 6M. En l'aliatge A succeeix el contrari, la major part de la martensita en la zona observable amb el microscopi és 10M, mentre que també s'ha pogut observar la presència de regions de martensita 14M i 6M. Finalment en la Fig. 3. 3 *h* es pot apreciar un sistema de variants autoacomodades de martensita tèrmica corresponents a l'aliatge C.

### 3.3.2 Caracterització mecànica

El comportament mecànic d'aquests aliatges policristal·lins mostra una gran dependència amb la microestructura. La presència i la ubicació de precipitats de fase  $\gamma$  té un efecte molt rellevant en la ductilitat del material, així com en alguns paràmetres característics dels aliatges amb memòria de forma, com per exemple la deformació associada a la transformació i l'enduriment del 'plateau' de transformació [ref 13].

#### 3.3.2.1 Mostres amb molt baix contingut de fase $\gamma$

Les mostres lliures de fase  $\gamma$  (aliatges A, B i C després del tractament T0) presenten una elevada fragilitat. En aquestes mostres les fissures comencen a propagar des del primer cicle mecànic, i després de 4 ò 5 cicles la mostra col·lapsa per fractura intergranular. El màxim esforç que aquestes mostres són capaces de suportar és al voltant de 250 MPa, per a qualsevol de les tres composicions, indiferentment de si es troben en austenita (aliatges A i B) o en martensita (aliatge C). La deformació total que assolixen aquestes mostres és de l'ordre del 3.5-4 %, amb una total recuperació en descarregar, quan s'indueix la transformació per esforç per sobre d' $A_f$ . Per a donar una referència de la fragilitat dels aliatges lliures de fase  $\gamma$ , es pot avançar que els aliatges amb fase  $\gamma$  intergranular són capaços de suportar tensions de compressió de 500 MPa i un major nombre de cicles (al voltant de 50) sense provocar propagació de fissures. Així doncs, la presència de precipitats intergranulars millora la cohesió entre grans, i en conseqüència, incrementa la ductilitat del material.

En l'aliatge A-T6, amb un baix contingut de precipitats intergranulars, va ser possible realitzar cicles a només dues temperatures diferents per sobre d' $A_f$  (4 cicles en total), abans del col·lapse de la mostra. A 290 K comencen a propagar algunes fissures, però, tot i així, el cicle esforç-deformació presenta un comportament normal, amb una deformació associada a la transformació bastant elevada i amb un enduriment reduït (Fig. 3. 4). La corba enregistrada a 303 K, partint amb una mostra ja amb fissures, presenta algunes diferències. La zona elàstica té un pendent menor que en el cicle a 290 K. L'existència de fissures provoca que en comprimir la mostra hi pugui haver un fàcil lliscament en els límits de gra descohesionats, la qual cosa condueix a grans deformacions en règim aparentment elàstic, és a dir, un baix mòdul de Young. De la mateixa manera es justifica, que la deformació total sigui major que en la primera corba, però, tot i així, la mostra recupera tota la deformació després de la descàrrega. Val la pena notar que en els valors més alts de càrrega de la corba a 303 K s'observen petites caigudes de l'esforç causades per la propagació de fissures, fet que demostra l'imminent col·lapse de la mostra.

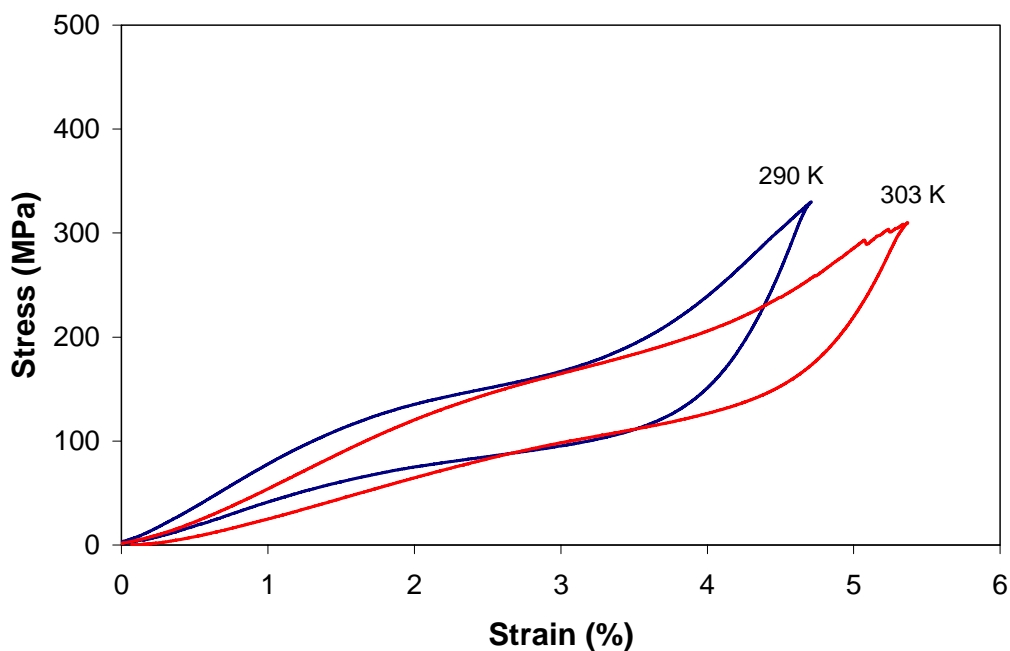


Fig. 3. 4 Corbes esforç-deformació enregistrades a diferents temperatures en l'aliatge A-T6. En aquesta figura, de la mateixa manera que en els altres gràfics  $\sigma$ - $\epsilon$ , l'esforç i la deformació s'expressen en valor absolut.

La caracterització microscòpica, mitjançant SEM, permet estudiar els mecanismes de fractura de les mostres més fràgils. En les mostres lliures de precipitats (Fig. 3. 5 *a* i *b*) la fractura separa els grans de forma neta –la superfície dels grans està intacta-, fet que denota que la unió entre grans és molt feble en absència de precipitats. A més, aparentment tampoc hi ha deformació per part dels grans. Els aliatges que contenen una petita quantitat de fase  $\gamma$  intergranular també col·lapsen després de pocs cicles mecànics, però en aquest cas hi ha evidències de que la cohesió entre grans és més elevada.

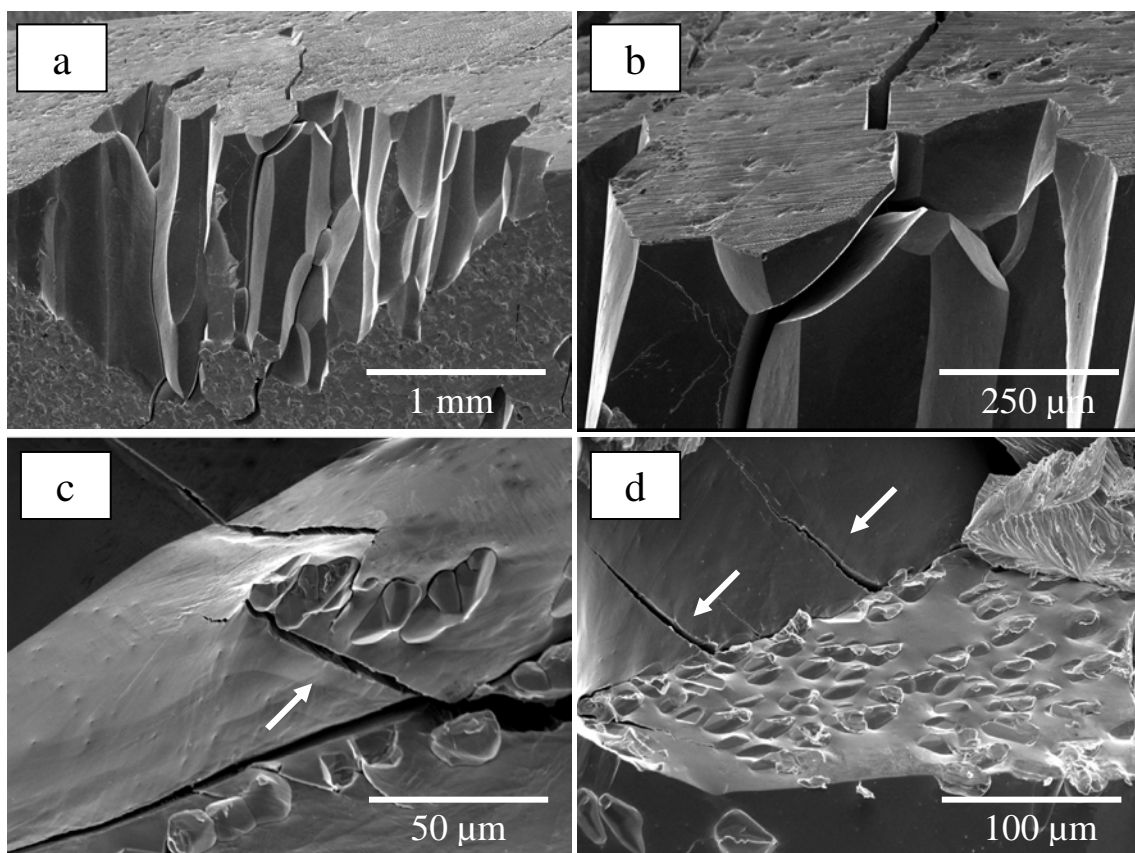


Fig. 3. 5 Imatges obtingudes per SEM de fractures generades per cicles mecànics de compressió. Les imatges 'a' i 'b' corresponen a l'aliatge A-T0, lliure de fase  $\gamma$ , mentre que les imatges 'c' i 'd' corresponen a l'aliatge A-T2, amb una baixa quantitat de precipitats.

Les imatges 'c' i 'd' de la Fig. 3. 5 corresponen a fractures de mostres amb baixa contingut de fase  $\gamma$ . En ambdues imatges s'observa les superfícies dels grans intactes amb partícules de fase  $\gamma$  incrustades, però a més s'observen fissures intragranulars

importants en alguns dels grans (marcades amb fletxes a la Fig. 3. 5 d). Això significa que la cohesió entre grans, en presència de precipitats, millora fins a tal punt que en alguns grans, en no poder acomodar la deformació -no poden lliscar a través dels límits de gra- es produeixen unes tensions de cisalla que condueixen a la generació i propagació de fissures intragranulars.

### 3.3.2.2 Mostres amb major contingut de fase $\gamma$

La Fig. 3. 6 mostra algunes de les corbes esforç-deformació enregistrades en la mostra A-T2 a diferents temperatures per sobre d' $A_f$ , per tant, partint de la fase austenita  $L2_1$ . En tot el domini de temperatures estudiat el material mostra un comportament superelàstic amb una total recuperació de la deformació després de la descàrrega. Totes les corbes mostren una única etapa, en la qual s'assoleixen deformacions associades a la transformació lleugerament superiors al 2 % a temperatura ambient.

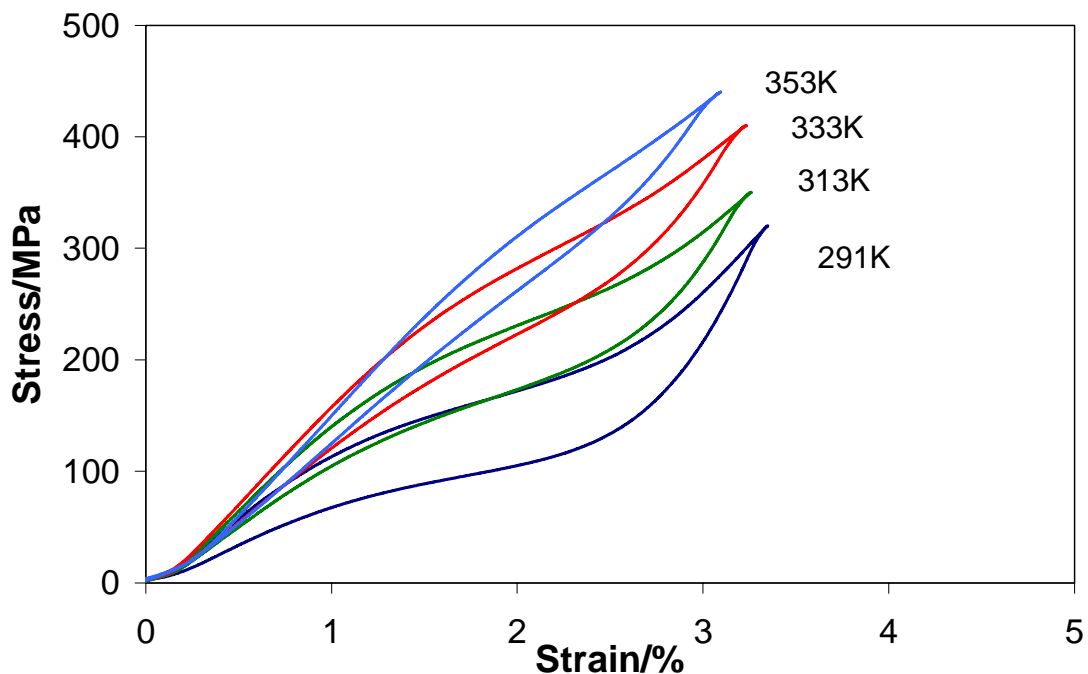


Fig. 3. 6 Algunes de les corbes esforç-deformació enregistrades a diferents temperatures en l'aliatge A-T2.

El comportament mecànic sota compressió de l'aliatge B-T2 és molt similar al de l'A-T2, tal i com es podia esperar a causa de la similitud de les seves microestructures (Fig. 3. 7). En la corba enregistrada a temperatura ambient s'observa que no hi ha una total recuperació de la longitud inicial, quedant una certa deformació romanent. Aquest fet s'associa a que no hi ha una total retransformació a austenita, tot i que la temperatura d'assaig està per sobre d' $A_f$ . Així, la fase martensítica romanent, que es troba en la forma reorientada és la causa de que no hi hagi una total recuperació de la deformació.

L'increment d'esforç des de l'inici fins al final de la transformació induïda per esforç és el mateix a qualsevol temperatura, però la deformació de transformació va disminueix amb la temperatura. Com a resultat el pendent del 'plateau' augmenta amb la temperatura. Cal indicar que en els aliatges A-T2 i B-T2 no es varen fer assaigs a temperatures per sobre de 353/363 K (en els aliatges C-T2/T6 s'arriba a 403 K) perquè a temperatures més elevades a l'enduriment és tan gran que pràcticament no es pot distingir el 'plateau' de la regió elàstica –càrrega en austenita-.

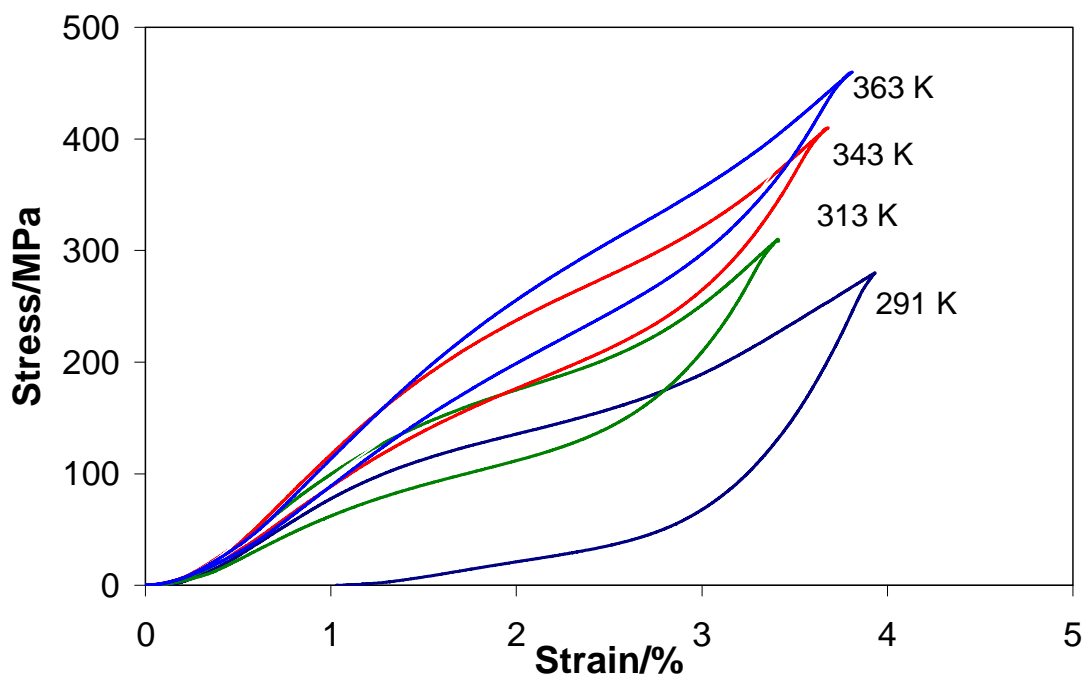


Fig. 3. 7 Algunes de les corbes esforç-deformació enregistrades a diferents temperatures en l'aliatge B-T2.

La Fig. 3. 8 presenta algunes de les corbes esforç-deformació corresponents a l'aliatge C-T6. Les mesures realitzades a temperatura ambient -291 K-, en fase martensítica, corresponen a la reorientació de variants. En descarregar, aquesta reorientació dóna lloc a una deformació romanent d'un 2.4 %. Fins i tot a 333 K, a prop d'  $A_f$ , s'observa una deformació romanent després de la descàrrega. A temperatures més elevades, l'aliatge presenta un comportament superelàstic, tot i que les deformacions associades a la transformació martensítica són menors que les observades en els aliatges A i B, a causa de la presència de precipitats de fase  $\gamma$  intragranulars.

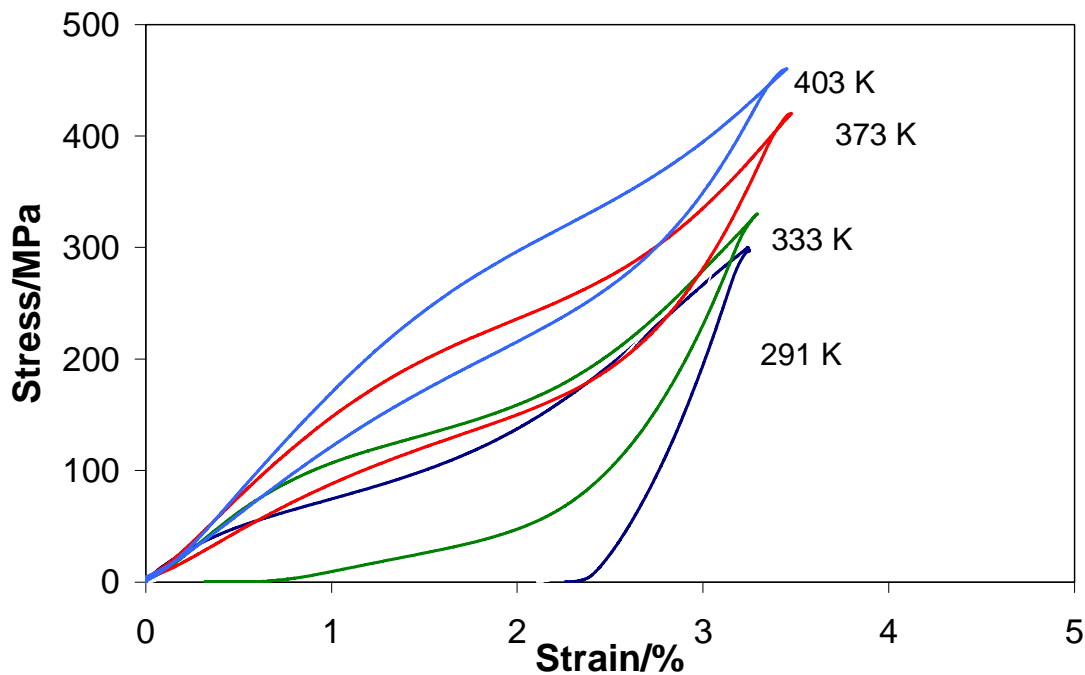


Fig. 3. 8 . Algunes de les corbes esforç-deformació enregistrades a diferents temperatures en l'aliatge C-T6.

Algunes de les corbes esforç-deformació, corresponents a l'aliatge C-T2 es mostren en la Fig. 3. 9. Igual que succeïa en l'aliatge C-T6, la corba enregistrada a 291 K –per sota d' $M_s$ -, que correspon a la reorientació de les variants de martensítica preexistents, condueix a una deformació romanent del 2.0 % després de la descàrrega. A temperatures superiors a 333 K, és a dir per sobre d'  $A_f$ , l'aliatge mostra un comportament superelàstic, amb una total recuperació de la deformació després de la descàrrega. La deformació associada a la transformació martensítica, en aquest aliatge, és menor que en la mostra C-T6, fet que s'atribueix a la major quantitat de precipitats intragranulars de fase  $\gamma$ .

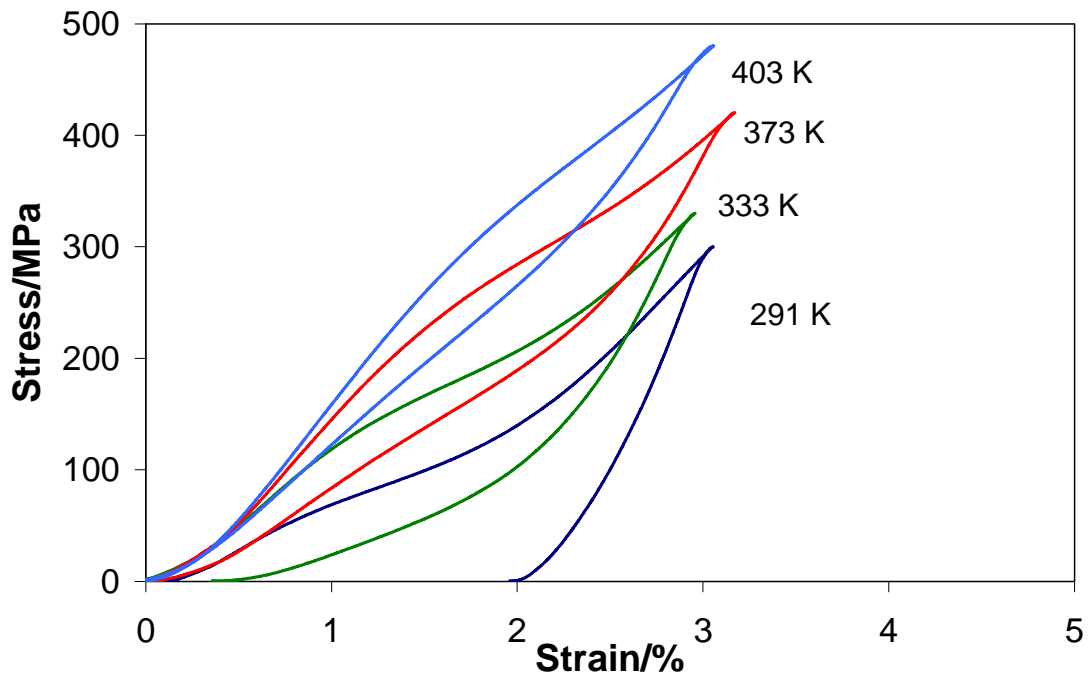


Fig. 3. 9 Algunes de les corbes esforç-deformació enregistrades a diferents temperatures en l'aliatge C-T2.

En alguns treballs basats en les propietats mecàniques de monocristalls Ni-Fe-Ga en assaigs de compressió [ref 7][ref 8][ref 9][ref 10], s'ha pogut fer assignació de les fases de martensita induïdes en els cicles esforç-deformació realitzats a diferents temperatures, basant-se en la deformació associada a la transformació i en la histèresi dels cicles. Tots ells, coincideixen en que a esforços baixos s'indueixen les martensites modulades 10M i 14M i, a esforços més elevats, la martensita no modulada,  $L1_0$ . Però el llindar d'esforç pel qual es formen les martensites modulades o no modulada, varia substancialment segons l'autor (uns 70 MPa en un cas [ref 8] i per sobre dels 200 MPa en un altre cas [ref 7], en condicions de tensió en la direcció [100]). En agregats policristal·lins, en els que cada gra presenta una orientació diferent, les deformacions assolides són llunyanes a les màximes teòriques i la histèresi de les corbes esforç-deformació no varia significativament amb la temperatura. D'aquesta manera, resulta extremadament difícil establir les seqüències de transformació per a cada temperatura. Mitjançant TEM s'ha determinat que en els aliatges estudiats hi ha coexistència de les martensites modulades 10M, 14M i 6M en induir la transformació tèrmicament. Podem pensar que en induir la transformació a esforços baixos, s'indueix una barreja de les esmentades martensites modulades. Però no es pot establir amb certesa si s'assoleixen esforços suficientment elevats com per a induir la formació de la martensita no



modulada,  $L1_0$  -sota compressió l'esforç crític per a induir la fase  $L1_0$  és d'uns 450 MPa en la direcció [100] [ref 7]-.

### 3.3.3 Efecte de la microestructura en les propietats mecàniques

La Fig. 3. 10 mostra corbes esforç-deformació d'alguns dels aliatges i tractaments tèrmics estudiats, enregistrades a la mateixa distància en temperatura respecte d'  $M_s$  (50 K per sobre d' $M_s$  aproximadament). El gràfic permet comparar l'efecte dels precipitats en funció de la seva quantitat i ubicació [ref 13]. L'aliatge A-T0 (totalment lliure de fase  $\gamma$ ) presenta un llarg 'plateau', la qual cosa significa una gran deformació associada a la transformació martensítica. Els aliatges exhibeixen un enduriment creixent en augmentar el contingut de partícules de fase  $\gamma$ , fet que es manifesta mitjançant un increment del pendent del 'plateau' de transformació. D'aquesta forma, en l'aliatge A-T0 el pendent del 'plateau' és baix, mentre que en els aliatges B-T6, C-T6 i C-T2 –amb un contingut creixent de precipitats- el pendent del 'plateau' augmenta amb el contingut de precipitats.

El mòdul elàstic, a una mateixa distància en temperatura respecte d' $M_s$ , és molt similar en els aliatges que contenen precipitats, ja sigui únicament intergranulars (A-T2, B-T2 i B-T6), o bé inter- i intragranulars (C-T6 i C-T2). En canvi en els aliatges lliures de precipitats (A/B/C-T0) el mòdul elàstic del material disminueix, possiblement a causa de les fractures en els límits de gra, amb una cohesió molt pobre, les quals permeten una mobilitat important.

Tal i com s'havia comentat anteriorment, el comportament mecànic sota compressió dels aliatges A-T2 i B-T6 és molt similar, a pesar de que el contingut de precipitats intergranulars és lleugerament major en l'aliatge B-T6 que en l'A-T2. El mòdul elàstic així com la deformació de transformació i l'enduriment del 'plateau' són pràcticament idèntics. En els aliatges A-T2 i B-T6 la deformació de transformació és lleugerament inferior a l'aliatge B-T2, aquest darrer amb major quantitat de partícules de fase  $\gamma$  intergranular. Aquest fet es deu a que, la millor unió entre grans causada per major quantitat de precipitats intergranulars, provoca una creixent dificultat per a acomodar la deformació amb els grans adjacents.

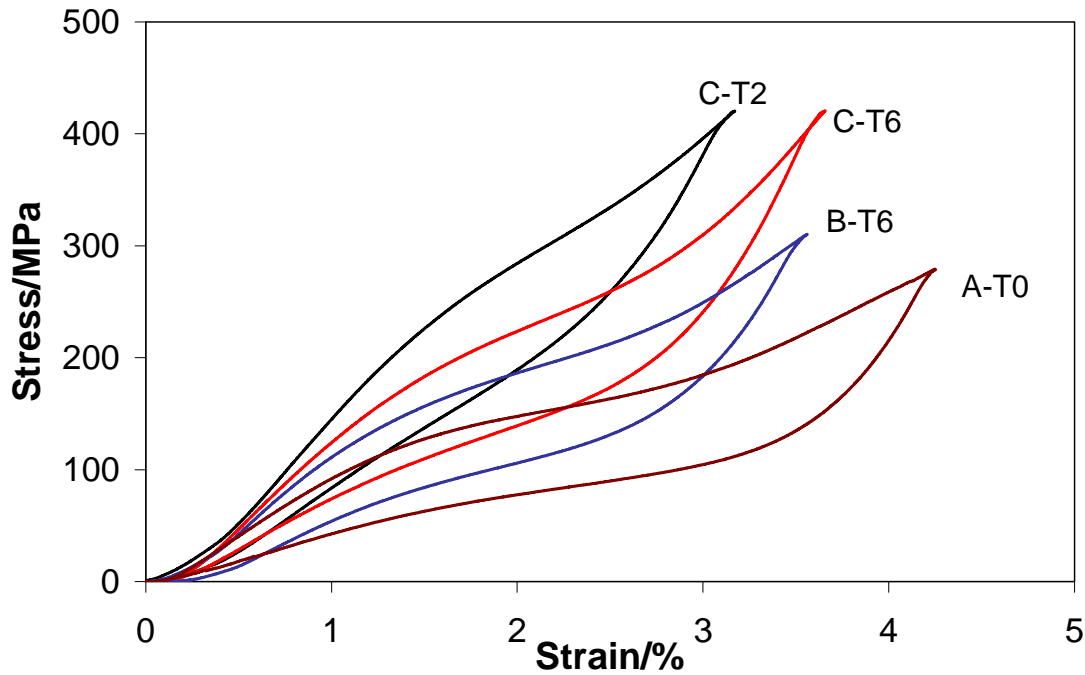


Fig. 3. 10 Efecte de la distribució de precipitats en el comportament esforç-deformació. Totes les corbes  $\sigma$ - $\epsilon$  corresponen a un temperatura d'aproximadament 50 K per sobre d' $M_s$ .

Els aliatges amb presència de precipitats intragranulars (C-T6 i C-T2) es caracteritzen per la reduïda deformació i l'elevat enduriment associat a la transformació martensítica. Els precipitats intragranulars, d'una grandària d'unes 10  $\mu\text{m}$ , són excessivament grans per a quedar inclosos dins les plaques de martensita, de forma que interrompen la continuïtat de les plaques. Per aquest motiu la longitud d'aquestes plaques de martensita ve limitada per la distància entre precipitats. A causa de la relació que existeix entre la longitud de les plaques i la seva deformació associada, els aliatges que contenen precipitats intragranulars presenten una deformació de transformació menor que la dels aliatges que contenen únicament partícules intergranulars. En les transformacions induïdes per esforç, els camps d'esforços inhomogenis al voltant dels precipitats, podria promoure, també, la formació de variants diferents a aquelles seleccionades per l'esforç extern, la qual cosa reduiria la deformació macroscòpica aconseguida.

Els aliatges B-T2 i B-T6, d'igual microestructura, tot i que provenen de diferents colades, donen idèntics resultats en les corbes esforç-deformació. Cal afegir que de

cada aliatge s'han provat com a mínim 2 mostres, amb uns resultats totalment reproductibles.

### 3.3.4 Efecte dels precipitats en la transformació martensítica tèrmica

El fet de que la transformació martensítica transcorri en un domini d'esforços més ampli en aliatges amb un alt contingut en precipitats intragranulars que en aliatges lliures de fase  $\gamma$ , s'observa anàlogament en termes de temperatura també en les mesures de calorimetria (DSC). Les mesures de calorimetria dels aliatges A-T2, B-T2, C-T6 i C-T2 (amb ordre creixent de quantitat de fase  $\gamma$ ) es mostren a la Fig. 3. 11. En el diagrama es representa el flux de calor per unitat de massa –de la mostra– en funció de la temperatura. Tal i com mostra la figura, la transformació transcorre en un ampli rang de temperatures en el cas de la C-T2, que presenta un pic més ample, mentre que per a la B-T0 (lliure de fase  $\gamma$ ), transforma en un rang de temperatures molt més reduït. La causa d'aquest eixamplament és la presència de precipitats de fase  $\gamma$  a l'interior dels grans. La formació d'aquests generen una heterogeneïtat de composició i un estat de tensions residuals que provoquen que el subrefredament necessari per a induir tèrmicament la transformació sigui diferent a les diferents regions del material.

L'àrea dels pics de les mesures de calorimetria és equivalent al calor associat a la transformació martensítica. D'acord amb aquestes mesures, el calor per unitat de massa corresponent a la transformació en l'aliatge B-T0 és de 5.1 J/g, en el B-T2 de 4.2 J/g, en el C-T6 és de 3.8 J/g, i en el C-T2 disminueix fins a 3.4 J/g. Com es pot apreciar, en augmentar el contingut de fase  $\gamma$ , el calor de transformació disminueix.

En comparar el termograma de l'aliatge C-T2 amb el C-T6, o bé, el B-T0 amb el B-T2, es veu com per a una mateixa composició les TTM's es desplacen lleugerament cap a temperatures més baixes quan el contingut de fase  $\gamma$  augmenta.

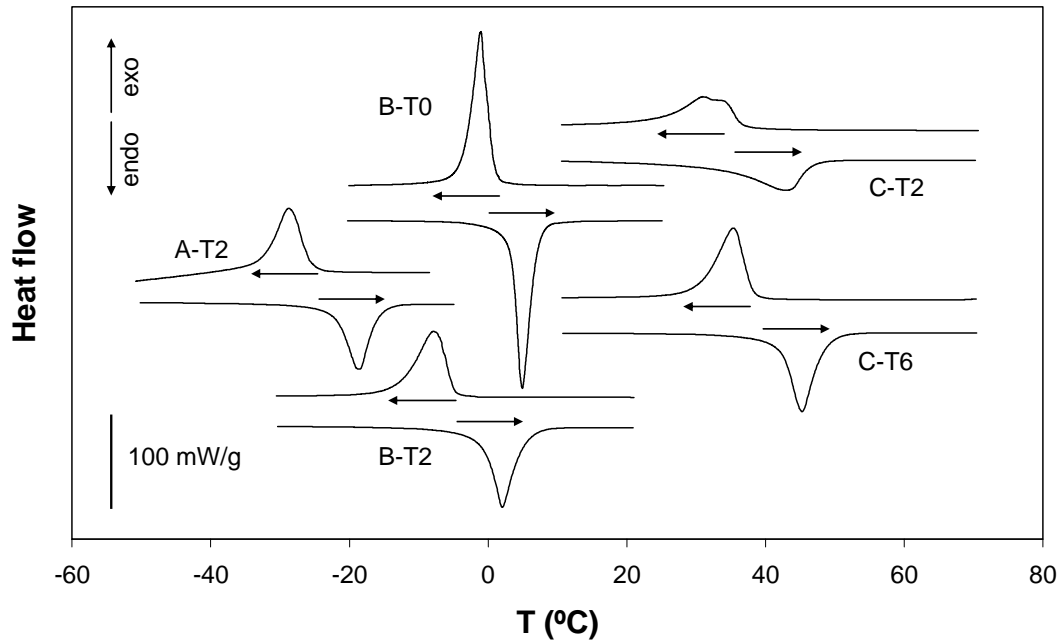


Fig. 3. 11 *Diagrama de calorimetria dels aliatges A-T2, B-T2, C-T6 i C-T2, amb ordre creixent de quantitat de fase  $\gamma$ . Els pics corresponen a les transformacions directa (pic exotèrmic) i inversa (pic endotèrmic).*

La microestructura de l'aliatge C-T2, com s'ha vist abans, presenta una gran dispersió de precipitats a l'interior del gra. Les imatges de microscòpia electrònica de rastreig (SEM) revelen que aquests precipitats interrompen la continuïtat de les plaques de martensita. La fase  $\gamma$  dels precipitats és, en comparació amb la matriu –fase  $\beta$ –, rica en Fe i pobra en Ga, mentre que la concentració de Ni es manté aproximadament constant. Durant el creixement dels precipitats els àtoms de Fe de la matriu difonen cap al precipitat, de forma que la zona de la matriu que envolta el precipitat és pobra en Fe (Fig. 3. 12). Les mesures de composició al voltant dels precipitats de fase  $\gamma$ , mitjançant EDX, confirmen aquest fet.

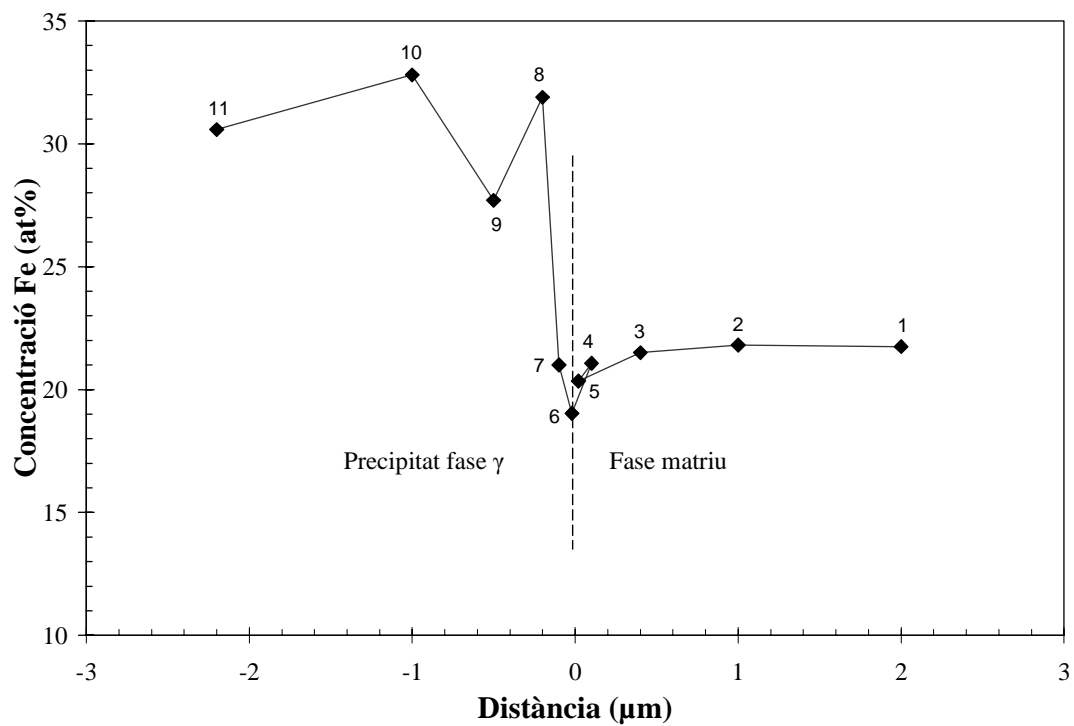
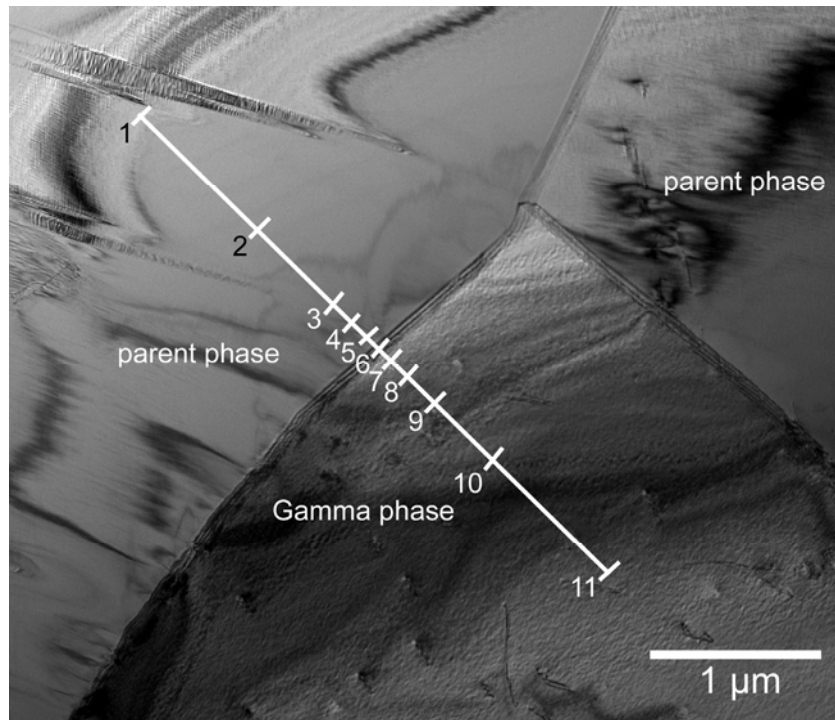


Fig. 3. 12 La concentració de Fe és diferent per a la fase  $\gamma$  (precipitat) i la fase  $\beta$  (matriu). La figura mostra com varia el contingut en Fe a les zones pròximes a la interfase. La imatge de TEM de l'aliatge A indica els punts sobre els que s'ha determinat la composició.

Així, en aquesta regió, en ser més pobra en Fe, la relació electró/àtom disminueix –els àtoms de Fe aporten un nombre d'electrons major que els de Ga- de forma que les temperatures de transformació disminueixen [ref 16].

La formació de precipitats de fase  $\gamma$  comporta un canvi en l'estructura cristal·lina. En ser els paràmetres de xarxa diferents a la matriu, el volum que ocupa el precipitat varia, de forma que a la regió colindant entre ambdues fases es generen esforços residuals, de tensió o bé compressió, depenent del signe de l'increment de volum[ref 16].

Les tensions que generen els precipitats al seu voltant, i, sobretot, el gradient de composició al voltant del precipitat fan que la transformació martensítica en aquesta regió no tingui lloc en el mateix domini de temperatures que la resta de la matriu. La Fig. 3. 13 –obtinguda per SEM-, que il·lustra aquest fet, mostra un precipitat intragranular a l'aliatge C-T2 a temperatura ambient –en fase martensítica- en la que s'observa com les plaques de martensita no creixen fins a ocupar tota la fase matriu, sinó que s'aturen a una certa distància del precipitat.

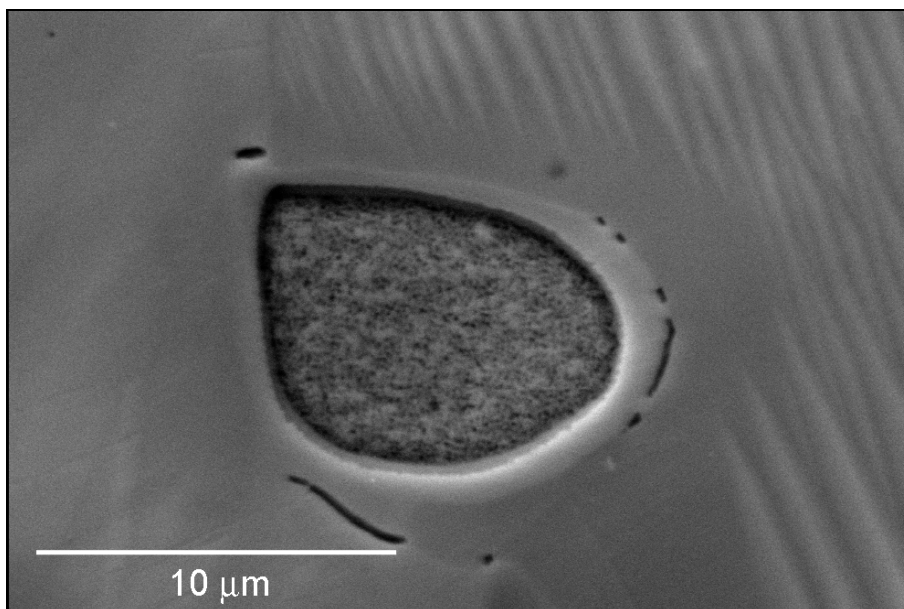


Fig. 3. 13 La micrografia de l'aliatge C-T2, obtinguda per SEM, mostra una regió de la fase matriu al voltant d'un precipitat de fase  $\gamma$  on no hi té lloc la transformació martensítica.

Així, hi ha una fracció del material que pot arribar a no transformar, i que per tant no es deforma per efecte del canvi de fase. Aquesta fracció de material inclou el precipitat i una regió –de la fase matriu- d'uns micròmetres al seu voltant. Atesa l'elevada concentració de precipitats a l'interior dels grans en aquest aliatge (Fig. 3. 14), la disminució de la deformació provocada per la presència de precipitats de fase  $\gamma$  és força important. A més, els precipitats, així com qualsevol altre discontinuïtat, dificulten el pas de la forma multivariant a un sistema aproximadament monovariant en aplicar una càrrega, ja que per a acomodar l'esforç extern en aquest sistema irregular és necessària la 'generació' de diferents variants al voltant dels precipitats.

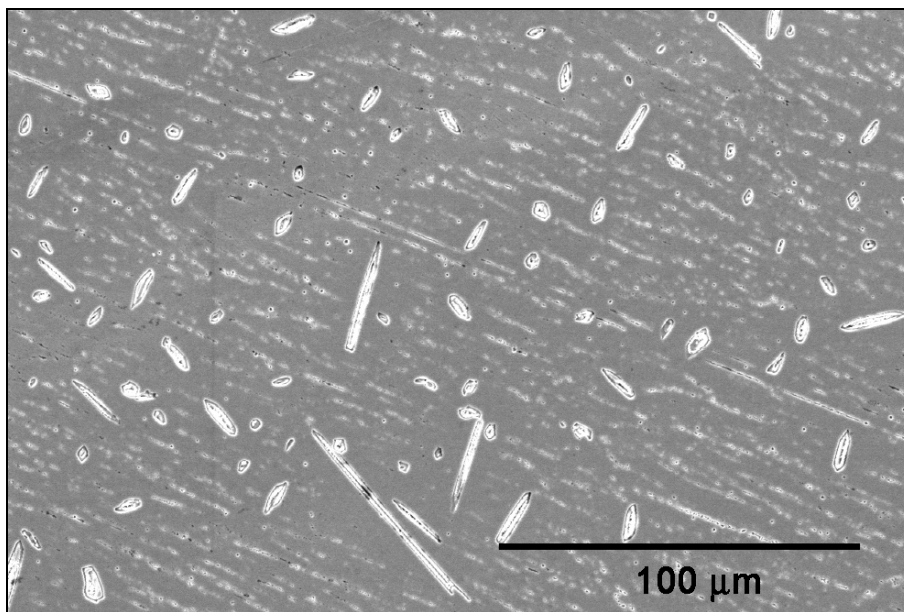


Fig. 3. 14 La micrografia, obtinguda per SEM, mostra l'elevada concentració de precipitats de fase  $\gamma$  intragranulars a l'aliatge C-T2.

### 3.3.5 Dependència de la deformació de transformació amb la temperatura

Com s'ha pogut apreciar anteriorment, en els gràfics  $\sigma$ - $\epsilon$  dels diferents aliats estudiats, existeix una dependència de la deformació associada a la transformació amb la temperatura. Tal i com mostra la Fig. 3. 15, a mesura que la temperatura d'assaig augmenta la deformació associada a la transformació disminueix. Aquest fenomen sembla estar associat a la dependència dels paràmetres de xarxa (relació  $c/a$ ) de la

martensita amb la temperatura. D'acord amb l'estudi realitzat per Glavatska et al. en aliatges Ni-Mn-Ga [ref 17][ref 18] existeix una dependència lineal entre la tetragonalitat ( $c/a$ ) de la martensita 10M i la temperatura, segons la qual la relació  $c/a$  augmenta (es fa més propera a 1) en augmentar la temperatura. D'acord amb aquesta dependència i partir dels paràmetres de xarxa de l'aliatge  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  [ref 19], es poden justificar variacions de deformació de 0.025% per cada grau kelvin de temperatura en aquest aliatge. Donades les analogies cristal·logràfiques entre els aliatges Ni-Mn-Ga i els Ni-Fe-Ga –en ambdós aliatges es formen els mateixos tipus de martensita–, es pot considerar la mateixa variació en els paràmetres de xarxa ( $c/a$ ) amb la temperatura en els aliatges tipus Heusler de Ni-Fe-Ga. En els aliatges policristal·lins estudiats, les variacions són de 0.016%/K pels aliatges A-T2 i B-T2 i de 0.005 %/K en els aliatges C-T2/T6. Aquestes variacions queden per sota de les corresponents als canvis de  $c/a$  (de 0.025 %/K), però cal considerar que aquests aliatges són policristal·lins, amb la qual cosa les deformacions macroscòpiques són molt inferiors a les que s'obtenen en monocristalls, de manera que és d'esperar que la variació de la deformació amb la temperatura també serà menor, de forma proporcional.

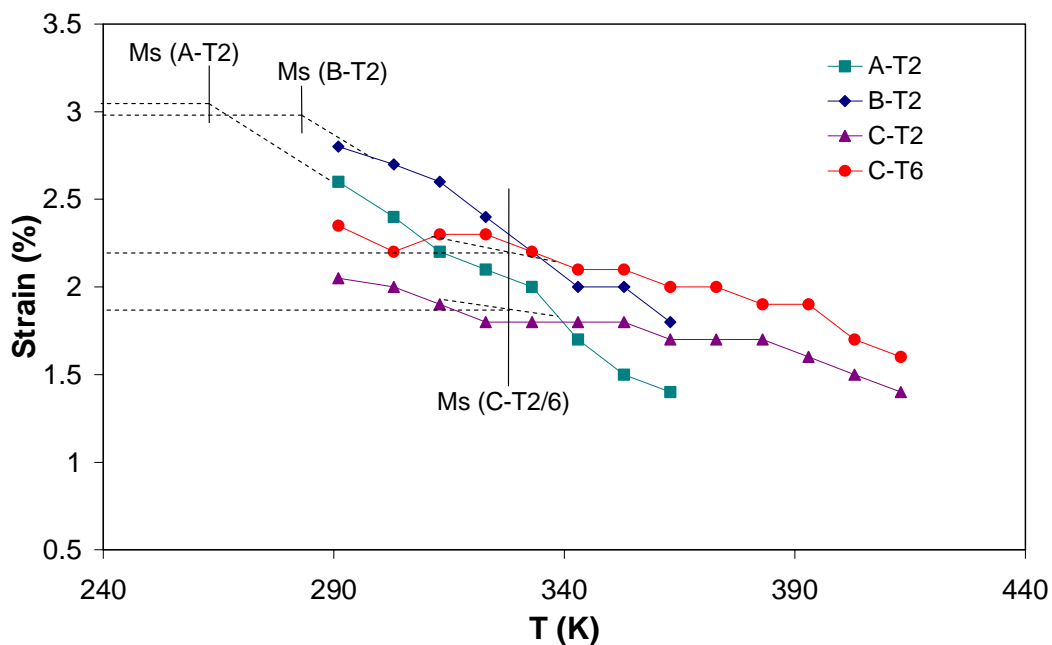


Fig. 3. 15 Dependència de deformació associada a la transformació martensítica amb la temperatura per als aliatges A-T2, B-T2, C-T2 i C-T6.



Com es veurà en el capítol 5, en un treball realitzat amb monocristalls, s'ha trobat uns valors experimentals de deformació coincidents amb els previstos segons la variació dels paràmetres de xarxa amb la temperatura.

### 3.3.6 Dependència de l'esforç crític amb la temperatura

Els assaigs realitzats a diferents temperatures confirmen la dependència lineal de l'esforç crític per a induir la transformació amb la temperatura (Fig. 3. 16). Els esforços crítics han estat determinats com el punt de creuament entre la tangent a la regió de càrrega elàstica de l'austenita i la tangent al 'plateau' de transformació. Els valors experimentals de les constant de Clausius-Clapeyron,  $d\sigma_c/dT$ , són molt similars per als diferents aliatges: 2.4 MPa/K per a l' A-T2, 2.1 MPa/K per al B-T2/T6, 2.3 MPa/K per al C-T2 i 2.1 MPa/K per al C-T6. D'aquesta forma, els valors de les constants semblen no dependre fortament de la microestructura, almenys en els casos estudiats.

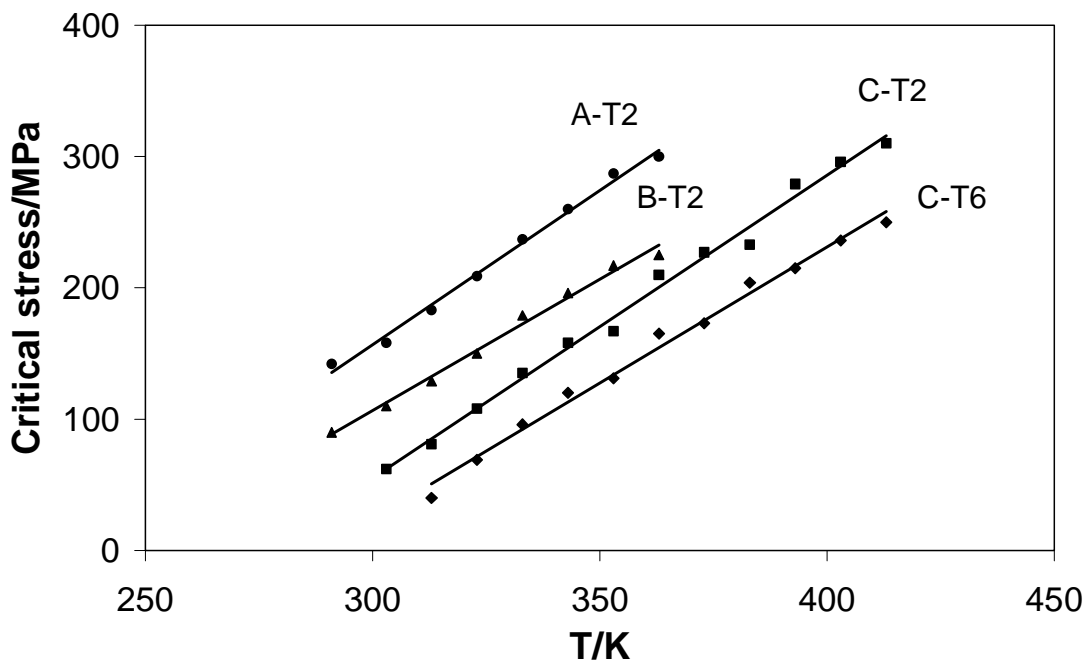


Fig. 3. 16. Dependència de l'esforç crític per a induir la transformació martensítica amb la temperatura per als aliatges A-T2, B-T2, C-T2 i C-T6.

A partir dels valors de deformació associada a la transformació martensítica,  $\epsilon_{tr}$ , i de les seves variacions d'entalpia (calor de transformació) associades, aplicant l'equació del tipus Clausius-Clapeyron [ref 20],

$$\frac{d\sigma_c}{dT} = -\frac{\rho\Delta S}{\epsilon_{tr}} \quad (\text{eq. 3.1})$$

es pot obtenir una estimació dels valors teòrics de les constants de Clausius-Clapeyron, per a les mostres estudiades. El quocient:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_0} \quad (\text{eq. 3.2})$$

es calcula considerant  $\Delta H$  igual al calor de transformació, mentre per a  $T_0$  es pren com a valor la temperatura de pic de la transformació (els valors de  $\Delta H$  i de  $T_0$  han estat obtinguts, en aquest cas, mitjançant calorimetria –DSC-). Així doncs, els valors de variació d'entropia associada a la transformació martensítica són els següents (Taula 3. 2).

Mostra	$T_0$ / K	$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$\Delta S/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
A-T2	236	-3.4	-0.015
B-T2	265	-4.0	-0.015
C-T2	304	-3.6	-0.012
C-T6	307	-4.1	-0.013

Taula 3. 2 *Valors de l'entropia de la transformació, calculats a partir de entalpia i les temperatures de pic de la transformació, aquestes últimes determinades per calorimetria.*

Per tal de comprovar la bondat de  $\Delta S$  en l'aproximació donada per l'equació 3.2, per un dels casos estudiats –mostra C-T6- s'ha realitzat el càlcul d'una forma més acurada (utilitzant l'equació 3.3). El resultat obtingut és el mateix en les tres primeres xifres significatives. D'aquesta forma l'aproximació inicial es pot donar per vàlida.

$$\Delta S = \int \frac{W(t)dt}{T(t)} \quad (\text{eq. 3.3})$$

Com a valor de deformació,  $\varepsilon_{tr}$ , es pren l'obtingut per extrapolació a la temperatura  $M_s$ , a partir dels valors de deformació dels assaigs de compressió, i la densitat del material,  $\rho$ , d'aquest aliatges és de  $7.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Els valors teòrics, obtinguts per aplicació de l'equació 3.1, així com els experimentals, de les constants de Clausius-Clapeyron per als tres aliatges es detallen a la Taula 3. 3.

<b>Mostra</b>	<b><math>\Delta S/ \text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}</math></b>	<b><math>\varepsilon</math></b>	<b><math>d\sigma/dT</math> teòric <math>\text{MPa}\cdot\text{K}^{-1}</math></b>	<b><math>d\sigma/dT</math> exp. <math>\text{MPa}\cdot\text{K}^{-1}</math></b>
A-T2	-0.015	-0.030	-3.9	-2.4
B-T2	-0.015	-0.030	-3.9	-2.1
C-T2	-0.012	-0.020	-4.7	-2.3
C-T6	-0.013	-0.024	-4.3	-2.1

Taula 3. 3 *Resultats dels càlculs de les constants  $d\sigma/dT$  a partir de l'equació Clausius-Clapeyron, en comparació amb els valors experimentals.*

El mètode utilitzat per a determinar l'esforç crític pot ser el causant de que les constant de Clausius-Clapeyron experimentals siguin més baixes que les teòriques. Cal recordar que els esforços crítics han estat determinats com al punt de creuament entre la tangent a la regió de càrrega elàstica de l'austenita i la tangent al 'plateau' de transformació. Com s'ha discutit prèviament, a mesura que la temperatura d'assaig augmenta, el pendent del 'plateau' és més elevat. Per aquesta raó, el punt de creuament de les tangent disminuirà a mesura que el pendent del 'plateau' augmenta. Per tant, a temperatures elevades l'esforç crític mesurat serà inferior al real. En conseqüència, el pendent de l'esforç crític amb la temperatura, és a dir la constant de Clausius-Clapeyron, determinat experimentalment és inferior al real.

En ser un agregat policristal·lí, s'espera que el valor de la constant sigui un valor intermedi entre els valors les constants en les diferents direccions cristal·lines. D'acord amb la bibliografia, per aquest aliatge pot variar entre 1.3 i 3.3 MPa/K, considerant les direccions [100], [110], [111] i [112] [ref 7][ref 8][ref 9][ref 10].

### 3.3.7 Efecte doble memòria

Després de sotmetre les mostres a cicles de compressió, les mesures de dilatomètria a temperatures al voltant de les TTM, permeten avaluar un possible efecte doble memòria. En realitzar les mesures de dilatomètria les mostres tipus A i B acumulaven poc més de 20 cicles a temperatures entre 291 i 363 K, i les mostres tipus C acumulaven gairebé 40 cicles a temperatures entre 291 i 413 K. El primer fet a destacar és que totes les mostres ciclades mitjançant assaigs de compressió presenten un cert grau d'efecte doble memòria (Fig. 3. 17).

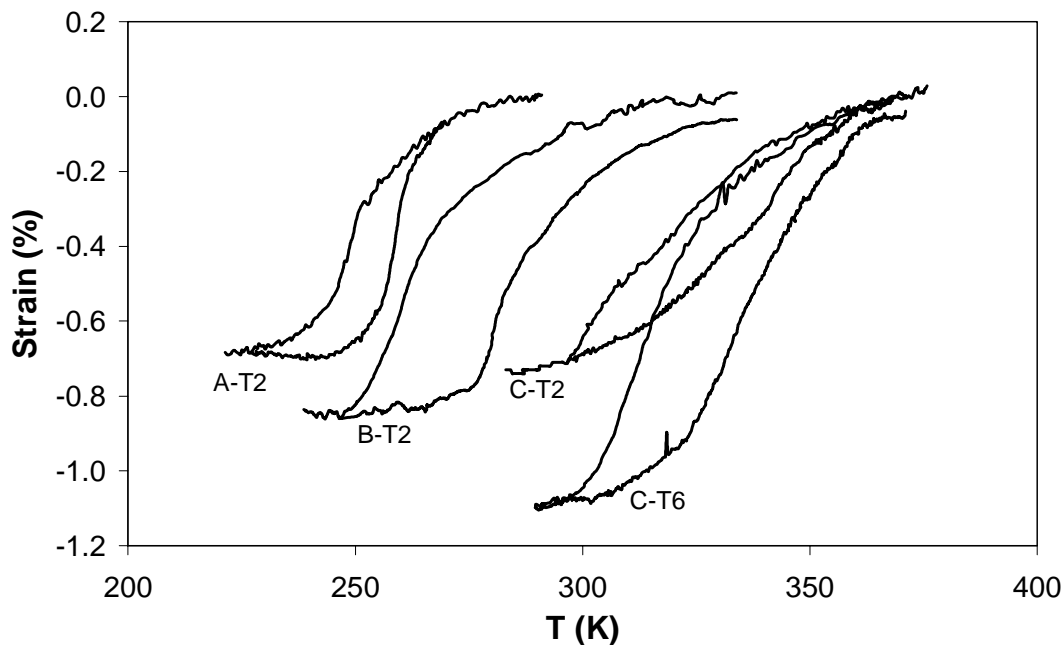


Fig. 3. 17. *Avaluació de l'efecte doble memòria, mitjançant dilatomètria, de les mostres A-T2, B-T2, C-T2 i C-T6. L'esforç aplicat en les mesures de dilatomètria és de 0.5 MPa.*

D'acord amb el comportament d'aquests aliatges sota compressió, era d'esperar que el grau de deformació espontània dels aliatges amb precipitats intragranulars (aliatges C-T2 i C-T6) seria menor que els aliatges lliures de precipitats intragranulars. Però no succeeix així. El grau de deformació en l'aliatge C-T2 és del mateix ordre que en els aliatges A-T2 i B-T2, al voltant de 0.7-0.8 %, mentre que en l'aliatge C-T6 la deformació assolida és significativament més elevada, de l'ordre d' 1.1 %. La causa és que les mostres C-T2 i C-T6 acumulen pràcticament el doble de cicles de compressió que els

aliatges A-T2 i B-T2 (aliatges C, gairebé 40 cicles; aliatges A i B, poc més de 20 cicles). En tenir els aliatges C unes TTM més elevades, s'ha pogut realitzar un nombre de cicles més elevat dins un domini de temperatures més gran, amb la qual cosa el grau d'entrenament és molt major. Per tant, no es poden treure conclusions sobre el grau de deformació assolit en efecte doble memòria en funció del contingut de precipitats intragranulars, ja que les mostres no es troben en igualtat de condicions. Però sí és possible establir una comparació entre els aliatges A-T2 i B-T2, d'una banda, i els aliatges C-T2 i C-T6, per una altra banda. En els assaigs de compressió s'havia observat que els aliatges C-T6, amb un baix contingut de precipitats intragranulars poden assolir una deformació més elevada que l'aliatge C-T2, amb major quantitat de precipitats intragranulars. En les mesures de dilatomètria succeeix el mateix, la deformació de la mostra C-T6 en l'efecte doble memòria és de l' 1.1 %, mentre que la mostra C-T2 deforma fins a un 0.7 %. D'altra banda, respecte dels aliatges A-T2 i B-T2, com es podia preveure, per al mateix grau d'entrenament, la deformació en transformar a martensita és del mateix ordre. Cal afegir també, que el grau de deformació en l'efecte doble memòria és lleugerament major en les mostres entrenades mitjançant assaigs de compressió que per ciclatge termomecànic (com es discutirà en el capítol 4).

En referència a la forma de les corbes, existeix una clara analogia entre el comportament esforç-deformació (assaigs compressió) i deformació-temperatura (dilatomètria), en funció de la microestructura de l'aliatge. La presència de precipitats causa un augment creixent de l'enduriment durant la transformació, és a dir, que per a completar la transformació és necessari un major interval d'esforç o temperatura –força motriu-. Anàlogament, en les corbes deformació-temperatura, la presència de precipitats causa un augment en l'interval de temperatura en la transformació.

En les corbes corresponents a les mostres A-T2 i B-T2, la transformació transcorre en un interval de temperatura d'uns 25 K, mentre que en la mostra C-T6 és d'uns 32 K i per la mostra C-T2 és d'aproximadament 47 K –determinat com la diferència de temperatura entre el punt de creuament de les rectes tangents a la zona de màxim pendent en els cicles deformació temperatura amb la tangent a la zona de refredament en austenita i en martensita, respectivament-. A partir de la Fig. 3. 10 es pot determinar l'increment d'esforç entre l'inici i el final de la transformació per als diferents aliatges. Per als aliatges A-T2 i B-T2 s'estima que és d'uns 80 MPa, per a l'aliatge C-T6

d'uns 110 MPa i per a l'aliatge C-T2 s'estima d'uns 170 MPa. Existeix una proporcionalitat entre l'interval d'esforç en el que transcorre la transformació induïda mecànicament i l'interval de temperatura en el que transcorre la transformació induïda tèrmicament. Per a un mateix aliatge es pot relacionar els dos intervals mitjançant la constant de Clausius-Clapeyron, interpretant que és un 'factor de conversió' entre intervals de temperatura i d'esforç. El quocient de l'interval d'esforç amb l'interval de temperatura, resulta en tots aquests casos entre 3.2 i 3.4 MPa/K. Es pot considerar que aquest quocient serveix també com a una primera estimació de la constant de Clausius-Clapeyron.

### 3.3.8 Efecte dels cicles mecànics en la transformació martensítica

El ciclatge mecànic causa alguns efectes en certes característiques de la transformació martensítica induïda per temperatura (Fig. 3. 18). En comparar les corbes de calorimetria prèvia i posterior al ciclatge d'una mateixa mostra, s'observa que existeixen petits desplaçaments en temperatura, però no existeix una tendència clara en quant a que el desplaçament global de la transformació sigui cap a temperatures més altes o més baixes. Com a resultat d'aquests desplaçaments hi ha una disminució de la histèresi d'entre 2 i 3 K en els quatre casos estudiats. Aquesta reducció, tot i ser petita, és important si es té en compte que la histèresi inicial és d'uns 10 K, ja que suposa una disminució del 20 ò el 30 %. Aquesta disminució s'associa a una reducció del treball de fregament que acompanya a la transformació martensítica, com s'ha vist en l'apartat de 'Termodinàmica de la transformació' del Capítol 1. Durant els cicles mecànics s'han anat generant dislocacions que faciliten la transformació a un determinat sistema de variants (recordem que les mostres entrenades presenten efecte doble memòria amb una deformació al voltant d'un 30 % respecte a la deformació màxima induïda per esforç). D'aquesta manera, es pot pensar que les dislocacions generades per ciclatge mecànic contribueixen a reduir els termes de fricció de la transformació martensítica,  $E_{fricció}^{p \rightarrow m}$  i

$$E_{fricció}^{m \rightarrow p}.$$

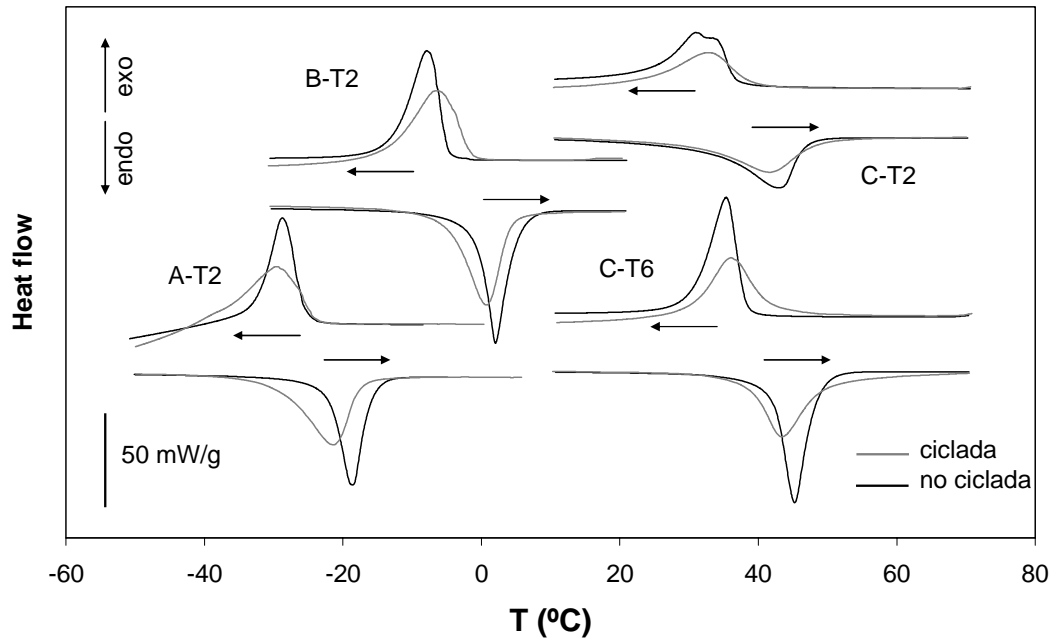


Fig. 3. 18. Comparació de les mesures de calorimetria –DSC– de les mostres A-T2, B-T2, C-T2 i C-T6 prèvia i posterior als cicles de compressió.

D'altra banda, en tots els casos estudiats s'observa un eixamplament dels pics associats a la transformació martensítica. Pel que fa al descens d' $M_f$ , aquest fet indica que el grau de sobrefredament necessari per a completar la transformació és més ampli, la qual cosa s'associa a una major inhomogeneïtat de l'energia elàstica que acompanya a la transformació martensítica. D'altra banda, també s'observa un augment d' $M_s$  en les mostres ciclades. Alguns dels defectes creats pel ciclatge poden també afavorir l'inici de la transformació com succeeix, per exemple, en els aliatges base Cu [ref 21]. En realitzar cicles mecànics on es superen els 450 MPa, algunes regions dels grans poden patir una certa deformació plàstica. Aquestes regions venen acompanyades de tensions residuals, amb la qual cosa, en el global de la mostra, es genera un camp inhomogeni de tensions. La variació d'energia elàstica i per tant l'eixamplament del pic, probablement és causada per aquestes tensions internes residuals. La raó és que a cada regió del gra el grau de sobrefredament necessari per a induir la transformació martensítica variarà notablement en funció de la tensió interna del lloc en qüestió, així com podem afavorir en certs llocs l'inici de la transformació.

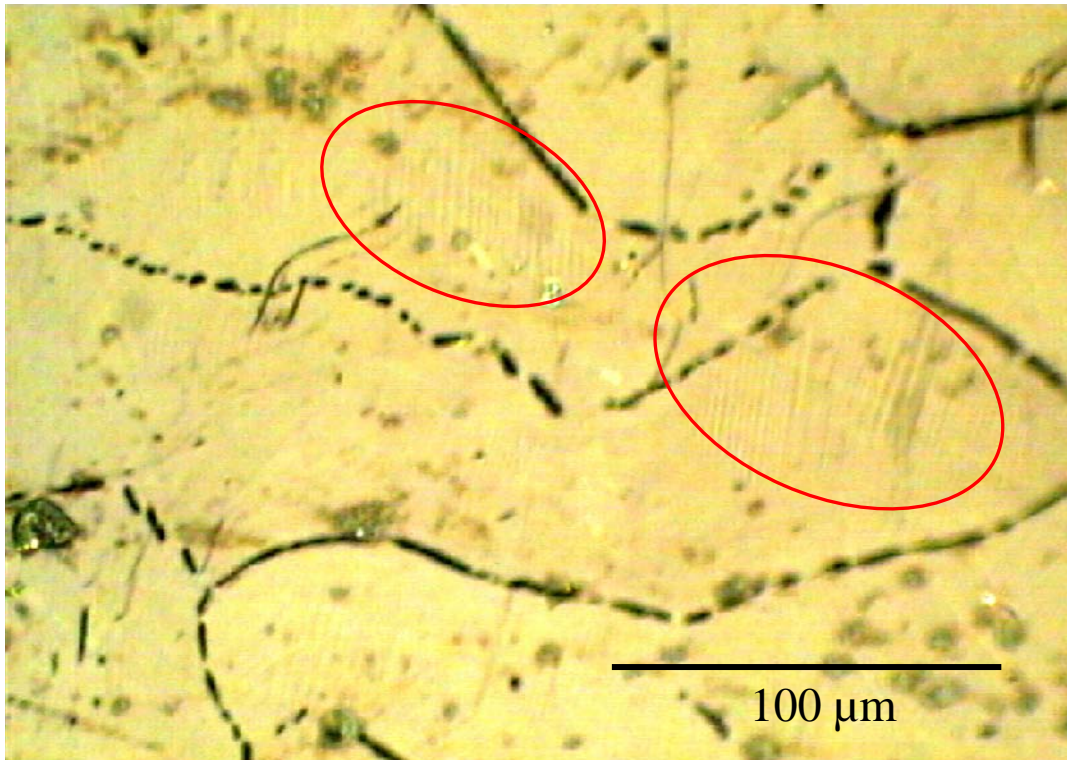


Fig. 3. 19. La imatge sobreenfocada de microscòpia òptica de la mostra C-T2 mostra restes de martensita retinguda a l'interior dels el·lipses. L'imatge s'ha realitzat a una temperatura de 343 K, es a dir, per sobre d' $A_f$ .

En els aliatges A-T2 i B-T2 el calor de transformació mesurat per calorimetria no varia després de l'entrenament. Però en les mostres amb precipitats intragranulars, aliatges C-T6 i C-T2, sí s'observa una disminució, al voltant del 20 %, de l'energia en les mostres ciclades. La causa és que la fracció de material que transforma a martensita és menor a causa de la presència de martensita retinguda generada pel ciclatge termomecànic (Fig. 3. 19). Aquesta fracció de martensita retinguda s'ha observat a una temperatura de 343 K, que és la temperatura màxima que s'ha assolit en el cicle tèrmic de la mesura de calorimetria. Aquestes mateixes plaques de martensita a uns 400 K deixen de ser visibles a la vista del microscopi òptic, la qual cosa significa que retransformen a austenita. En generar-se martensita retinguda -una fracció de volum que no transforma en el domini de temperatures habitual- per efecte dels cicles mecànics, la quantitat d'energia de transformació mesurada mitjançant calorimetria és inferior que en l'estat inicial, en el qual no hi ha martensita retinguda.



### 3.3.9 Estudi microestructural després del ciclatge mecànic

El canvi microestructural més important observat després del ciclatge mecànic és una generació molt abundant de dislocacions (Fig. 3. 20) en comparació amb l'estat inicial (Veure Fig. 3. 3 b). La distribució és poc homogènia. En algunes zones de la mostra la concentració de dislocacions és molt elevada formant-se arranjaments molt complexos en els quals gairebé no es distingeixen les dislocacions individuals (Fig. 3. 20 a), mentre en altre zones la concentració no és tant elevada (Fig. 3. 20 b). La imatge c mostra també una elevada concentració de dislocacions en una regió situada entre dues variants de martensita.

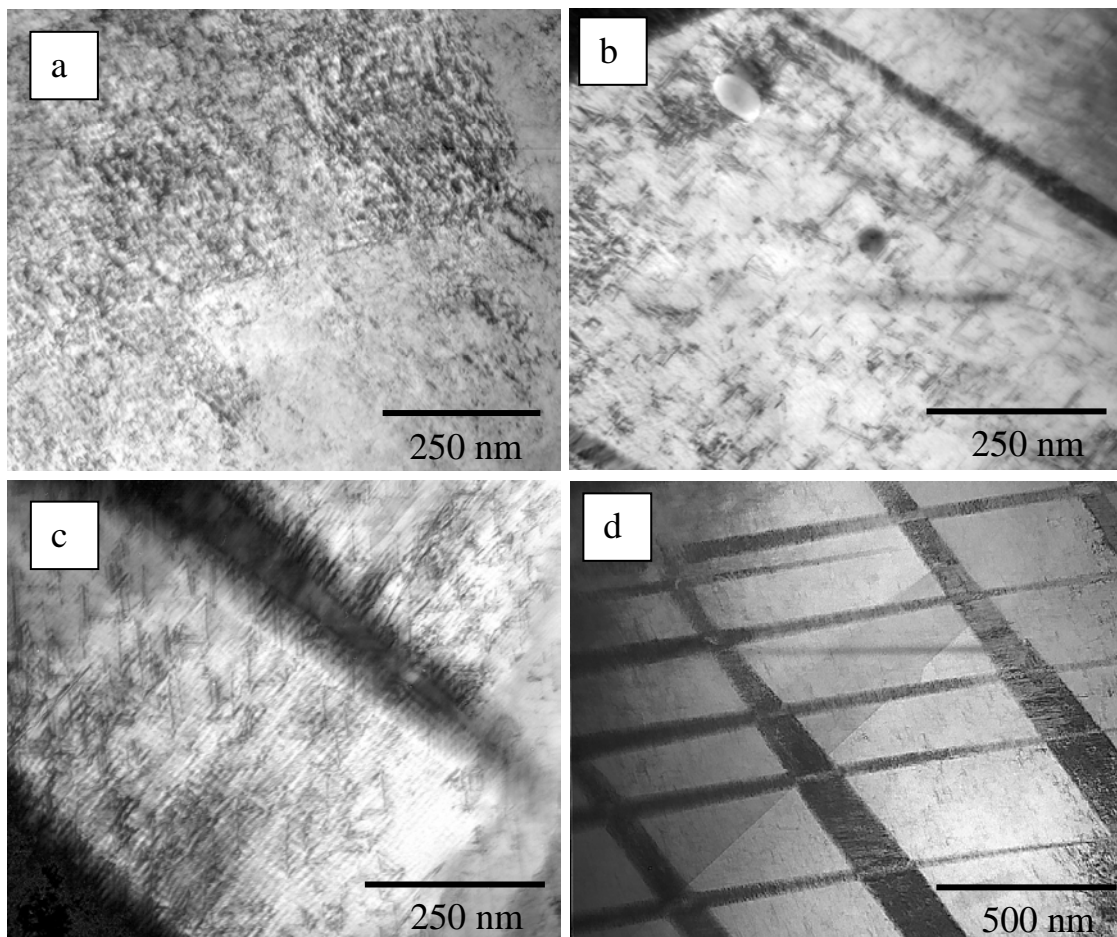


Fig. 3. 20. Imatges de TEM de la mostra B-T6 ciclada sota compressió simple.

Aquestes dislocacions són les responsables dels canvis observats a la transformació martensítica després del ciclatge. Un estudi més detallat d'aquestes dislocacions s'ha realitzat en monocristalls i serà presentat en el Capítol 5.

A les mostres amb TTM per davall de temperatura ambient, tals com la B-T6, es pot observar la presència de plaques de martensita retinguda pel ciclatge mecànic (Fig. 3. 20 d).

### 3.4 Conclusions

La presència de precipitats de fase  $\gamma$  té un efecte molt important en el comportament mecànic dels aliatges Ni-Fe-Ga. Els aliatges lliures de precipitats intergranulars, o bé amb un contingut molt baix, mostren una gran fragilitat a causa de la reduïda cohesió entre grans adjacents. Els precipitats de fase  $\gamma$  tenen diferents efectes depenent de la seva ubicació: intergranular o intragranulars. Els precipitats intergranulars milloren la cohesió entre grans, causant un augment de la ductilitat de l'aliatge. A mesura que augmenta el contingut d'aquestes partícules, la deformació associada a la transformació disminueix i l'enduriment del 'plateau' de transformació esdevé més elevat.

La presència de precipitats intragranulars redueix de forma més important la fracció de volum d'austenita susceptible de transformar a martensita. A més, a causa de canvis de composició, existeix una regió al voltant dels precipitats no susceptible de transformar en el mateix domini de temperatures que la resta de la matriu. Les partícules situades a l'interior del gra provoquen la formació de plaques de martensita de dimensions reduïdes, com a conseqüència de l'acomodació elàstica dels camps de tensions inhomogènies al voltant dels precipitats. Aquests fets provoquen una disminució en la deformació macroscòpica associada a la transformació. Els precipitats intragranulars causen, també, un augment del mòdul elàstic de l'austenita i un increment en l'enduriment durant la transformació martensítica o la reorientació de variants.

L'entrenament de les mostres efectuat mitjançant cicles de compressió condueix a l'efecte doble memòria, amb una deformació associada d'entre el 0.7 i l' 1.1 %. El grau

de deformació en l'efecte doble memòria depèn del nombre de cicles mecànics acumulats, així com de la distribució de precipitats. En els aliatges A-T2 i B-T2 –amb uns 20 cicles-, la deformació és inferior a l'aliatge C-T6 –amb uns 40 cicles-. I, com també s'observa en els cicles esforç-deformació, la deformació espontània de doble memòria disminueix en augmentar la quantitat de precipitats intragranulars.

Els cicles mecànics a compressió tenen altres efectes sobre la transformació martensítica induïda per temperatura. Les dislocacions creades al voltant dels precipitats donen lloc a una disminució de la histèresi d'entre un 20 i un 30 %, respecte de l'estat inicial. D'altra banda, els elevats esforços assolits en els cicles de compressió –superiors a 450 MPa- generen un camp inhomogeni d'esforços residuals que provoquen un eixamplament del domini de temperatures de transformació. Finalment, la martensita retinguda en els aliatges que contenen precipitats intragranulars condueix a una disminució de l'energia mesurada en el pic de la transformació martensítica.

Tots els aliatges estudiats presenten una dependència lineal de l'esforç crític amb la temperatura. La presència de precipitats, pel que fa a les distribucions estudiades, sembla no influir significativament en les constants de Clausius-Clapeyron, que són d'entre 2.1 i 2.4 MPa/K, determinant els esforços crítics com el punt de creuament de rectes tangents a la càrrega elàstica i al 'plateau' de transformació.

## Referències

- [ref 1] K. Ullakko, J.K. Huang, C. Kanter, V.V. Kokorin, R. C. O'Handley, *Large magnetic-field-induced strains in Ni<sub>2</sub>MnGa single crystals*. Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 1966-1968.
- [ref 2] E. Cesari, J. Pons, R. Santamarta, C. Seguí, V.A. Chernenko. *Ferromagnetic shape memory alloys: an Overview*. Archives of Metallurgy and Materials, 49 (2004) 779-789.
- [ref 3] J. Pons, E. Cesari, C. Seguí, F. Masdeu, R. Santamarta. *Ferromagnetic shape memory alloys: Alternatives to Ni–Mn–Ga*. Mat. Sci. & Eng. A 481-482 (2008) 57-65.
- [ref 4] K. Ishida, R. Kainuma, N. Ueno, T. Nishizawa. *Ductility enhancement in NiAl (B2)-base alloys by microstructural control*. Metall Trans A. 22 (1991) 441-446.
- [ref 5] K. Oikawa, L. Wulff, T. Lijima, F. Gejima, T. Ohmori, Fujita A, et al. *Promising ferromagnetic Ni–Co–Al shape memory alloy system*. Appl Phys Lett 79 (2001) 3290-3292.
- [ref 6] T. Omori, N. Kamiya, Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida. *Phase transformations in Ni–Ga–Fe ferromagnetic shape memory alloys*. Mat. Sci. & Eng. A 378 (2004) 403-408.
- [ref 7] RF. Hamilton, C. Efstathiou, H. Sehitoglu, Y. Chumlyakov. *Thermal and stress-induced martensitic transformations in NiFeGa single crystals under tension and compression*. Scripta Mat. 54 (2006) 465-469.
- [ref 8] Y. Sutou, N. Kamiya, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida. *Stress-strain characteristics in Ni–Ga–Fe ferromagnetic shape memory alloys*. Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 1275-1277.
- [ref 9] Y. Chumlyakov, E. Panchenko, I. Kireeva, I. Karaman, H. Sehitoglu, H.J. Maier, A. Tverdokhlebova and A. Ovsyannikov. *Orientation dependence and tension/compression asymmetry of shape memory effect and superelasticity in*

*ferromagnetic*  $Co_{40}Ni_{33}Al_{27}$ ,  $Co_{49}Ni_{21}Ga_{30}$  and  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  single crystals. *Mat. Sci. & Eng. A* 481-482 (2008) 95-100.

[ref 10] Z.H. Liu, G.H. Wu and Y. Liu. *Stress-induced martensitic transformation of a  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  single crystal in compression*. *Intermetallics* 1412 (2006) 1493-1500.

[ref 11] R. Santamarta, E. Cesari, J. Font, J. Muntasell, J. Pons, J. Dutkiewicz. *Effect of atomic order on the martensitic transformation of Ni-Fe-Ga alloys*. *Scripta Materialia* 54 (2006) 1985-1989.

[ref 12] J. Pons, R. Santamarta, V.A. Chernenko, E. Cesari. *Structure of the layered martensitic phases of Ni-Mn-Ga alloys*. *Mat. Sci. & Eng. A* 438-440 (2006) 931-934.

[ref 13] F. Masdeu, J. Pons, R. Santamarta, E. Cesari, J. Dutkiewicz. *Effect of precipitates on the stress-strain behavior under compression in polycrystalline Ni-Fe-Ga alloys*. *Mat. Sci. & Eng. A*. 481-482 (2008) 101-104.

[ref 14] R. Santamarta, E. Cesari, J. Font, J. Muntasell, J. Pons, J. Dutkiewicz. *Effect of atomic order on the martensitic transformation of Ni-Fe-Ga alloys*. *Scripta Mat.* 54 (2006) 1985-1989.

[ref 15] R. Kainuma, K. Ishida and T. Nishizawa. *Thermoelastic martensite and shape memory effect in B2 based Ni-Al-Fe alloy with enhanced ductility*. *Metallurgical Transactions A* 23A 1147-1153 (1992).

[ref 16] M.X. Zheng, M.X. Xia, J. Liu, J. G. Li. *Martensitic transformation of Ni-Fe-Ga magnetic shape memory alloys*. *Journal of Alloys and Compounds* 385 144-147 (2004).

[ref 17] N. Glavatska, G. Mogylny, I. Glavatskiy and V. Gavriljuk. *Temperature stability of martensite and magnetic field induced strain in Ni-Mn-Ga*. *Scripta Materialia* 46 (2002) 605-610.

- [ref 18] I. Glavatskyy, N. Glavatska, I. Urubkov, J.-U. Hoffman and F. Bourdarot. *Crystal and magnetic structure temperature evolution in Ni–Mn–Ga magnetic shape memory martensite*. Mat. Sci. & Eng. A, 481-482 (2008) 298-301.
- [ref 19] J. Pons, V. A. Chernenko, R. Santamarta and E. Cesari. *Crystal structure of martensitic phases in Ni–Mn–Ga shape memory alloys*. Acta Materialia 48 (2000) 3027-3038.
- [ref 20] P. Wollants, J. R. Roos and L. Delaey. *Thermally- and stress-induced thermoelastic martensitic transformations in the reference frame of equilibrium thermodynamics*. Progress in materials science 37 (1993) 227-288.
- [ref 21] M. Sade, R. Rapacioli, M. Ahlers. *Fatigue in Cu-Zn-Al single crystals*. Acta Metall. 33 (1985) 487-497.

# Capítol 4

## Ciclatge termomecànic d'aliatges policristal·lins Ni-Fe-Ga

### 4.1 Introducció.

La caracterització, de tipus mecànic, més habitual en els aliatges amb memòria de forma, com és el sistema Ni-Fe-Ga, es basa en els assaigs de tensió o de compressió, tal i com reflexa el gran nombre de treballs realitzats en aquest camp. Aquesta caracterització permet estudiar fenòmens com la superelasticitat, l'efecte goma (si la mostra es troba inicialment en fase martensítica) o bé, determinar paràmetres com són la constant de Clausius-Clapeyron, la deformació associada a la transformació martensítica, etc.

Mitjançant el ciclatge termomecànic (tècnica explicada en el Capítol 2) es pot avaluar l'efecte memòria de forma. Aquesta tècnica permet mesurar la deformació que té lloc en el material durant la transformació i la recuperació d'aquesta durant la transformació inversa, sota una càrrega constant.

Com s'ha vist en capítols anteriors la transformació martensítica induïda per temperatura condueix a la forma multivariant, per tant amb una deformació associada macroscòpicament inapreciable. Però si la transformació induïda per temperatura té lloc sota esforç (constant), s'afavoreix la generació de variants segons una direcció preferencial, per tal d'acomodar el material a les condicions d'entorn. D'aquesta forma s'obté una certa deformació durant la transformació –en el cas de càrrega a compressió la mostra s'escurça-. Quan l'esforç aplicat és suficientment gran, la transformació condueix a una forma aproximadament monovariant a cada gra, i s'arriba a la saturació de la deformació de transformació mesurada. Per a valors d'esforç superiors, la deformació del material ja no augmenta significativament.

Durant l'escalfament, la martensita orientada retransforma a austenita. En aquest procés el material és capaç de realitzar un treball, de forma que, venent la càrrega que suporta, recupera la seva forma inicial [ref 1].

L'aplicació d'un esforç durant la transformació induïda tèrmicament, suposa una aportació d'energia extra que permet que la transformació tingui lloc a una temperatura més elevada. Es el mateix principi que fa que sigui possible la inducció de martensita a temperatures superiors a  $M_s$ , mitjançant l'aplicació d'esforç de tensió o compressió. A partir de cicles realitzats a diferents valors de càrrega també és possible obtenir un altre dels paràmetres relacionats amb la transformació martensítica: la constant de Clausius-Clapeyron. Aquesta constant relaciona la dependència de la temperatura de la transformació martensítica amb l'esforç aplicat.

D'altra banda, el ciclatge termomecànic és una forma d'entrenament de la transformació martensítica, que permet que la deformació associada a la transformació, sota un mateix valor d'esforç, augmenti a mesura que es sotmet a més cicles [ref 2][ref 3][ref 4]. Depenent de les característiques de la martensita que es formi, l'entrenament



generat per ciclatge termomecànic també pot arribar a conduir a l'efecte doble memòria [ref 1] [ref 5].

Així doncs, el ciclatge termomecànic permetrà quantificar, entre d'altres, els valors de la constant de Clausius-Clapeyron, de la deformació màxima (deformació de saturació) per als diferents aliatges, i determinar la inducció de l'efecte doble memòria.

## 4.2 Procediment experimental.

Per a dur a terme els cicles termomecànics, s'ha utilitzat un equip construït al laboratori que es descriu detalladament en el Capítol 2 (subapartat *Equip de ciclatge termomecànic*). Aquesta tècnica experimental consisteix en la mesura de la variació de la distància entre els capçals de la premsa, on s'ubica la mostra, en funció de la temperatura durant el refredament i escalfament de tot el conjunt i sota una càrrega constant.

En aquest treball s'han estudiat tres aliatges policristal·lins  $\text{Ni}_{55-x}\text{Fe}_{18+x}\text{Ga}_{27}$ , amb  $x = 1.5, 1.0, 0$ , anomenats aliatges A, B i, C respectivament (els mateixos aliatges del capítol 3 de la tesi) Aquests aliatges han estat sotmesos a tractaments tèrmics per a provocar la precipitació de la fase  $\gamma$ . En els aliatges A i B, un envelliment a 1270 K durant 2 hores provoca la precipitació de la fase  $\gamma$  únicament en els límits de gra (aliatge A-T2 i B-T2). El mateix tractament tèrmic en l'aliatge C, produeix una precipitació massiva de fase  $\gamma$ , tant en els límits de gra com en l'interior del gra (aliatge C-T2). Finalment, sotmetent l'aliatge C a un tractament de 1270 K durant 6 hores (C-T6) es genera una microestructura amb precipitats en els límits de gra i també en l'interior del gra, però en menor quantitat que l'aliatge C-T2. Tots aquests tractaments tèrmics es varen realitzar introduint el lingot en un tub de quars i en flux d'argó, seguit d'un refredament lent a l'interior del tub. D'aquesta forma es podrà estudiar l'efecte de les diferents distribucions de precipitats (només intergranulars, inter i intragranulars, diferents grandàries dels precipitats) en el comportament en ciclatge termomecànic. La caracterització estructural/microestructural inicial d'aquests aliatges ve detallada en el capítol 3 del present treball.

A la Taula 4. 1 es detallen les composicions dels aliatges estudiats, així com les seves temperatures  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  i  $A_f$ . Aquestes temperatures han estat determinades mitjançant mesures de calorimetria (DSC).

ALIIATGE	A-T2	B-T2	C-T2	C-T6
Comp. (at%)	Ni <sub>53.5</sub> Fe <sub>19.5</sub> Ga <sub>27</sub>	Ni <sub>54</sub> Fe <sub>19</sub> Ga <sub>27</sub>	Ni <sub>55</sub> Fe <sub>18</sub> Ga <sub>27</sub>	Ni <sub>55</sub> Fe <sub>18</sub> Ga <sub>27</sub>
$M_s$ (K)	249	269	309	311
$M_f$ (K)	239	259	293	301
$A_s$ (K)	250	271	307	314
$A_f$ (K)	258	282	321	323

Taula 4. 1 *Composició i temperatures de transformació martensítica,  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  i  $A_f$ , obtingudes per DSC, de les mostres estudiades.*

Les mostres utilitzades, de dimensions  $1.5 \times 1.5 \times 7.5$  mm<sup>3</sup>, aproximadament, varen ser tallades amb la màquina d'electroerosió a partir del lingot (ja sotmès al corresponent tractament tèrmic).

Com s'ha dit anteriorment, els assaigs s'han dut a terme sota esforç de compressió. Per a cadascun dels aliatges, s'han realitzat diverses –normalment dues, i en alguns casos tres- sèries de cicles a diferents esforços, entre 4 i 115 MPa, seguint un ordre creixent d'esforç. L'aplicació de la càrrega es realitza sempre en austenita, a temperatures superiors a  $A_f$ . A continuació es procedeix a refredar per sota d' $M_f$ , on té lloc la transformació directa –amb microestructura no autoacomodant-, i posteriorment a escalfar fins a sobrepassar la temperatura  $A_f$ , on s'observa la recuperació de la contracció de la mostra.

Finalment, per a completar l'estudi, s'ha realitzat una caracterització estructural mitjançant microscòpia òptica i electrònica de transmissió, així com una caracterització tèrmica mitjançant DSC.

## 4.3 Resultats i discussió.

### 4.3.1. Mesures de ciclatge termomecànic

La Fig. 4. 1 mostra les corbes deformació-temperatura per a l'aliatge A-T2, obtinguts en la primera sèrie de mesures. Com es pot apreciar en la figura, en el primers cicles, realitzats a un valor de càrrega molt baix (7 MPa), s'observa un petit increment de la longitud de la mostra, quan per a esforços de compressió caldria esperar deformacions de signe negatiu, és a dir, la deformació associada a la transformació martensítica va en sentit oposat al sentit de l'esforç aplicat. En aquest cas en el que l'esforç aplicat és molt baix, la transformació condueix a un sistema de variants no totalment autoacomodades, que dóna lloc a un increment en la llargada de la mostra. L'origen d'aquesta deformació podria ser l'existència de textura favorable a l'allargament.

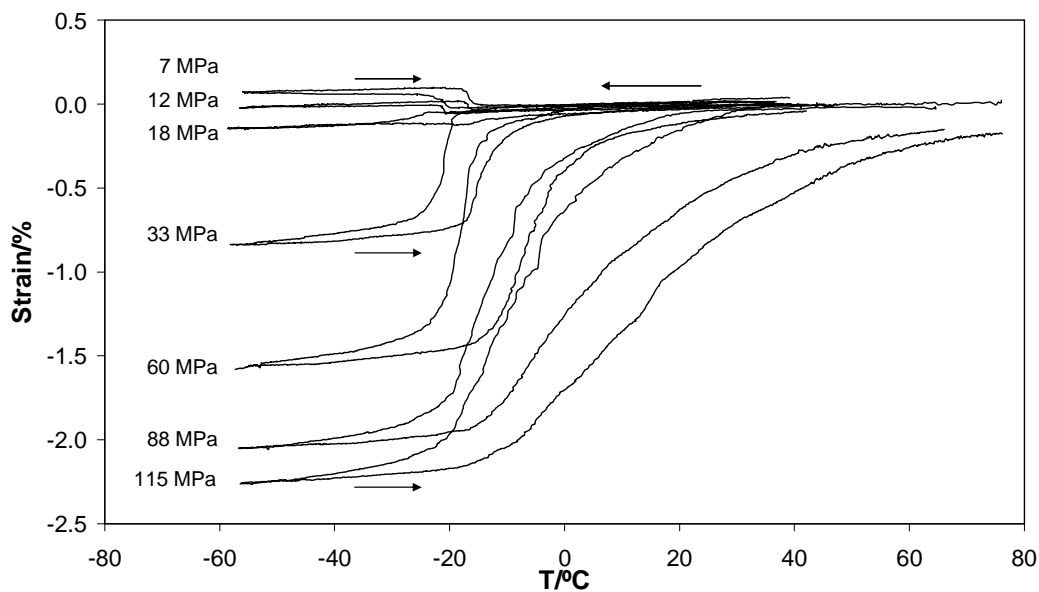


Fig. 4. 1 Corbes deformació-temperatura, obtingudes mitjançant ciclatge termomecànic, per a la primera sèrie de mesures de l'aliatge A-T2-m11.

En el següent cicle, a un esforç lleugerament més elevat (12 MPa), la mostra en transformar, tot i que encara deforma en sentit oposat a l'esforç aplicat, el valor de la deformació és menor, la qual cosa significa que les variants es comencen a generar segons la direcció de l'esforç extern. En el cicle realitzat a 18 MPa, les deformacions,

tot i que de baix valor, són de compressió (contracció de la mostra). Els següents cicles, realitzats a esforços majors, el valor de la deformació en compressió augmenta fins a assolir aproximadament un 2.3 % a 115 MPa (valor mesurat com a la diferència de posició –d'alçada- de les rectes de refredament anterior i posterior a la transformació).

La forma de les corbes varia en funció de l'esforç aplicat. Així, per a esforços baixos, l'inici de la transformació coincideix amb un elevat pendent a la corba de la deformació. En canvi, per a esforços més alts, a la part inicial de la corba la deformació canvia més gradualment amb la temperatura, i a partir d'una certa temperatura, la mostra ja es deforma de manera abrupta.

El que succeeix en augmentar la càrrega és que l'interval de temperatures de la transformació i de la retransformació (des de l'inici fins al final dels processos) esdevé més ampli. No es tracta, simplement, d'un desplaçament de la corba cap a temperatures més elevades, sinó que la transformació comença a temperatures més elevades, però acaba aproximadament a la mateixa temperatura per a qualsevol valor de càrrega. En augmentar la càrrega, un descens addicional de temperatura per davall d' $M_s$  és capaç de seguir fent progressar la transformació i, per tant, la deformació associada. Aquest sobrefredament contribueix a vèncer l'efecte de l'acomodament al límit de gra –en aquesta zona, l'acomodament de les variants ve limitat per les tensions que generen els grans veïns sobre aquest-. D'aquesta forma, cada vegada que s'augmenta la càrrega, la mostra és capaç d'orientar una mica més les variants en les zones properes al límit de gra, tendint a la forma monovariant, generant un increment de deformació.

S'observa, també, que la histèresi augmenta en fer-ho l'esforç aplicat, fet que s'atribueix, almenys en part, a un efecte del fregament de la part mecànica de l'instrument entre el capçal fix i el capçal mòbil. Així, durant el refredament, el fregament que ha de vèncer la mostra per a poder deformar-se provoca un desplaçament de la corba cap a temperatures més baixes. Durant l'escalfament, el desplaçament de la corba, causat per la fricció, té lloc cap a temperatures més elevades. Com a resultat, s'observa un distanciament entre les corbes d'anada i de retorn, és a dir, un augment de la histèresi.

Com s'havia vist en el capítol introductori, el fet d'aplicar un esforç extern suposa una aportació extra d'energia al sistema, de forma que la transformació tindrà lloc a temperatures lleugerament més elevades, tot seguint l'equació de Clausius-Clapeyron. Aquest fet es manifesta en els gràfics deformació-temperatura (Fig. 4. 1 i Fig. 4. 2), mitjançant un desplaçament cap a la dreta ( $T$  més elevades) de les corbes, a mesura que s'augmenta l'esforç extern.

En la segona sèrie de mesures (Fig. 4. 2), a causa de l'entrenament que ha sofert la mostra en els cicles anteriors, a esforços molt baixos (7 MPa) la transformació ja dona lloc a una deformació negativa de l'ordre d'aproximadament 0.5%. A mesura que s'augmenta la càrrega, la deformació augmenta progressivament fins a assolir un 2.6 %, que sembla ser un valor proper al màxim grau de reorientació possible per a aquest aliatge policristal·lí amb presència de precipitats intergranulars.

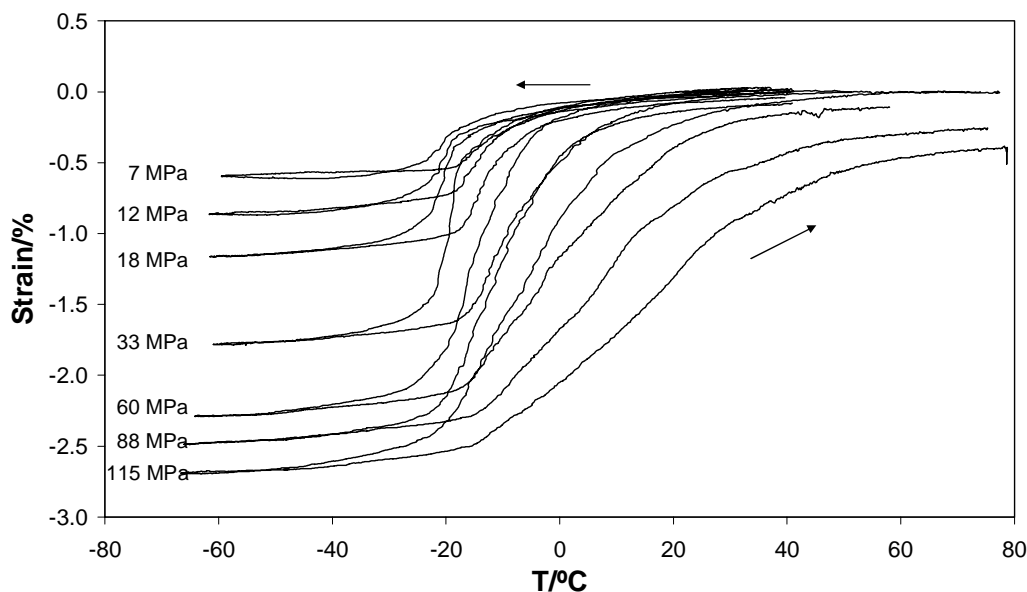


Fig. 4. 2 Corbes deformació-temperatura, enregistrades a diferents valors d'esforç, per a la segona sèrie de mesures de l'aliatge A-T2-11.

Així, la Fig. 4. 3 mostra la dependència de la deformació amb la càrrega externa aplicada en les dues sèries realitzades per a la mostra A-T2-m11.

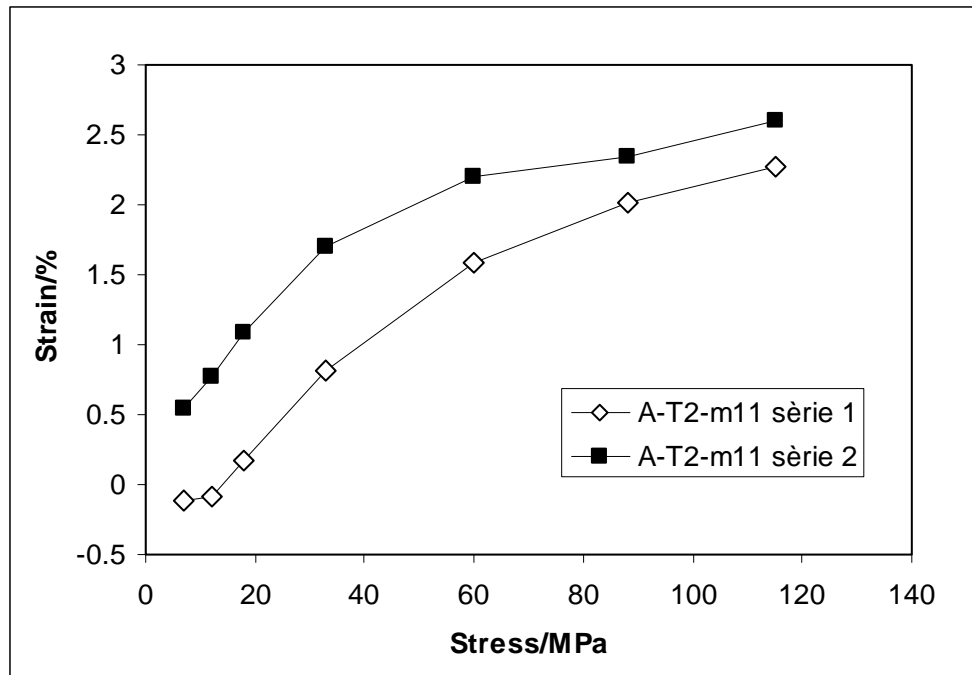


Fig. 4. 3 Dependència de la deformació amb la càrrega aplicada per a les dues tandes mesurades mitjançant ciclatge termomecànic per a la mostra A-T2-m11. S'han considerat deformacions i esforços de compressió de signe positiu i deformacions i esforços de tensió de signe negatiu, de la mateixa manera que es farà en la resta de gràfics  $\varepsilon$ - $\sigma$ .

Tal i com s'havia comentat anteriorment, en la primera sèrie de mesures, el primer cicle, realitzat sota una càrrega de 7 MPa, la transformació martensítica dóna lloc a una sistema de variants no del tot acomodades autoacomodades que resulta en una elongació de la mostra. Si es compara amb el cicle fet sota la mateixa càrrega en la segona sèrie, en el qual hi ha una deformació de compressió del 0.5 %, es posa de manifest que després dels cicles realitzats en la primera sèrie, la mostra s'educa i transforma segons un nou camí, que ve determinat per les dislocacions generades durant la primera sèrie de mesures.

Esforç/MPa	Deformació/%	
	Sèrie 1	Sèrie 2
-7	+0.1	-0.5
-12	+0.1	-0.8
-18	-0.2	-1.1
-33	-0.8	-1.7
-60	-1.6	-2.2
-88	-2.0	-2.3
-115	-2.3	-2.6

Taula 4. 2 *Valors de deformació, en ciclatge termomecànic, a cada esforç per a cadascuna de les dues sèries per a la mostra A-T2-m11.*

El cicle de la segona sèrie realitzat sota 7 MPa de càrrega (un valor molt baix), que es pot observar a la Fig. 4. 2, revela que després del 'training' introduït en la primera sèrie de cicles existeix l'efecte de doble memòria. Induint la transformació tèrmicament la mostra es contrau en la direcció que se li ha aplicat la càrrega durant el ciclatge termomecànic, fet que no succeïa abans de sotmetre la mostra a ciclatge. El resultat de la dilatometria posterior a les dues sèries de mesures (Fig. 4. 4), confirma que la deformació en compressió assolida durant el refredament, sota una càrrega d' 1 N (equivalent a 0.5 MPa), és del 0.5 %, mentre que en l'escalfament s'observa una total recuperació de la llargària de la mostra.

D'altra banda, les tres tandes de mesures realitzades amb la mostra A-T2-m10 (d'igual microestructura que la A-T2-m11) permeten valorar l'efecte del nombre de cicles en el 'training' (Fig. 4. 5). Després de la primera sèrie de cicles, les deformacions són relativament més baixes. Les deformacions mesurades en la segona i en la tercera sèrie de cicles són molt semblants entre sí tal i com mostra la Fig. 4. 5. Així doncs, sembla que el procés de 'training' té lloc, essencialment, en la primera tanda, mentre que en les tandes consecutives (en passar de la segona a la tercera tanda) les deformacions assolides sota cada esforç són ja molt similars.

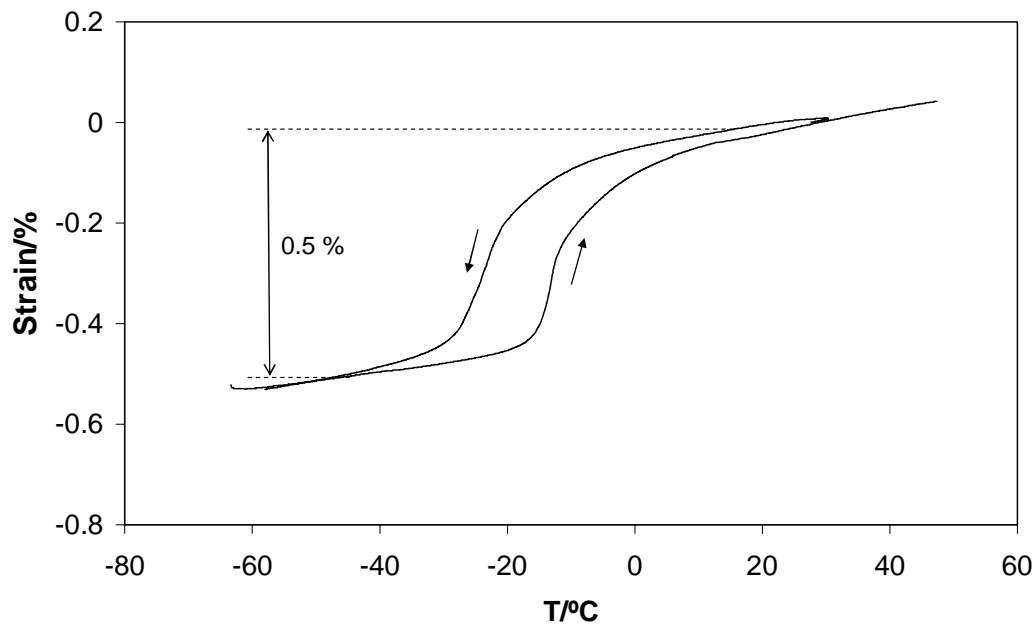


Fig. 4. 4. Dilatometria de la mostra A-T2-m11, sota un esforç de 0.5 MPa, després dels cicles termomecànics. La corba de deformació-temperatura mostra l'efecte doble memòria de la mostra entrenada.

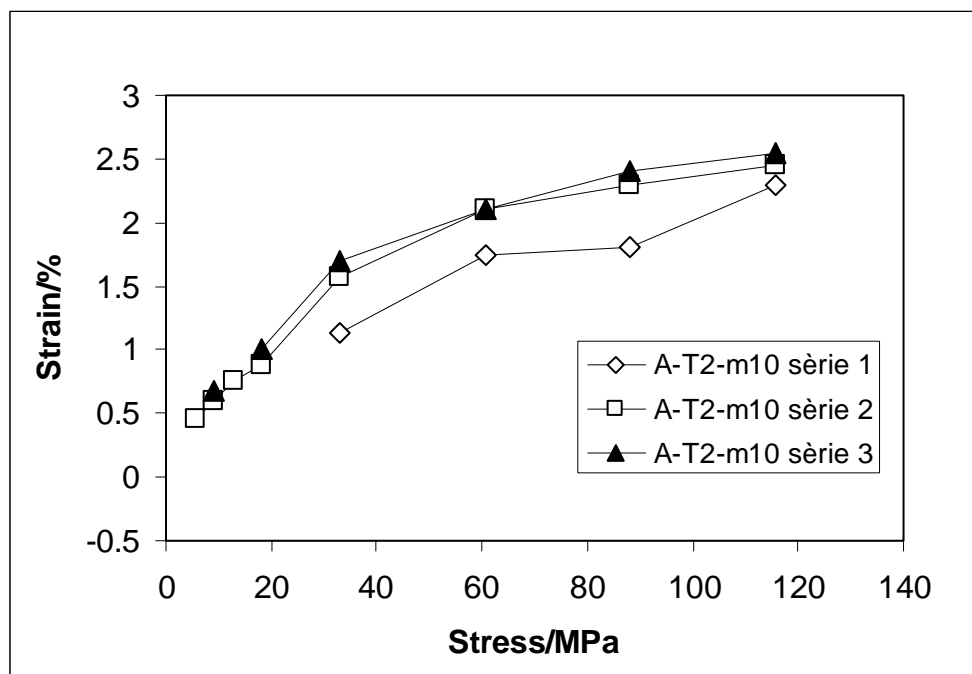


Fig. 4. 5 Dependència de la deformació amb la càrrega aplicada per a les tres tandes mesurades mitjançant ciclat termomecànic per a la mostra A-T2-m10.



A la taula Taula 4. 3, es resumeixen els valors de les deformacions assolides en les tres sèries de cicles realitzats amb la mostra A-T2-m10.

Esforç/MPa	Deformació/%		
	Sèrie 1	Sèrie 2	Sèrie 3
-5	-	-0.4	-
-9	-	-0.6	-0.7
-13	-	-0.8	-
-18	-	-0.9	-1.0
-33	-1.1	-1.6	-1.7
-61	-1.7	-2.1	-2.1
-88	-1.8	-2.3	-2.4
-116	-2.3	-2.5	-2.5

Taula 4. 3 *Valors de deformació a cada esforç per a cadascuna de les tres sèries per a la mostra A-T2-m10.*

El comportament per a l'aliatge B-T2 és força similar al de l'A-T2. La Fig. 4. 6 mostra la primera de les tres sèries de mesures realitzades amb la mostra B-T2-m11. Al igual que en l'aliatge A-T2, en el B-T2 hi té lloc un eixamplament del domini de transformació en augmentar l'esforç. Com s'havia comentat anteriorment, tot i que la temperatura d'acabament de la transformació és aproximadament la mateixa per als diferents valors d'esforç, a càrregues elevades la transformació s'inicia a temperatures més altes. També en aquest cas, el cicle a 5 MPa, que dóna lloc al sistema de variants quasi autoacomodades, la deformació associada a la transformació és positiva.

En la primera sèrie de mesures, l'inici de la transformació és força abrupte, sobretot en les corbes corresponents a esforços inferiors a 60 MPa. Però a mesura que la mostra s'entrena, ja en la segona i tercera sèries de cicles (Fig. 4. 7), els nous grups de variants generats fan que la transformació comenci d'una forma molt suau i a temperatures 25 K per sobre de la temperatura esperada. Després d'aquest suau començament, la transformació continua amb un allargament més abrupte, tot i que amb un pendent inferior als primers cicles de la primera sèrie. La seqüència d'esforços és la

mateixa en les tres sèries de cicles. Els valors de la deformació obtinguts en cadascun dels cicles es detallen a la Taula 4. 4.

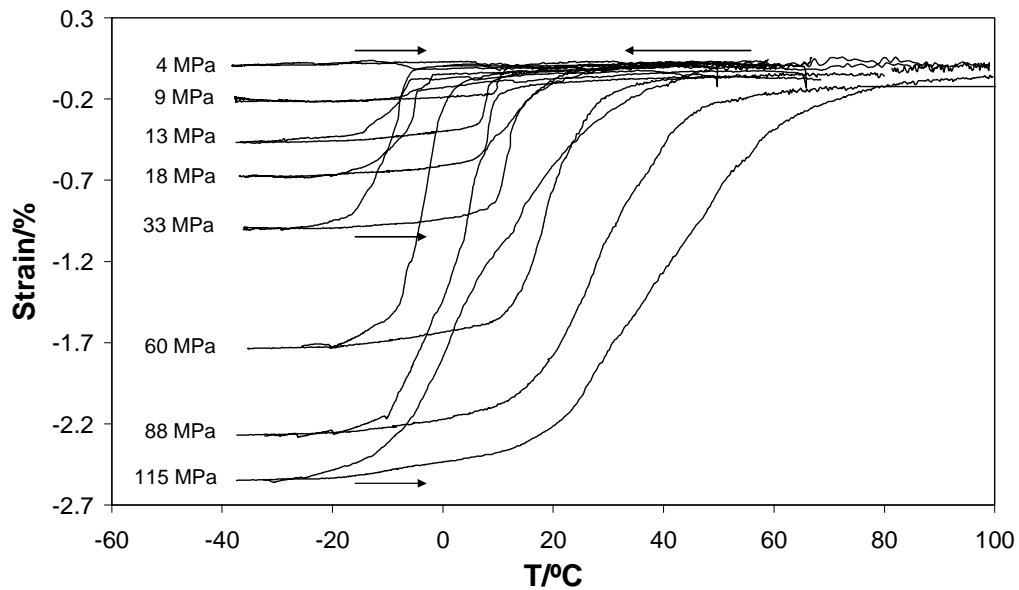


Fig. 4. 6 Primera sèrie de corbes deformació-temperatura, enregistrades a diferents valors d'esforç, obtingudes mitjançant ciclat termomecànic per a l'aliatge B-T2-m11.

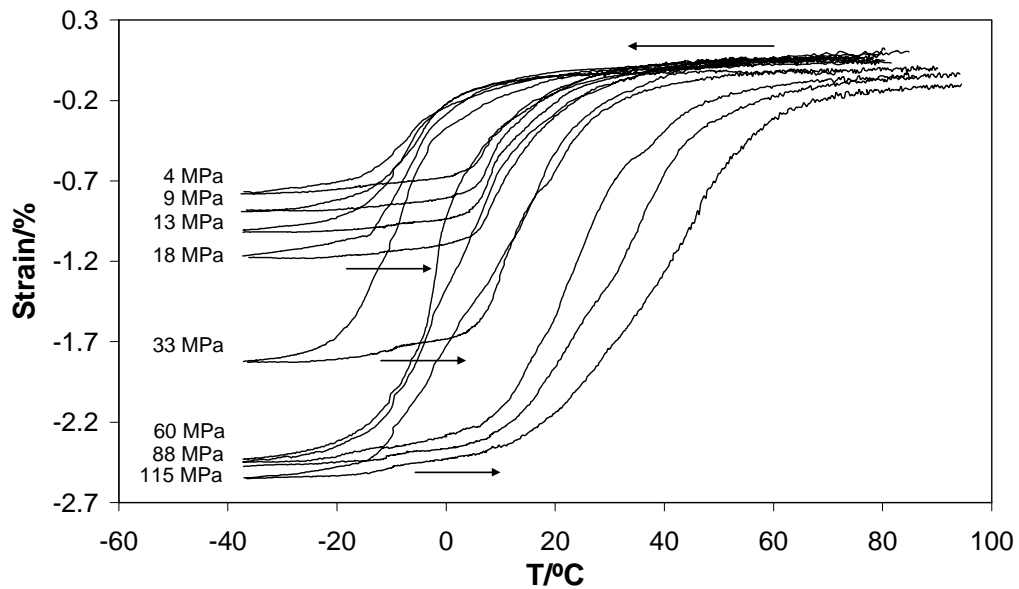


Fig. 4. 7 Tercera sèrie de corbes deformació-temperatura per a la mostra B-T2-m11.

De la mateixa manera, a mesura que la mostra s'entrena, en el darrer tram de la retransformació, s'observa el mateix. Quan la temperatura s'acosta a  $A_f$ , la corba es suavitza i la deformació es recupera lentament (en un rang de temperatures molt ampli).

Pel que fa a la histèresi dels cicles, no s'observen canvis significatius entre les diferents sèries, però sí entre cicles a diferents esforços dins una mateixa sèrie. A esforços elevats la histèresi augmenta notablement. Aquest fet, com ja s'ha dit, s'atribueix en part a l'augment del fregament entre el pistó i el cilindre, que conformen el sistema de compressió de l'aparell, a mesura que s'incrementa la càrrega aplicada.

En totes tres series de mesures, la deformació que es genera al màxim esforç, 115 MPa, és en tots els casos de l'ordre del 2.5 %, mentre que és a les deformacions a esforços baixos on s'observa una important evolució en passar de la primera sèrie a la tercera, és a dir, a mesura que la mostra s'entrena. Tal i com mostra la Fig. 4. 8, les deformacions a esforços baixos de la segona sèrie són notablement superiors a les de la primera sèrie. Mentre que en passar de la segona a la tercera sèrie, tot i que les deformacions continuen augmentant, l'increment és mínim, com ja succeïa en les mostres A-T2.

Un altre efecte del ciclatge termomecànic és que com més educada està una mostra (major nombre de cicles acumula), menor és l'esforç extern necessari per a assolir la deformació màxima (de saturació). Així com en la primera sèrie el màxim de deformació no s'obté fins a càrregues de 115 MPa, en la tercera sèrie a 60 MPa (gairebé la meitat d'esforç) ja pràcticament s'assoleix el màxim de deformació.

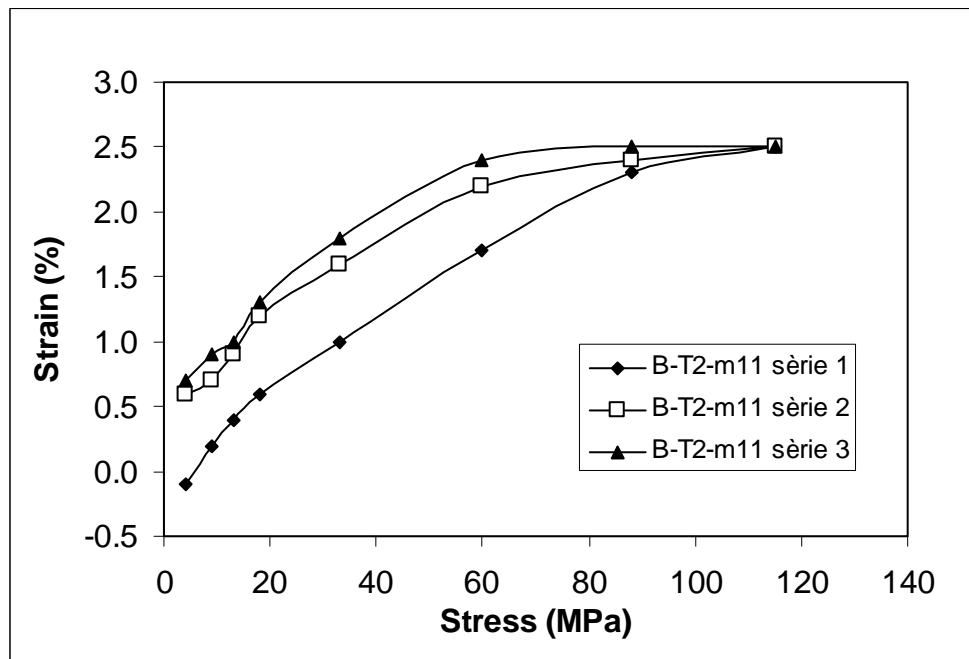


Fig. 4. 8 Dependència de la deformació amb la càrrega aplicada per a les tres sèries mesurades mitjançant ciclat termomecànic per a la mostra B-T2-m11.

Esforç/MPa	Deformació/%		
	Sèrie 1	Sèrie 2	Sèrie 3
-4	+0.1	-0.6	-0.7
-9	-0.2	-0.7	-0.9
-13	-0.4	-0.9	-1.0
-18	-0.6	-1.2	-1.3
-33	-1.0	-1.6	-1.8
-60	-1.7	-2.2	-2.4
-88	-2.3	-2.4	-2.5
-115	-2.5	-2.5	-2.5

Taula 4. 4 Valors de deformació a cada esforç per a cadascuna de les tres sèries per a la mostra B-T2-m11.

La Fig. 4. 9 permet visualitzar l'efecte de l'entrenament en la mostra B-T2-m11. En aquesta figura es compara el primer cicle de la primera sèrie de mesures, amb un

cicle posterior a les tres sèries de mesures, ambdós realitzats sota 4 MPa, una càrrega molt baixa, que fa que la mesura vingui a ser equivalent a una dilatomètria.

La diferència més evident és la deformació associada a la transformació d'ambdós cicles. En el cicle previ al ciclatge, quan es forma un sistema quasi-autoacomodat de variants, la deformació que té lloc va en sentit oposat al de l'aplicació de l'esforç i té un valor molt baix. En canvi, en la mostra entrenada, la transformació tèrmica condueix a una deformació del 0.7 %, la qual cosa posa de manifest l'efecte doble memòria en la mostra B-T2-m11. Com es pot comprovar, aquest valor de deformació és igual al del cicle realitzat sota 4 MPa en la tercera sèrie de mesures. Així, es pot pensar que després de dues sèries de mesures la mostra ja ha assolit el màxim grau de deformació en l'efecte doble memòria.

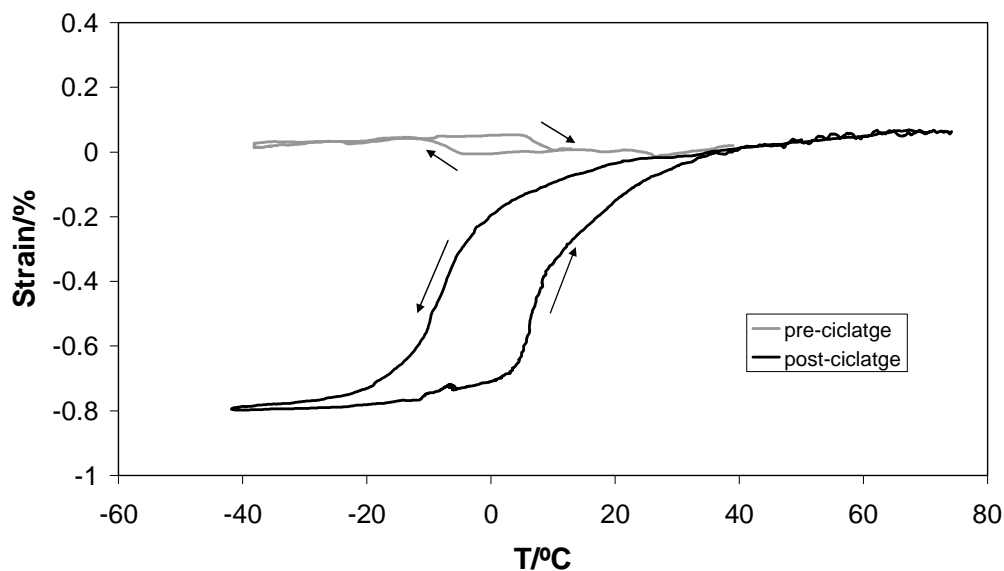


Fig. 4. 9 Corbes deformació-temperatura de la mostra B-T2-m11, prèvia i posterior a les tres sèries de cicles termomecànics realitzats sota 4 MPa de càrrega.

Un altre efecte comentat anteriorment, és que en la mostra entrenada l'inici de la transformació té lloc a una temperatura 25 °C superior a la mostra no entrenada resultat també observat en altres aliatges amb memòria de forma [ref 6]. A més, en la mostra entrenada, l'inici de la transformació és molt progressiu, en contrast amb la mostra no entrenada, en la que l'inici de la deformació és més abrupte. Com es veurà més

endavant, aquest inici suau de la deformació correspon a la transformació dels nous grups de variants afavorits per l'entrenament.

L'aliatge C-T2 presenta una microestructura molt diferent als aliatges A-T2 i B-T2 esmentats anteriorment, ja que té un elevat contingut en precipitats tant intergranulars com intragranulars. La Fig. 4. 10, on es presenten les corbes de la primera sèrie de mesures de la mostra C-T2-m10, no mostra els cicles obtinguts a esforços baixos (4-9 MPa) ja que en aquests casos les corbes enregistrades no permeten distingir on té lloc la transformació (no s'observa cap deformació associada a la transformació: les mesures de dilatomètria prèvies al ciclat termomecànic mostren un allargament d'un 0.02%).

El cicle registrat a 13 MPa de càrrega ja permet detectar una deformació de compressió d'aproximadament un 0.05 %, i va augmentant progressivament a mesura que s'augmenta la càrrega assolint una deformació de l'1.6 % sota 115 MPa.

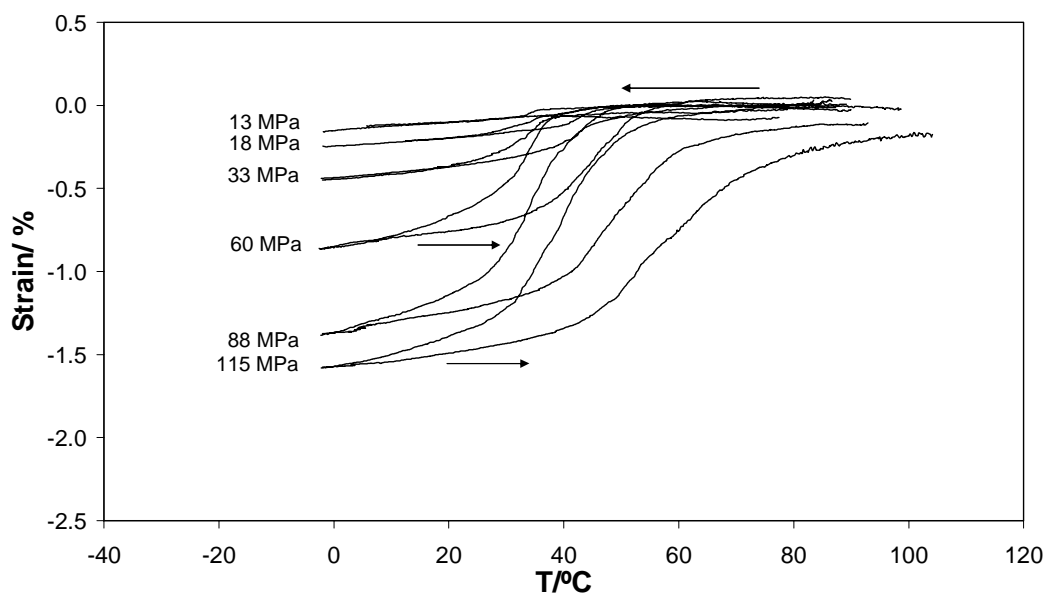


Fig. 4. 10 Corbes de deformació-temperatura, enregistrades a diferents valors d'esforç, obtingudes mitjançant ciclatge termomecànic en la primera tanda de mesures per a l'aliatge C-T2-m10.

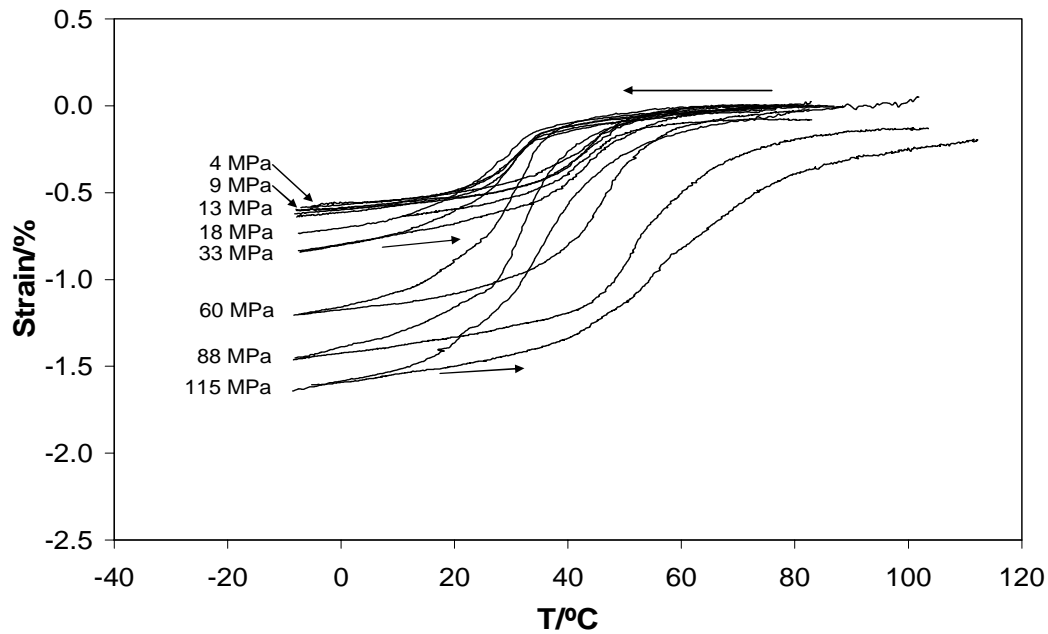


Fig. 4. 11 Segona sèrie de cicles deformació-temperatura, enregistrats a diferents valors d'esforç en l'aliatge C-T2.

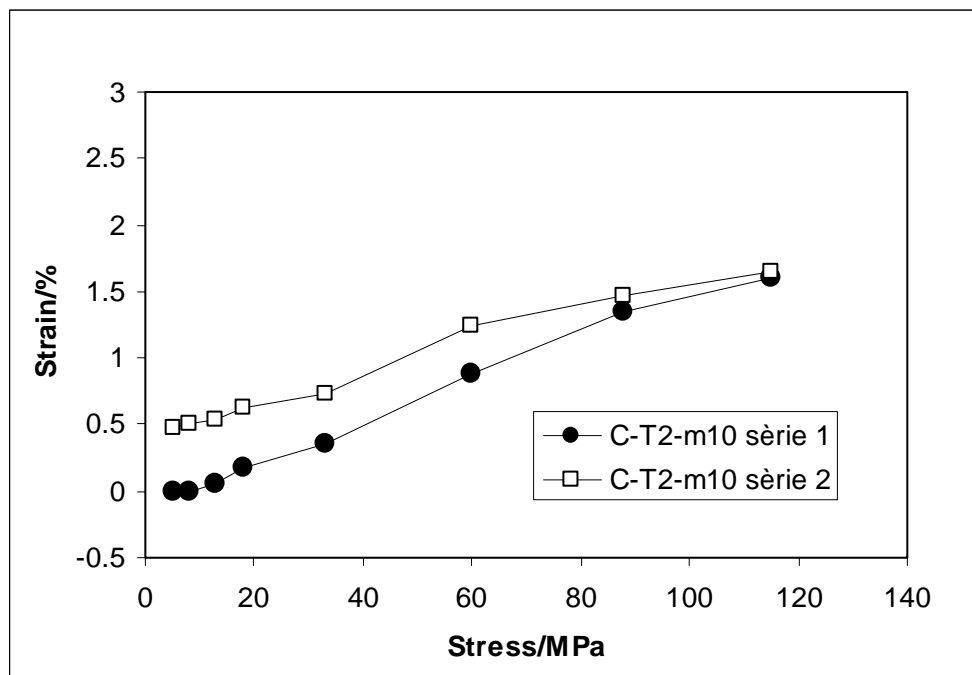


Fig. 4. 12 Dependència de la deformació amb la càrrega aplicada per a les dues bandes mesurades mitjançant ciclat termomecànic per a la mostra C-T2-m10.

El cicle realitzat sota 4 MPa de càrrega, que en la primera tanda no donava lloc a cap deformació apreciable, en la segona tanda (Fig. 4. 11) ja genera una deformació del 0.5 %. S'observa, també, que en els cicles enregistrats a càrregues superiors, entre 4 i 13

MPa, pràcticament no hi ha diferències en el valor de la deformació obtinguda, i és a partir dels 18 MPa on la deformació comença a augmentar, fins arribar un cop més a una deformació de 1.6 % sota 115 MPa (Fig. 4. 12,

Taula 4. 5).

Esforç/MPa	Deformació/%	
	Sèrie 1	Sèrie 2
-4	0	-0.5
-9	0	-0.5
-13	-0.1	-0.5
-18	-0.2	-0.6
-33	-0.4	-0.7
-60	-0.9	-1.2
-88	-1.4	-1.5
-115	-1.6	-1.7

Taula 4. 5 *Valors de deformació a cada esforç per a cadascuna de les dues sèries per a la mostra C-T2-m10.*

En l'aliatge C-T6, en el que el contingut de precipitats de fase gamma intragranulars és molt menor que en l'aliatge C-T2, la forma de les corbes és molt similar al dels aliatges A-T2 i B-T2 (lliures de precipitats intragranulars). En la transformació, que transcorre en un breu interval de temperatura, d'uns 20 °C, el pendent del 'plateau' és molt elevat en comparació amb l'aliatge C-T2 (Fig. 4. 13).

L'evolució de la deformació associada a la transformació i de la forma de les corbes ve a ser igual que en els casos anteriors. En els primers cicles a esforços molt baixos la deformació és propera a zero i en la segona sèrie (Fig. 4. 14), després del 'training', a esforços baixos presenta una deformació d'un 0.5 %, és a dir, genera efecte doble memòria. A esforços elevats tendeix a assolir una deformació de saturació, que en aquest cas es del 2 %.



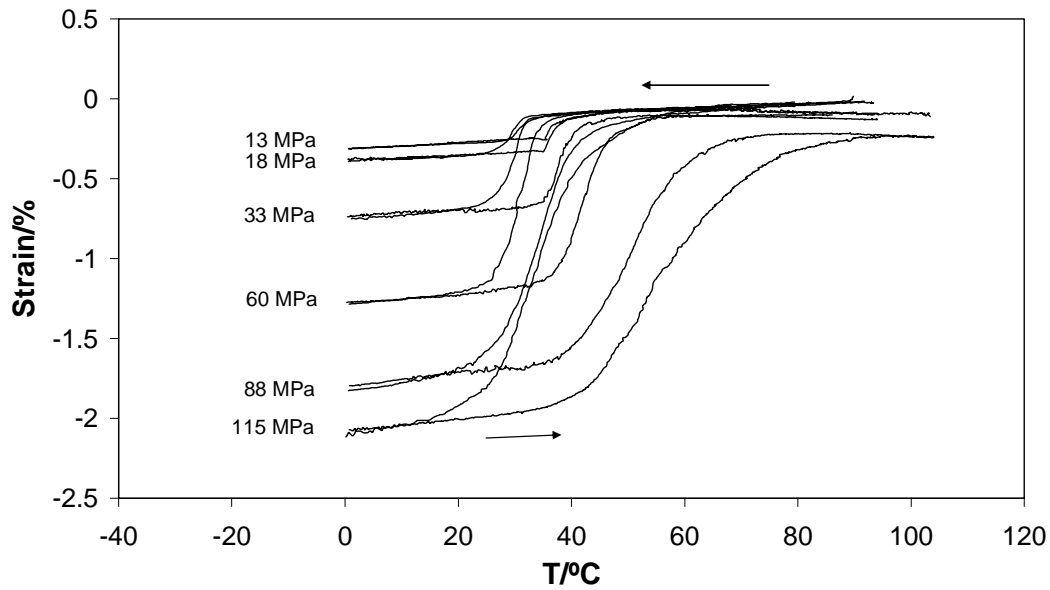


Fig. 4. 13 Primera sèrie de corbes deformació-temperatura per a l'aliatge C-T6-m12.

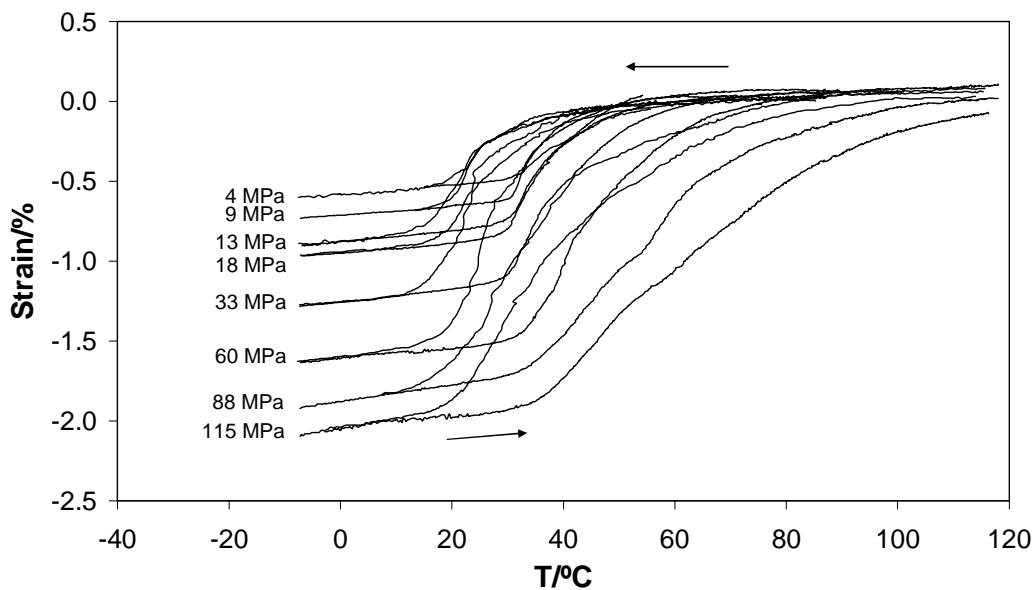


Fig. 4. 14 Segona sèrie de corbes deformació-temperatura per a l'aliatge C-T6-m12.

La Fig. 4. 15 mostra la deformació assolida per a la mostra C-T6-m12 sota cada esforç per a les dues tandes realitzades. Com s'observa, la deformació màxima assolida és d'aproximadament 2 % a 115 MPa, un valor superior a l'obtingut per a la C-T2-m10, d' 1.6%, però inferior a l'obtingut per a la A-T2-m11, del 2.6 %, o per la B-T2-m11, del

2.5 %. Aquestes dades reflecteixen la influència de la presència de precipitats intragranulars sobre la deformació associada a la transformació.

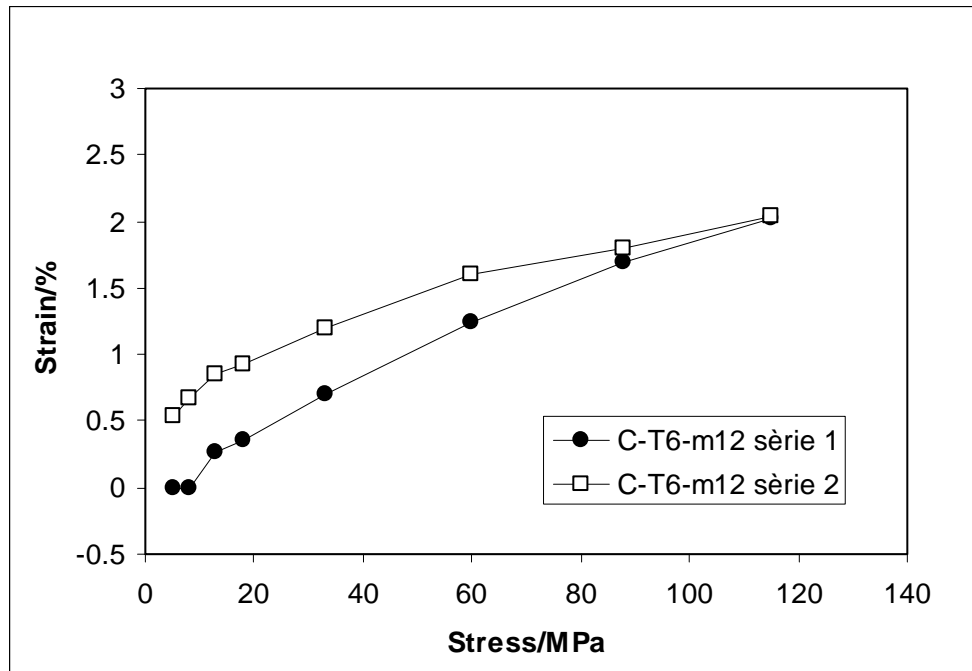


Fig. 4. 15 Dependència de la deformació amb la càrrega aplicada per a les dues tandes mesurades mitjançant ciclatge termomecànic per a la mostra C-T6-m12.

Esforç/MPa	Deformació/%	
	Sèrie 1	Sèrie 2
-4	0	-0.5
-9	0	-0.7
-13	-0.2	-0.8
-18	-0.4	-0.9
-33	-0.7	-1.2
-60	-1.3	-1.6
-88	-1.7	-1.8
-115	-2.0	-2.0

Taula 4. 6 Valors de deformació a cada esforç per a cadascuna de les dues sèries per a la mostra C-T6-m12.

### 4.3.2 Efecte de la microestructura en el comportament sota ciclatge termomecànic

La Fig. 4. 16, on es mostren les corbes mesurades en les primeres sèries sota una càrrega de 60 MPa, permet comparar l'efecte de les diferents microestructures en el comportament en ciclatge termomecànic. La presència de precipitats de fase  $\gamma$  dona lloc a dos efectes importants en els cicles enregistrats. D'una banda s'observa que a l'aliatge amb major contingut de precipitats intragranulars, el C-T2, l'interval de temperatures en el que transcorre la transformació és molt més ampli.

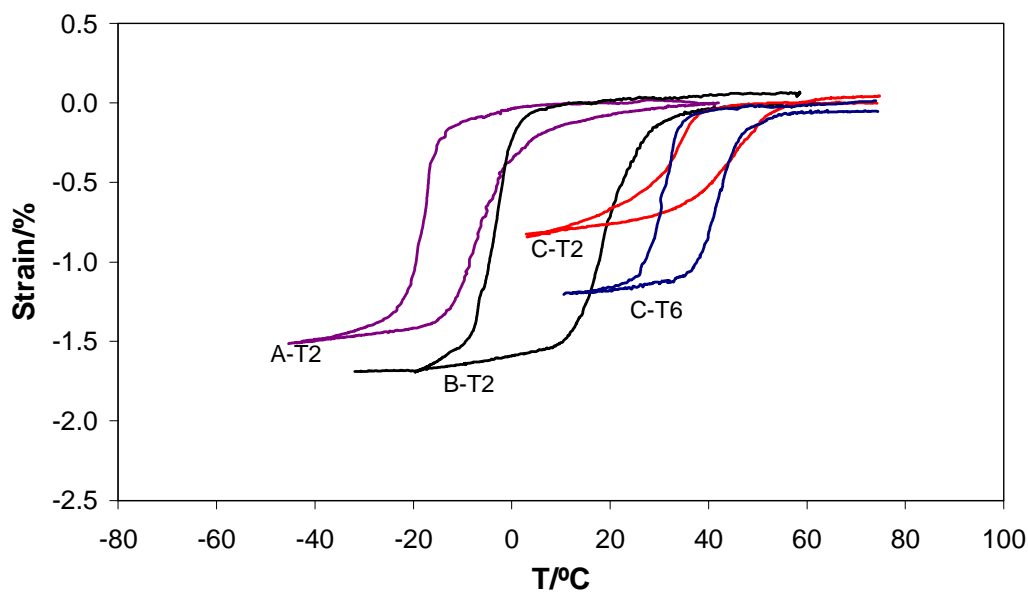


Fig. 4. 16 cicles termomecànics mesurats sota 60 MPa de càrrega enregistrats en la primera sèrie de mesures, per als aliatges A-T2, B-T2, C-T2 i C-T6.

D'altra banda, existeix una clara dependència de la deformació associada a la transformació amb el contingut de precipitats intragranulars de fase  $\gamma$ . De la mateixa forma que succeeix en la transformació induïda per esforç (Capítol 3 i [ref 7] ), a mesura que la concentració de precipitats intragranulars augmenta, el grau de deformació decau progressivament. Així, els aliatges A-T2 i B-T2, lliures de precipitats intragranulars, assolixen una deformació màxima de l'ordre del 2.5 % en ambdós casos. En l'aliatge amb un baix contingut de precipitats intragranulars (C-T6) la deformació màxima es veu reduïda fins a un 2 %, i per a un alt contingut de fase  $\gamma$  intragranular (C-T2) el valor de la deformació decau fins a un 1.6%.

A la Taula 4. 7 es resumeixen els valors de deformació obtinguts en la transformació induïda per esforç (Capítol 3) i els obtinguts en ciclatge termomecànic, dels aliatges estudiats. En comparar els resultats obtinguts mitjançant les diferents tècniques, s'observa que les deformacions corresponents als cicles superelàstics són al voltant d'un 15-20 % més grans que les obtingudes en ciclatge termomecànic, per cadascun dels aliatges estudiats.

Idealment, es podria esperar que les deformacions obtingudes mitjançant les diferents tècniques fossin iguals, però a la pràctica no succeeix així. Per a entendre aquest resultat s'ha de partir del fet que, com veurà més endavant, en aquests aliatges policristal·lins a cada gra es formen diversos dominis de variants que acomoden la l'esforç extern, i a mateix temps adaptant-se a les deformacions dels grans adjacents. Així, en tots els cicles superelàstics, en els que sempre s'indueix la deformació màxima, s'entrenen els mateixos grups de variants que donen lloc a la màxima deformació. En canvi, en les sèries de cicles termomecànics s'han realitzat uns primers cicles sota càrregues baixes, en els quals es genera un sistema de variants que dona lloc a la màxima deformació, amb la conseqüent creació de dislocacions i tensions interne. En realitzar cicles termomecànics sota càrregues elevades, aquestes dislocacions creades prèviament no permeten la formació d'un sistema de variants similar al generat en els cicles superelàstic, que condueixi a deformacions tant grans com en ciclatge superelàstic.

<b>Aliatge</b>	<b>Deformació induïda per esforç (%)</b>	<b>Deformació en ciclatge termomecànic (%)</b>
A-T2	-3.0	-2.5
B-T2	-3.0	-2.5
C-T2	-2.0	-1.7
C-T6	-2.4	-2.0

Taula 4. 7 *Comparació entre deformacions obtingudes en la transformació induïda per esforç (cicles superelàstics) i les obtingudes en ciclatge termomecànic, dels aliatges estudiats.*

Tal i com s'ha discutit àmpliament en l'anterior capítol del comportament de la transformació induïda per compressió dels mateixos aliatges estudiats en el present capítol, la presència de precipitats d'una segona fase provoca una disminució de la deformació associada a la transformació martensítica. Aquest fet té dues causes. D'una banda, els precipitats interrompen la continuïtat de les plaques de martensita, de manera que només es poden formar grups de petites variants amb un major grau d'autoacomodament i que en conseqüència donen lloc a deformacions no molt elevades.

D'altra banda, els precipitats presents en el si de la matriu, redueixen la fracció de volum de material susceptible de transformar a martensita. Aquesta fracció de volum no correspon només al volum dels precipitats pròpiament, si no que també existeix una regió al voltant del precipitat que no transforma, com a mínim en el mateix domini de temperatures que la resta de la matriu. Existeixen dues causes, una composicional i una altra d'esforços residuals, per les quals aquesta regió del material no es susceptible de transformar.

La fase  $\gamma$  dels precipitats és, en comparació amb la matriu –fase  $\beta$ -, rica en Fe i pobra en Ga, mentre que la concentració de Ni es manté aproximadament constant. Durant el creixement dels precipitats els àtoms de Fe de la matriu difonen cap al precipitat, de forma que la zona de la matriu que envolta el precipitat és pobra en Fe. Així, en aquesta regió, en ser més pobra en Fe, la relació electró/àtom disminueix –els àtoms de Fe aporten un nombre d'electrons major que els de Ga- de forma que les temperatures de transformació disminueixen [ref 8].

La formació de precipitats de fase  $\gamma$  comporta un canvi en l'estructura cristal·lina. En ser els paràmetres de xarxa diferents a la matriu, el volum que ocupa el precipitat varia, de forma que a la regió colindant entre ambdues fases es generen esforços residuals, de tensió o bé compressió, depenent del signe de l'increment de volum [ref 9]. Aquestes tensions residuals poden facilitar o bé dificultar la transformació a martensita, en funció del signe de l'esforç extern aplicat.

### 4.3.3 Efecte del ciclatge en la formació de variants de martensita

S'ha comentat repetidament que el ciclatge termomecànic és una de les possibles formes per a entrenar mostres, és a dir, per a generar nous grup de variants de martensita que donin lloc a una deformació preferent en una direcció. Mitjançant microscòpia òptica s'ha fet un estudi dels sistemes de variants existents en mostres entrenades i en mostres no entrenades en els aliatges A-T2 i C-T2.

En primer lloc, amb el microscopi òptic s'ha comparat la microestructura de la mostra A-T2-m10 amb una mostra A-T2 sense cap cicle mecànic. La mostra A-T2-m10 ha estat sotmesa a uns vint cicles termomecànics, i després d'aquest procés d'educació, presenta efecte doble memòria amb una deformació d'aproximadament un 0.5 %.

En un mateix gra de la A-T2-m10 entrenada s'ha observat durant el refredament, mitjançant microscòpia òptica, com les variants resultat del 'training' transformen abans (a temperatures més elevades) que les variants d'origen (autoacomodades). Precisament aquest fet justifica que, en una mostra ja entrenada, en les corbes deformació-T obtingudes per ciclatge termomecànic l'inici de la transformació sigui més progressiu que en la mateixa mostra abans de ser entrenada.

En la A-T2 no entrenada (Fig. 4. 17 *a* i *b*) hi ha molt grans amb quatre variants que formen un grup autoacomodat que ocupa tot el gra. En canvi, en la mostra ciclada s'observa un elevat nombre de grans amb dominis de variants orientades en diferents direccions. Tal i com mostra la Fig. 4. 17 *c* i *d*, aquests diferents grups normalment venen delimitats/condicionats per les fronteres de gra dels grans veïns. Per exemple, en la imatge *c*, el grup de noves variants generades pel ciclatge en el gra '1', ve enmarcat per la línia discontinua. Aquesta regió de noves variants ve delimitada pels límits de gra dels grans '2' i '3' i dels grans '6' i '7'. En la imatge *d*, s'observen dos dominis de variants amb diferents orientacions –cada domini ve descrit per línies discontinues- que queden alineades amb la junta de gra de dos grans veïns. Un dels dominis –domini  $\alpha$ - queda alineat amb els límits de gra dels grans 2 i 3, per una banda, i pels grans 5 i 6 per l'altra banda. L'altre domini de variants –domini  $\beta$ - queda alineat amb la junta dels grans 7 i 8, mentre que per l'altre banda topa amb el primer grup de variants. Això significa que la deformació que pateix cada gra, a part de la direcció d'aplicació de

l'esforç extern, ve determinada per com s'acomoda amb els grans veïns. Aquests nous grups de variants són els generats i entrenats durant el ciclatge sota càrrega, i són els que donen lloc a la deformació macroscòpica quan la mostra transforma tèrmicament, és a dir, a l'efecte doble memòria.

Cal recordar que la mostra A-T2-m10, tot i que en transformar dóna lloc a una certa deformació -efecte doble memòria-, sense aplicar un esforç extern el grau de reorientació no és el màxim que pot assolir sota càrrega (aproximadament del 2.5%). Per tant no s'ha d'esperar que la martensita es trobi totalment reorientada.

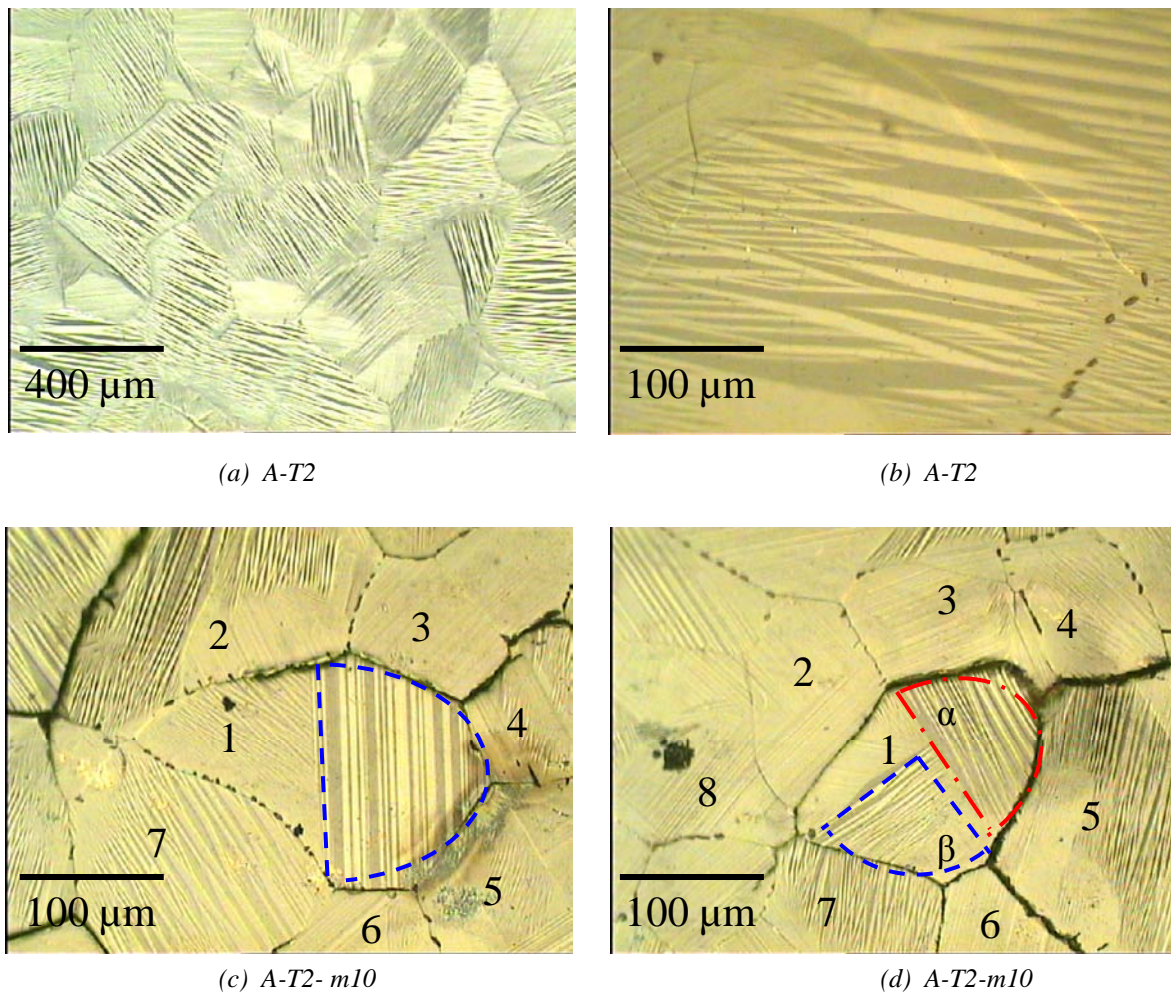
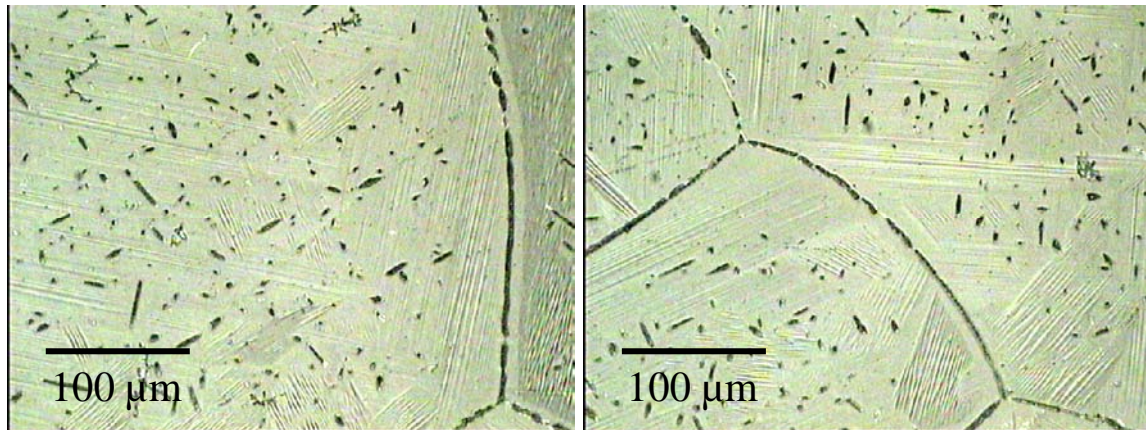


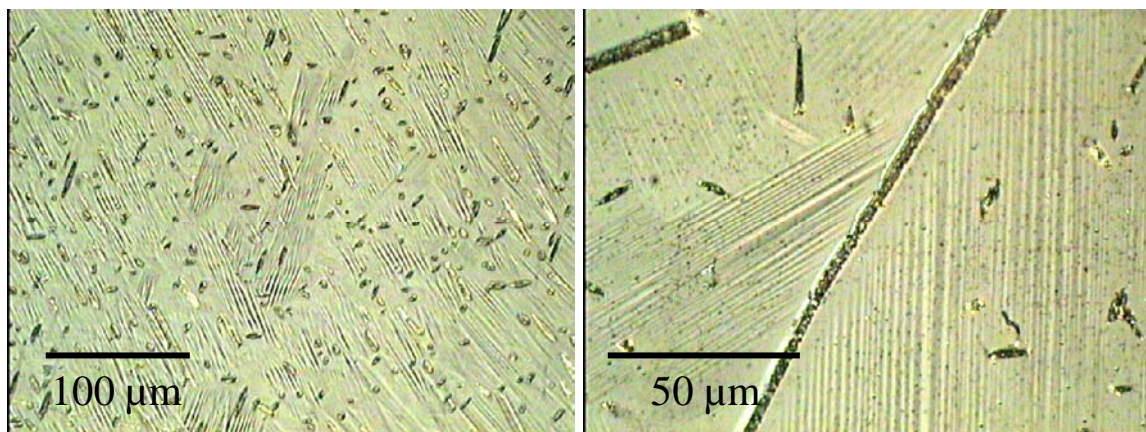
Fig. 4. 17. Microscòpia òptica de les mostres A-T2 no entrenada ('a' i 'b') i A-T2-m10 ('c' i 'd'). Micrografies realitzades a 220K.

Val la pena notar en les imatges corresponents a la mostra A-T2 entrenada, que després dels vint cicles termomecànics als que ha estat sotmesa, s'han generat algunes fissures intergranulars. Com ja s'havia vist en el capítol de compressió simple, els precipitats intergranulars milloren la cohesió entre grans. Atesa la baixa quantitat de fase  $\gamma$  intergranular, aquest aliatge és susceptible de fallar per fractura intergranular [ref 7][ref 8].



(a) C-T2

(b) C-T2



(c) C-T2-m10

(d) C-T2-m10

Fig. 4. 18 *Microscòpia òptica de les mostres C-T2 no entrenada ('a' i 'b') i C-T2-m10 ('c' i 'd'), a 270 K de temperatura*

Per a l'aliatge C-T2 no ha estat possible treure una conclusió clara sobre quin és l'efecte del ciclatge sobre la generació de noves variants de martensita, atesa la complexitat del sistema (microestructura: matriu plena de precipitats, i amb plaques de



martensita molt curtes i en totes direccions). En la mostra C-T2 no entrenada, a causa de la presència dels precipitats de fase  $\gamma$  (en una concentració molt elevada) les plaques de martensita són curtes (limitades per l'espai entre precipitats) i orientades en múltiples direccions (Fig. 4. 18 *a* i *b*). La mostra entrenada presenta el mateix aspecte (Fig. 4. 18 *c* i *d*), no s'observa que hi hagi una orientació preferent i tampoc que hi hagi una orientació dins cada gra condicionada pels grans veïns, com succeeix clarament en la mostra A-T2-m10.

Cal destacar que, en contrast amb l'aliatge A-T2, l'elevat contingut de fase  $\gamma$  intergranular de l'aliatge C-T2, confereix una gran cohesió entre els grans, i evita la formació de fissures intergranulars [ref 7][ref 10].

Tot i que no es pot afirmar amb total certesa, sembla que en la mostra entrenada, les plaques de martensita arriben fins a més a prop dels límits de gra que no pas les mostres 'as received'. Aquesta fracció de martensita, que es forma de més en les mostres ciclades, estaria generada per l'efecte del ciclatge.

#### 4.3.4 Dependència de la temperatura de transformació amb l'esforç aplicat

Establir un criteri per a determinar la temperatura a la que té lloc l'inici de la transformació martensítica és un dels punts més problemàtics d'aquesta caracterització. El criteri inicial per a determinar la temperatura crítica de transformació és el punt de creuament de les rectes tangents a la zona de refredament en austenita i a la zona de transformació. El punt feble d'aquest criteri és que el pendent a la zona corresponent a la transformació varia a mesura que la mostra es va entrenant. Com a conseqüència d'aquesta variació del pendent, el punt que es determina com a temperatura d'inici de la transformació conté una desviació que es propaga en determinar la constant de Clausius-Clapeyron. Per a intentar resoldre aquesta problemàtica, s'ha recorregut a altres criteris per tal de determinar la temperatura d'inici de la transformació. Els criteris utilitzats consisteixen en establir aquesta temperatura com a la temperatura en el punt de corba on la deformació és d'un 10, 20 i 50 % de la deformació total associada a la transformació (Fig. 4. 19).

Aquestes diferents formes de determinació de les temperatures d'inici de la transformació marquen una mateixa tendència, que consisteix en que a esforços entre 4 i 18 MPa la temperatura d'inici davalla amb l'esforç i a esforços més elevats aquesta tendència s'inverteix. Però existeix una diferència important entre cadascun d'ells, que és la sensibilitat de la temperatura d'inici amb l'esforç. Això, finalment, es tradueix en una gran dispersió en els valors de les constants de Clausius-Clapeyron, que són de 4.0, 3.1, 3.7 i 6.5 MPa/K segons els criteris de creuament de rectes tangents, del 10 %, 20 % i 50 % de transformació, respectivament.

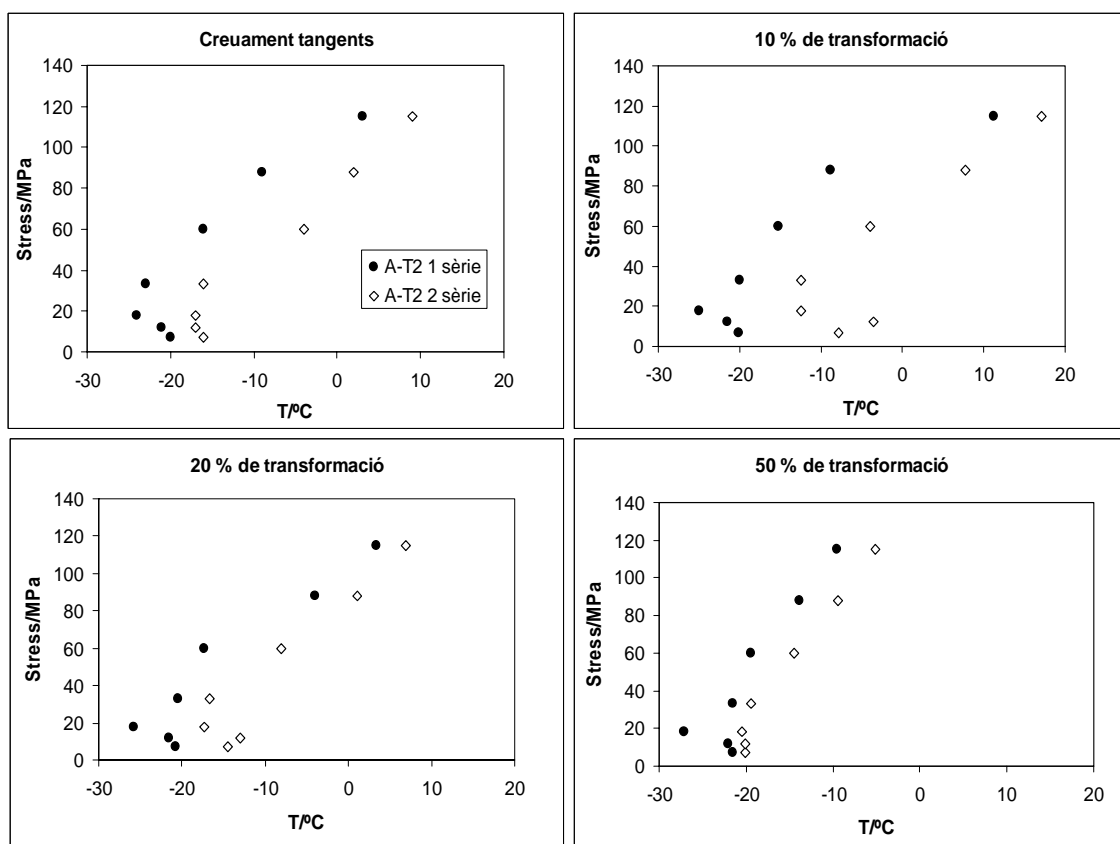


Fig. 4. 19 Dependència de la temperatura d'inici de la transformació amb la càrrega, en les dues sèries de mesures de la mostra A-T2, aplicant diferents criteris de determinació de les temperatures..

A causa de la dificultat de determinar les temperatures d'inici de la transformació amb un mínim de precisió a partir de les corbes deformació-temperatura, es va procedir a determinar les esmentades temperatures a partir de la derivada de la deformació de les corbes deformació-temperatura. A partir de les derivades, que

permeten una determinació més precisa, s'ha determinat les temperatures de pic, d'*offset* i d'inici de la corba (Fig. 4. 20).

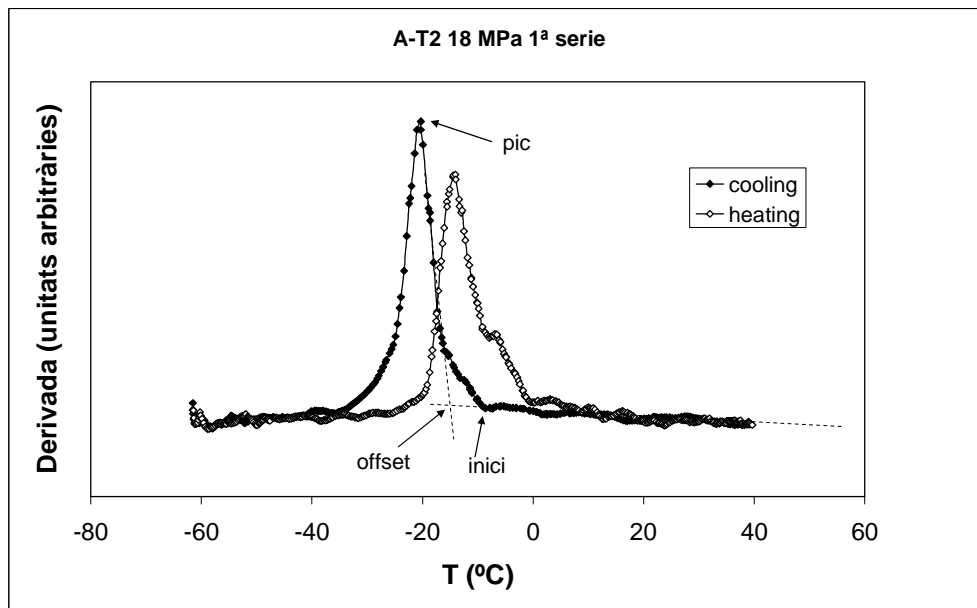


Fig. 4. 20 Exemple de determinació de les temperatures de pic, d' "offset" i d'inici de la derivada de la corba deformació-temperatura (mostra A-T2 a 13 MPa).

Aquestes tres formes de determinació (pic, *offset* i inici de la corba), que donen lloc a valors de constants de Clausius-Clapeyron diferents, condueixen a diferents lectures/interpretacions. A continuació es mostra la representació de les temperatures determinades segons els tres criteris per a les mostres A-T2 i C-T6, a mode d'exemple (Fig. 4. 21).

Existeixen diferents aspectes de la Fig. 4. 21 a destacar. El primer és que la variació de la temperatura de pic amb l'esforç és molt menor que en altres casos (*offset* o inici). I al mateix temps, la variació de l'*offset* és menor que el d'inici. Això significa que a mesura que s'incrementa la càrrega aplicada, el pic es desplaça lleugerament. El que succeeix, bàsicament, és que el pic s'eixampla amb l'esforç, és a dir, que la transformació transcorre en un major interval de temperatura. El fet que la variació de l'inici sigui major que l'*offset*, és conseqüència de que sota càrregues elevades el començament de la transformació té lloc d'una manera més gradual, tal i com s'havia vist en el començament del present capítol en les corbes deformació temperatura.

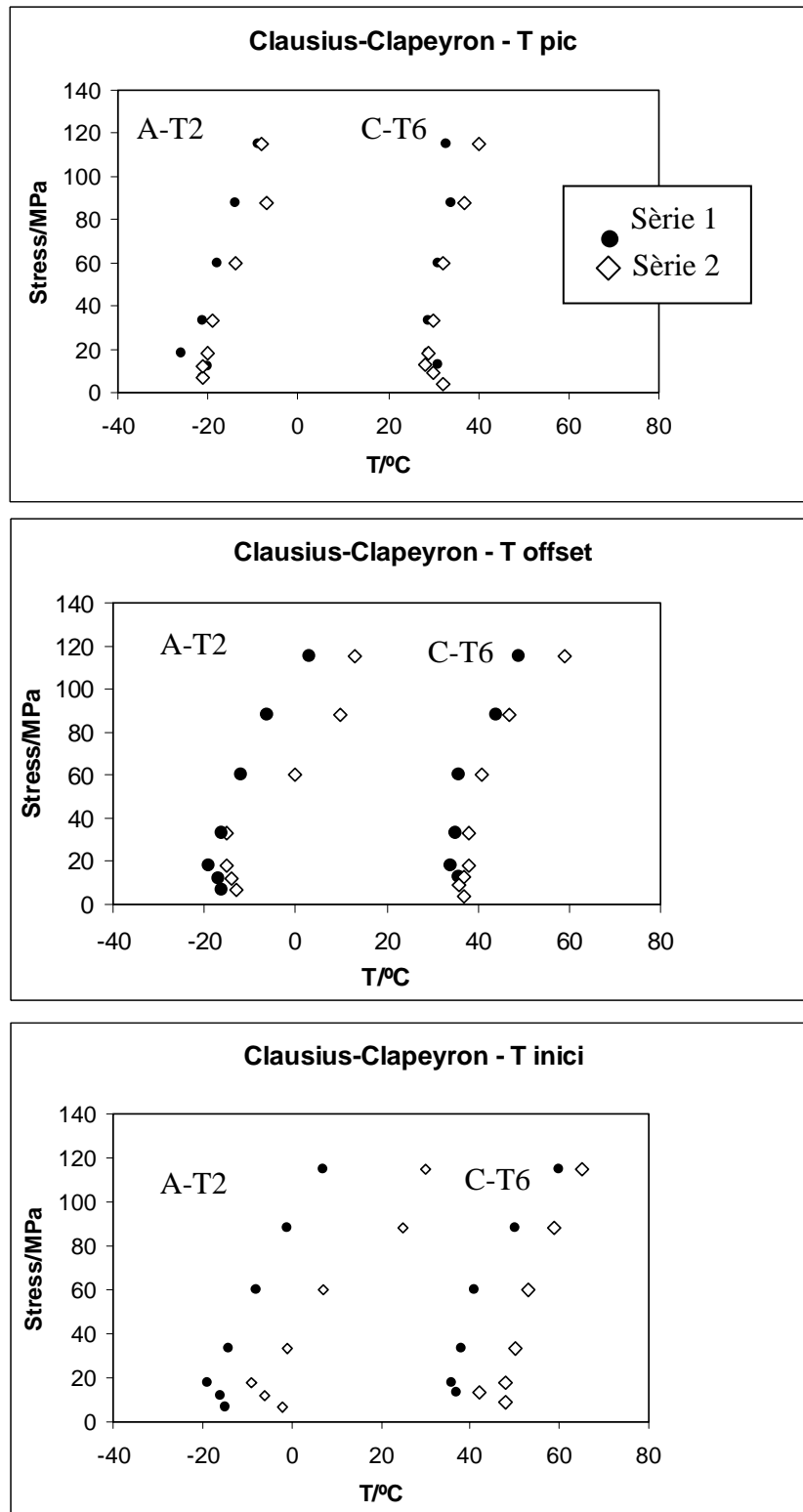


Fig. 4. 21 Dependència de la temperatura de pic, d' offset i d'inici de la transformació amb la càrrega, per a les mostres A-T2-m11 i C-T6-m12.

Una altra observació interessant consisteix en que en les segones sèries de mesures, quan la mostra ja està entrenada, la variació de la temperatura amb l'esforç, determinada amb qualsevol dels tres criteris, és major que en la primera sèrie de mesures. Com a conseqüència, els valors de les constants de Clausius-Clapeyron en les segones sèries de mesures són, en tots els casos, menors en les primeres sèries. Aquest fet succeeix a causa de que el pendent del 'plateau' deformació-temperatura, augmenta a mesura que la mostra va acumulant cicles.

En tots els casos estudiats existeix un fenomen, en principi, no esperat. En presentar les corbes deformació-temperatura s'havia vist que sota càrregues baixes, la mostra s'allargava, és a dir, es deformava en sentit oposat al de la càrrega aplicada. En aquests mateixos cicles –càrregues baixes de la primera sèrie- la temperatura a la que s'inicia la transformació, en contra del que caldria esperar, disminueix a mesura que s'augmenta l'esforç –entre 7, 13 i 18 MPa-. Aquest comportament no esperat es deu a que la càrrega externa s'oposa a la formació d'unes variants que provoquen un allargament de la mostra. Així, per a que es generin noves variants que donin lloc a una deformació de compressió el sistema necessita un major sobrefredament, amb la qual cosa la temperatura d'inici de la transformació davalla. Una vegada que la mostra ja deforma en el mateix sentit d'aplicació de la càrrega –a esforços per sobre de 30 MPa-, l'esforç extern actua afavorint la transformació, de manera que l'inici de la transformació es desplaça cap a temperatures més elevades a mesura que augmenta tensió.

En la segona sèrie de cicles, tot i que la mostra ja té un cert grau d'entrenament, a esforços baixos s'observa el mateix comportament. Durant la primera sèrie de cicles s'introdueixen uns defectes en el material que donen lloc a un inici més gradual de la transformació i, a més, un reduït nombre de grups de variants entrenades condueixen a un cert grau d'efecte doble memòria. Però a la major part del material les variants que es formen són encara les mateixes que en l'estat inicial. Per això, sota càrregues baixes, succeeix el mateix que en la primera sèrie, en la qual és necessari un sobrefredament que permeti que la major part de grups de variants es formin de tal manera que acomodin l'esforç extern.

A partir dels valors de deformació associada a la transformació martensítica i de les seves variacions d'entalpia (calor de transformació) associades, aplicant l'equació del tipus Clausius-Clapeyron [ref 11],

$$\frac{d\sigma_c}{dT} = -\frac{\rho\Delta S}{\varepsilon} \quad (\text{eq. 4.1})$$

es pot obtenir una estimació dels valors teòrics de les constants de Clausius-Clapeyron, per a les mostres estudiades. El quocient:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_0} \quad (\text{eq. 4.2})$$

es calcula considerant  $\Delta H$  igual al calor de transformació, mentre per a  $T_0$  es pren com a valor la temperatura de pic de la transformació (els valors de  $\Delta H$  i de  $T_0$  han estat obtinguts, en aquest cas, mitjançant calorimetria –DSC–). Així doncs, els valors de variació d'entropia associada a la transformació martensítica són els següents (Taula 4. 8).

Mostra	$T_0$ / K	$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$\Delta S/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
A-T2	236	-3.4	-0.015
B-T2	265	-4.0	-0.015
C-T2	304	-3.6	-0.012
C-T6	307	-4.1	-0.013

Taula 4. 8 *Valors de l'entropia de la transformació, calculats a partir de entalpia i les temperatures de pic de la transformació, aquestes últimes determinades per calorimetria.*

Com a valors de deformació,  $\varepsilon$ , es prenen els valors màxims obtinguts en ciclatge termomecànic en cada aliatge, i la densitat del material,  $\rho$ , que per aquests aliatges és de  $7.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Els valors teòrics, així com els experimentals obtinguts amb el criteri de  $T_{\text{offset}}$ , de les constants de Clausius-Clapeyron per als tres aliatges es mostren a la Taula 4. 9.

Mostra	$\Delta S / \text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\varepsilon$	$d\sigma/dT$ teòric MPa·K <sup>-1</sup>	$d\sigma/dT$ exp. MPa·K <sup>-1</sup>
A-T2	-0.015	-0.025	-4.6	-5.0
B-T2	-0.015	-0.025	-4.7	-4.6
C-T2	-0.012	-0.017	-5.6	-6.7
C-T6	-0.013	-0.020	-5.1	-6.2

Taula 4. 9 Resultats dels càlculs de les constants  $d\sigma/dT$  a partir de l'equació Clausius-Clapeyron, en comparació amb els valors experimentals (prenent valors  $T$  offset de la primera sèrie de mesures com a valor experimental).

En comparar els resultats experimentals i els teòrics, es veu que són relativament similars –les diferències màximes són del 20%-. Com s'ha discutit anteriorment el valor experimental, depèn en gran mesura del criteri utilitzat. D'aquesta manera, del tres criteris aplicats, el de considerar la temperatura d'inici com a l'offset del pic, sigui probablement el més equànim, i en conseqüència el que conté un menor error. El criteri de considerar la temperatura d'inici com al punt de la corba on es comença a produir una desviació respecte de la línia de base, possiblement seria el que millor té en consideració el fet de que en les mostres entrenades l'inici de la transformació és molt més gradual. Al mateix temps, però, aquest inici gradual de la transformació varia notablement un cicle a un altre, de forma que els punts obtinguts són força dispersos –poca reproductibilitat-. D'altra banda cal recordar que aquests valors teòrics són estimacions a partir d'algunes dades obtingudes experimentalment, la qual cosa comporta un error en la presa de mesures.

Els valors, tant teòrics com experimentals, de les constants de Clausius-Clapeyron semblen tenir una dependència amb la microestructura. En els dos aliatges lliures de precipitats intragranulars (A-T2 i B-T2), el valor de la constant és baix i pràcticament igual per a ambdós aliatges. En l'aliatge C-T6, amb una reduïda quantitat de precipitats intragranulars, el valor de la constant augmenta lleugerament; i en l'aliatge C-T2, amb una gran quantitat de fase  $\gamma$  intragranular, el valor de la constant és encara una mica més elevat. Sobre el gràfic  $\sigma$ - $T$ , significa que els precipitats intragranulars provoquen que, sota un mateix esforç, l'increment de temperatura

respecte d' $M_s$ , per a que s'iniciï la transformació és menor que en aliatges lliures de partícules intragranulars. Aquest fet s'explica en termes termodinàmics. En aplicar una tensió externa constant el que es fa és aportar un treball,  $\Delta G$ . Es compleix que  $\Delta G = \Delta T \cdot \Delta S = \Delta \sigma \cdot \varepsilon \cdot \rho$ , de manera que si en un aliatge que conté precipitats la deformació,  $\varepsilon$ , disminueix respecte d'un aliatge amb menys fase  $\gamma$ , el terme  $\Delta T$  haurà de ser també més petit per tal que es segueixi complint la igualtat. En conseqüència la constant de Clausius-Clapeyron,  $\Delta \sigma / \Delta T$ , augmentarà. D'alguna manera, aquest seria un paral·lelisme amb el cas dels cicles mecànics sota compressió simple, en el qual, l'"oposició" que causen els precipitats intragranulars a que s'iniciï la transformació es venç aplicant un esforç més elevat –esforç crític més elevat–.

En comparar els valors de la constant de Clausius-Clapeyron obtinguts a partir de les mesures de compressió simple –Capítol 3– i de ciclatge termomecànic –Capítol 4– per als mateixos aliatges veiem que donen resultats lleugerament diferents. Pel que fa als valors experimentals en condicions de compressió simple, en el mateix capítol 3 es justifica la raó per la que dóna uns valors baixos en comparació amb els teòrics. En comparar els valors teòrics (calculats amb l'equació 4.1) d'ambdós mètodes, veiem que els valors obtinguts per ciclatge termomecànic són lleugerament més elevats. La raó és simplement que les deformacions experimentals assolides en ciclatge termomecànic són lleugerament més baixes que per a compressió simple. De manera que en aplicar l'equació 4.1 el valors de la constant són lleugerament més elevats.

#### 4.3.5 Efecte del ciclatge en la termodinàmica de la transformació

En comparar les corbes prèvia i posterior al ciclatge d'una mateixa mostra (Fig. 4. 22), s'observa que existeixen petits desplaçaments en temperatura, però no existeix una tendència clara en quant a que aquest desplaçament sigui cap a temperatures més altes o més baixes. En alguns casos, la transformació directa té lloc a la mateixa temperatura –en els cicles previ i posterior–, però en la retransformació hi ha una variació. Aquest seria el cas de la mostra B-T2. En la mostra A-T2, succeeix el contrari. En les mostres C-T2 i C-T6 el desplaçament ocorre tant en la transformació directa com en la inversa. Cal assenyalar que aquests desplaçaments són de l'ordre de 2 ò 3 K. El



que sí tenen en comú tots els casos és que les mostres ciclades la histèresi es redueix en 2 ò 3 K respecte de l'estat inicial (mesurant la histèresi com la diferència de temperatures entre els pics de la transformació directa i de la retransformació). Aquesta reducció, tot i ser petita, és important si es té en compte que la histèresi inicial és d'uns 10 K, ja que suposa una disminució del 20 ò el 30 %.

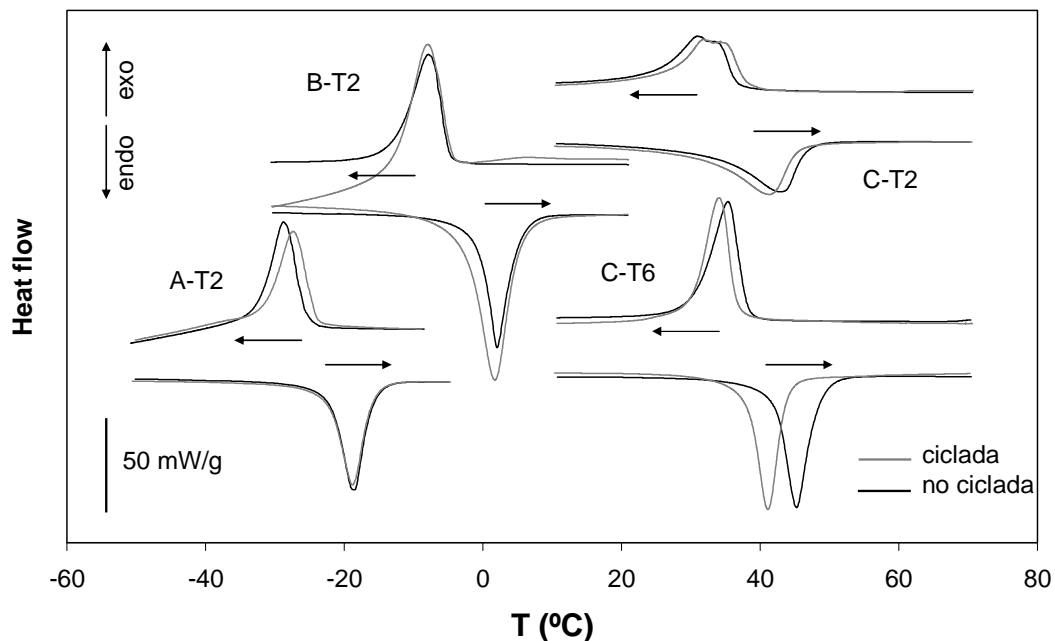


Fig. 4. 22 Comparació de les mesures de calorimetria –DSC– de les mostres A-T2, B-T2, C-T2 i C-T6 prèvia i posterior al ciclatge termomecànic.

En referència al calor de transformació, les mostres ciclades no presenten una variació significativa del calor de transformació respecte de l'estat inicial. En la mostra B-T2 es passa de 4.0 J/g a 3.9 J/g, en l'A-T2 de 3.3 a 3.2 J/g, en la C-T6 de 4.2 a 3.9 J/g, i en la mostra C-T2 el calor de transformació es manté en 3.4 J/g. Cal indicar que la geometria de les mostres utilitzades en el ciclatge no és adient per a les mesures de calorimetria. D'aquesta forma, les petites variacions mesurades es troben dins l'error experimental, i en cap cas es poden atribuir amb certesa a canvis causats per ciclatge termomecànic.

La representació de la fracció transformada –calculada a partir del calor de transformació– en funció de la temperatura, a partir de les mesures de calorimetria,

permet visualitzat amb major claretat els canvis en l'evolució de la transformació martensítica en la mostra ciclada, en comparació amb l'estat inicial (Fig. 4. 23). Per una part, existeix una evident disminució de la histèresi en la mostra ja ciclada. En la transformació martensítica termoelàstica la histèresi està relacionada amb la component d'energia dissipada –fregament- de l'energia de transformació. Així, es dedueix que les dislocacions existents permetrien acomodar la martensita sense que hi hagi fenòmens de relaxació d'energia, contribuint a la reducció de la histeresi. Per tant, el ciclatge termomecànic és una forma d'educació en la que es redueix l'esmentat fregament, contràriament al ciclatge induït tèrmicament, el qual no causa aquest efecte de reduir la histèresi [ref 12].

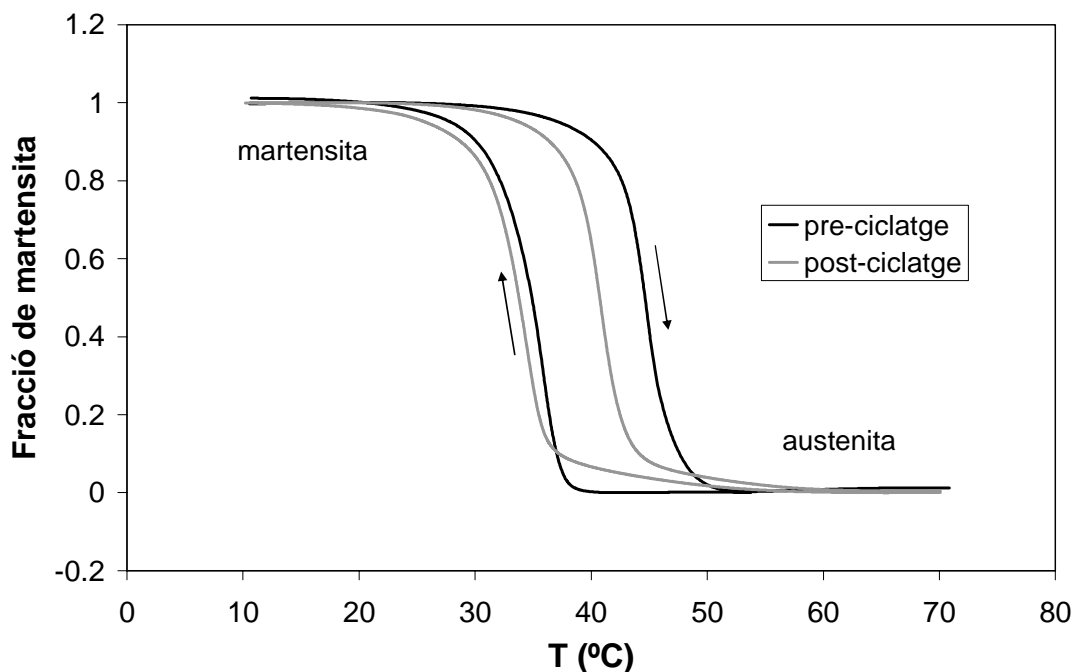


Fig. 4. 23 Evolució de la transformació martensítica amb la temperatura per a la mostra C-T6 en els estats previ i posterior al ciclatge termomecànic.

Aquesta figura il·lustra de forma clara un aspecte que succeeix en les mostres entrenades. Com s'observa, a la corba corresponent a l'estat post-ciclatge, l'inici de la transformació es molt gradual en comparació amb el cicle pre-ciclatge. A més, la transformació comença a una temperatura més elevada -uns 15 K- que en l'estat inicial. Cal afegir, però, que només una petita fracció de la transformació –un 10 %, aproximadament- ocorre a temperatures més elevades, la resta de la transformació té

lloc a la mateixa temperatura que inicialment. Aquest comportament és anàleg a l'observat en les mesures dilatomètriques (Fig. 4. 9). En aquelles corbes el canvi d'histèresi amb el ciclatge no és tan evident. Això pot ser degut al fregament existent entre els cilindres del dispositiu de compressió.

#### 4.3.6 Canvis estructurals després del ciclatge termomecànic

De la mateixa manera que s'ha vist en el ciclatge superelàstic, mitjançant ciclatge termomecànic també s'introdueixen dislocacions en el cristall, les quals es distribueixen per tot arreu del sòlid (no queden grans zones lliures de dislocacions). Un cas a part són les dislocacions generades al voltant de precipitats de fase  $\gamma$  o bé d'inclusions (petites partícules d'òxids). Com es veu en la Fig. 4. 24 *a*, al voltant d'aquestes partícules es creen bandes de dislocacions formant una creu. Aquestes bandes de dislocacions no apareixen en les mostres no ciclades (veure Fig 3.2 *c*). La raó de la formació d'aquestes bandes de dislocacions és possiblement la següent. En induir la transformació martensítica es generen grans deformacions en la fase  $\beta$ , però no en aquelles fases no susceptibles de transformar a martensita, com la fase  $\gamma$  o bé inclusions d'òxids. D'aquesta forma, la regió que envolta els precipitats de fase  $\gamma$  o bé les inclusions deforma plàsticament en transformar a martensita, per a poder acomodar les fortes tensions generades.

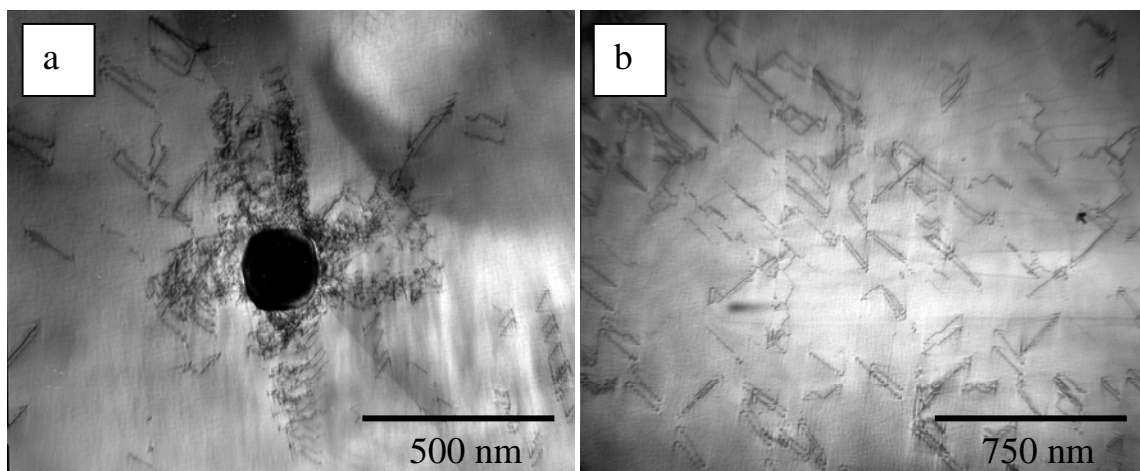


Fig. 4. 24. *Imatges de TEM de les mostres ciclades termomecànicament.*

A partir de les observacions mitjançant TEM es va determinar que la densitat de dislocacions generades per ciclatge termomecànic és clarament menor que en les mostres de ciclat superelàstic (estudiat en el Capítol 3). Com es pot apreciar a la Fig. 4. 24 *b*, a vegades les dislocacions venen agrupades per parelles. Això succeeix quan la fase matriu es troba en estat ordenat, en aquest cas amb ordenament  $L2_1$  a segons veïns. En aquestes condicions quan es genera una dislocació, en haver-hi un pla extra, es ‘trenca’ l’ordenament/periodicitat amb la qual cosa es genera un domini d’antifase (Anti-phase Boundary, APB) que es poc favorable energèticament [ref 13]. Per a minimitzar aquesta inestabilitat energètica es genera una dislocació paral·lela i del mateix signe per a restablir l’ordre. D’aquesta manera el domini d’antifase queda limitat al petit espai que existeix entre les dues dislocacions. Encara que en les imatges no ho permeten apreciar amb claretat, les dislocacions generades en la transformació induïda per esforç o per temperatura (Capítol 3), en alguns casos també es presenten en forma de dislocacions combinades. Es a dir, no és un fenomen exclusiu de la transformació induïda per temperatura sota càrrega, si no un fenomen freqüent en aliatges ordenats.

#### 4.3.7 Precisió de l’equip de mesura

La realització de tres cicles consecutius en la mostra A-T2 m10 permet avaluar la precisió de l’equip de ciclatge termomecànic, recordem, elaborat en el propi laboratori (Fig. 4. 25). En completar el primer cicle, aquest no “tanca” totalment. A continuació, en el segon cicle, l’allargament quan la mostra es troba en martensita és lleugerament més elevat que en el primer. En escalfar, el segon cicle tampoc “tanca” completament però amb un menor decalatge que en el primer cicle. Finalment, en el tercer cicle, l’allargament en martensita és lleugerament major que en els cicles anteriors, i en acabar la retransformació, hi ha el mateix decalatge que en el segon cicle.

A tenor d’aquests resultats, podem interpretar que a esforços elevats – a 60 MPa, i sobretot a esforços encara més elevats, com 88 ò 115 MPa-, després de completar el primer cicle, la mostra no ha retransformat totalment, i queda martensita retinguda [ref 14]. Aquesta provoca que la recuperació no sigui total si la mostra es manté sota càrrega. Sota esforços de 60 MPa la deformació no recuperada causada per la martensita

retinguda és de l'ordre del 0.1 %, mentre que quan la càrrega és de 115 MPa, aquest deformació no recuperada és de l'ordre del 0.3 %. En retirar la càrrega, però, la mostra recupera la seva llargària inicial.

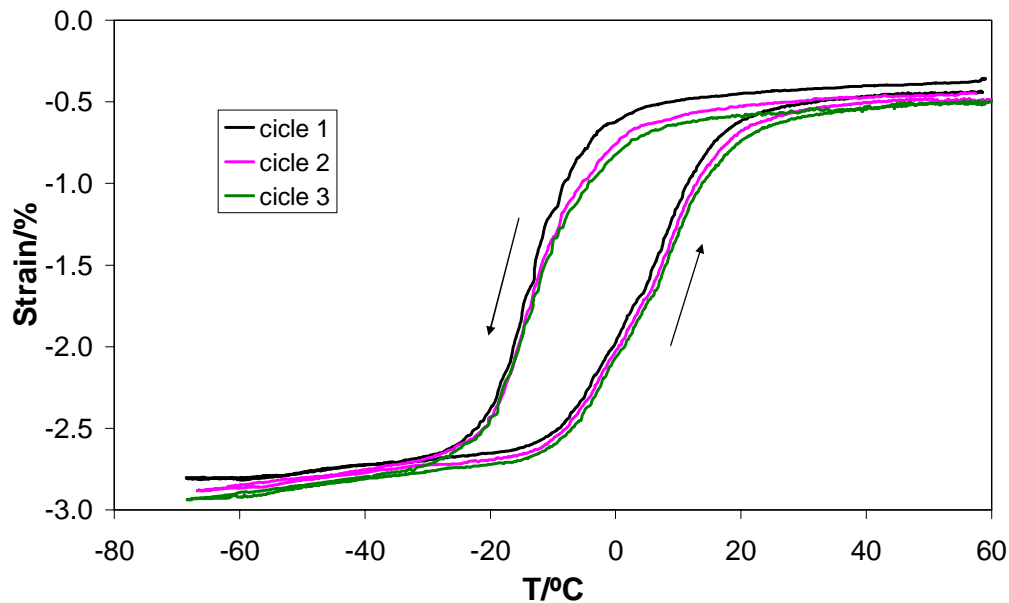


Fig. 4. 25 Cicles termomecànics realitzats consecutivament en la mostra A-T2-m10 sota 60 MPa de càrrega.

En començar el segon o el tercer cicle, l'estat inicial de la mostra és austenita més la petita fracció de martensita retinguda del cicle anterior. El decalatge que s'observa en l'allargament de la mostra, quan es completa la transformació directa, és purament instrumental, causat probablement pel sensor de posició. En acabar la retransformació del segon i tercer cicle existeix també el mateix decalatge. Així doncs, la deformació romanent observada en finalitzar el primer cicle, no es pot atribuir únicament a la martensita retinguda si no també a l'error de l'equip de mesura.

Val la pena notar l'efecte de la martensita retinguda sobre els posteriors cicles. La forma de la part de la corba corresponent a la transformació directa és igual en el segon i tercer cicle, però diferent al primer. La presència de martensita retinguda facilita el creixement de la fase martensítica, amb la qual cosa la transformació comença a una temperatura més elevada -uns 4 K-, i a més presenta un inici més suau que en el primer cicle [ref 14]. A diferència de la transformació directa, la inversa presenta el mateix aspecte en els tres cicles realitzats, els quals són superposables.

## 4. 4. Conclusions

Els quatre aliatges estudiats presenten, de forma genèrica/global, la mateixa evolució en el comportament sota ciclatge termomecànic. En augmentar la càrrega aplicada la deformació associada a la transformació martensítica creix tendint a assolir una deformació màxima, o de saturació, i que arriba a valors molt propers a la deformació mesurada en la transformació induïda per esforç. D'altra banda, un augment en la càrrega també provoca un augment de l'interval de temperatures de transformació. S'ha comprovat també que sota esforços elevats la histèresi dels cicles augmenta, però aquest fet s'atribueix, en gran part, a l'increment de la fricció en l'equip utilitzat en augmentar la càrrega. En les primeres sèries de mesures les corbes deformació-temperatura presenten un inici abrupte de la transformació. En les segones sèries de mesures, en les que les mostres ja tenen un cert grau d'entrenament, l'inici de la transformació transcorre d'una forma molt més gradual i en un domini de temperatures més ampli. Tots els aliatges estudiats, després d'haver estat sotmesos a cicles tèrmics sota càrrega –ciclatge termomecànic- presenten un cert grau d'entrenament que dona lloc a efecte doble memòria de forma.

Els precipitats de fase  $\gamma$  intragranular tenen una influència important en la deformació màxima que s'arriba a aconseguir. En presència d'aquestes partícules de segona fase existeix una fracció del material que no és susceptible de transformar a martensita, i que per tant no causa una deformació. Aquesta fracció de material inclou el precipitat i una regió –de la fase matriu- d'uns micròmetres al seu voltant. La disminució de la deformació provocada per la presència de precipitats de fase  $\gamma$  depèn directament de la concentració de precipitats a l'interior dels grans de l'aliatge en qüestió. A més, els precipitats, així com qualsevol altre discontinuïtat, dificulten el pas de la forma multivariant a un sistema aproximadament monovariant en aplicar una càrrega, ja que per a acomodar l'esforç extern en aquest sistema irregular és necessària la 'generació' de diferents variants al voltant dels precipitats.

La temperatura d'inici de la transformació martensítica experimenta una variació en funció de la càrrega aplicada. En un principi caldria esperar que aquesta variació consistís en un augment lineal de la temperatura amb la tensió en tot el domini

d'esforços estudiat. Succeeix, però, que aquest comportament esperat només ocorre a càrregues elevades, superiors a aproximadament 18MPa. Sota esforços inferiors, la temperatura d'inici de la transformació davalla en augmentar la càrrega. Aquest comportament no esperat es deu a que la càrrega externa s'oposa a la formació d'unes variants que provoquen un petit allargament de la mostra. Així, per a que es generin noves variants que donin lloc a una deformació de compressió el sistema necessita un major sobrefredament, amb la qual cosa la temperatura d'inici de la transformació davalla.

Els valors, tant teòrics com experimentals, de les constants de Clausius-Clapeyron semblen tenir una dependència amb la microestructura. En els dos aliatges lliures de precipitats intragranulars (A-T2 i B-T2), el valor de la constant és baix i pràcticament igual per a ambdós aliatges. En l'aliatge C-T6, amb una reduïda quantitat de precipitats intragranulars, el valor de la constant augmenta lleugerament; i en l'aliatge C-T2, amb una gran quantitat de fase  $\gamma$  intragranular, el valor de la constant és encara major. Per tant, el valor de la constant de Clausius-Clapeyron depèn de la quantitat de precipitats intragranulars. Aquest fet es deu a que els precipitats dificulten el començament de la transformació, amb la qual cosa el sistema requereix un major sobrefredament respecte a l'esperat.

El ciclatge termomecànic no provoca variacions significatives en el calor de transformació ni grans desplaçaments en la temperatura de transformació, però sí provoca una disminució de la histèresi. Aquesta disminució, que varia entre 2 i 3 K, suposa una davallada d'aproximadament un 20 i un 30 % de la histèresi inicial. Un altre efecte de l'entrenament per ciclatge termomecànic és que provoca un començament molt suau de la transformació martensítica.

En els aliatges que no contenen precipitats intragranulars, l'entrenament sota ciclatge termomecànic promou la formació de nous grups de variants d'acord amb el sentit de l'esforç aplicat. Inicialment, en les mostres -no entrenades- en la majoria de grans s'hi troben sistemes amb quatre variants que s'autoacomoden. Mentre que en la mostra ciclada s'observa un elevat nombre de grans amb dominis de variants orientades en diferents direccions, adaptant-se a la deformació dels grans veïns quan la mostra es sotmesa a esforç. Aquests diferents grups de variants normalment venen delimitats per

les fronteres de gra dels grans veïns. Aquests nous grups de variants creades per ciclatge termomecànic, són causants de l'efecte doble memòria.



## Referències

[ref 1] K. Otsuka and C.M. Wayman. *Shape memory materials*. Cambridge University Press (1998).

[ref 2] Z. G. Wang, X. T. Zu, J. Y. Dai, P. Fu and X. D. Feng. *Effect of thermomechanical training temperature on the two-way shape memory effect of TiNi and TiNiCu shape memory alloys springs*. *Materials Letters* 57 (2003) 1501-1507.

[ref 3] Uwe Gaitzsch, Martin Pötschke, Stefan Roth, Bernd Rellinghaus and Ludwig Schultz. *Mechanical training of polycrystalline 7 M Ni<sub>50</sub>Mn<sub>30</sub>Ga<sub>20</sub> magnetic shape memory alloy*. *Scripta Materialia* 57 (2007) 493-495.

[ref 4] H.C. Lin, K.M. Lin, S.K. Wu, T.P. Wang and Y.C. Hsiao. *Effects of thermo-mechanical training on a Fe<sub>59</sub>Mn<sub>30</sub>Si<sub>6</sub>Cr<sub>5</sub> shape memory alloy*. *Materials Science and Engineering: A*, 438-440 (2006) 791-795.

[ref 5] Zhang X. M.; Fernandez J.; Guilemany J. M.; Li B.; Liu M.; Sha X. W. *Nature of two-way shape memory effect in shape memory alloys*. *Recent Research Developments in Materials Science* 2 (2001) 79-98.

[ref 6] R. Santamarta. *Tesis Doctoral*. Universitat de les Illes Balears (2001).

[ref 7] F. Masdeu, J. Pons, R. Santamarta, E. Cesari and J. Dutkiewicz. *Effect of precipitates on the stress-strain behavior under compression in polycrystalline Ni-Fe-Ga alloys*. *Materials Science and Engineering: A* 481-482 (2008) 101-104.

[ref 8] R Kainuma, K. Ishida and T. Nishizawa. *Thermoelastic martensite and shape memory effect in B2 based Ni-Al-Fe alloy with enhanced ductility*. *Metalurgical Transactions A* 23A (1992) 1147-1153.

[ref 9] M.X. Zheng, M.X. Xia, J. Liu, J. G. Li. *Martensitic transformation of Ni-Fe-Ga magnetic shape memory alloys*. Journal of Alloys and Compounds 385 (2004) 144-147.

[ref 10] R.W Cahn and P. Haasen, *Physical Metallurgy*. Elsevier Science Publishers B.V. (1983).

[ref 11] P. Wollants, J. R. Roos and L. Delaey. *Thermally- and stress-induced thermoelastic martensitic transformations in the reference frame of equilibrium thermodynamics*. Progress in Materials Science 37 (1993) 227-288.

[ref 12] M. Sade, R. Rapacioli, M. Ahlers. *Fatigue in Cu-Zn-Al single crystals*. Acta Metall. 33 (1985) 487-497.

[ref 13] M.J. Marcinkowski, N. Brown. *Theory and direct observation of dislocations in the Fe<sub>3</sub>Al superlattices*. Acta Metallurgica, 9 (1961) 764-786.

[ref 14] T.W. Duerig, K. N. Melton, D. Stöckel, C.M. Wayman. *Engineering aspects of Shape memory alloys*. Butterworth-Heinemann Ltd (1990).

# Capítol 5

## Comportament mecànic sota compressió d'aliatges

### monocristal·lins $\text{Ni}_{51.5}\text{Fe}_{21.5}\text{Ga}_{27}$

#### 5.1 Introducció

No tots els aliatges ferromagnètics amb memòria de forma reuneixen les condicions necessàries per a poder donar lloc a grans deformacions per aplicació d'un camp magnètic (MFIS). Amb l'objectiu de poder arribar a aquest punt, es necessari realitzar un treball previ de caracterització tant a nivell de propietats magnètiques com mecàniques.

Els aliatges Ni-Fe-Ga policristal·lins estudiats en els capítols anteriors sols permeten fer un estudi general dels aliatges amb memòria de forma, pel que fa a propietats mecàniques, degut a que en principi es tracta de materials isotròpics (poden tenir textura). Això significa que aquestes propietats no depenen de la direcció en la que s'aplica la càrrega. Per a poder dur a terme un treball més fonamental d'un determinat material, cal poder entendre el seu comportament, això significa poder establir una relació entre propietats i orientació cristal·logràfica, per la qual cosa es necessari treballar amb monocristalls.

La majoria dels aliatges estudiats tenen unes temperatures de transformació martensítica més o menys properes a temperatura ambient. L'aliatge estudiat en el present treball, en el que la transformació transcorre a unes temperatures aproximadament 150 K per davall d'ambient, s'emmarca dins el grup dels aliatges amb memòria de forma de baixa temperatura.

## 5.2 Procediment experimental

En el present treball s'han dut a terme assaigs de compressió en mostres monocristal·lines (dimensions  $4 \times 4 \times 9$  mm<sup>3</sup>) de composició Ni<sub>51.5</sub>Fe<sub>21.5</sub>Ga<sub>27</sub> (aliatge KF4) en diferents graus d'ordenament i diferents tractaments tèrmics aplicant l'esforç en les orientacions [100] i [110], utilitzant una màquina d'assaigs Zwick Z100 a una velocitat de deformació de 0.3 mm/min. Per a cada mostra s'han realitzat mesures a diferents temperatures, començant a 240 K i augmentant la temperatura en increments de 10 K (realitzant dos cicles a cada temperatura) fins a arribar a la fractura o deformació plàstica, excepte en la mostra m5 que es va conservar sense col·lapsar. En les mostres orientades en [100], una vegada realitzada la primera sèrie de mesures, s'han repetit els cicles a algunes de les temperatures per a poder observar l'efecte de l'entrenament i de la deformació plàstica soferta per algunes de les mostres.

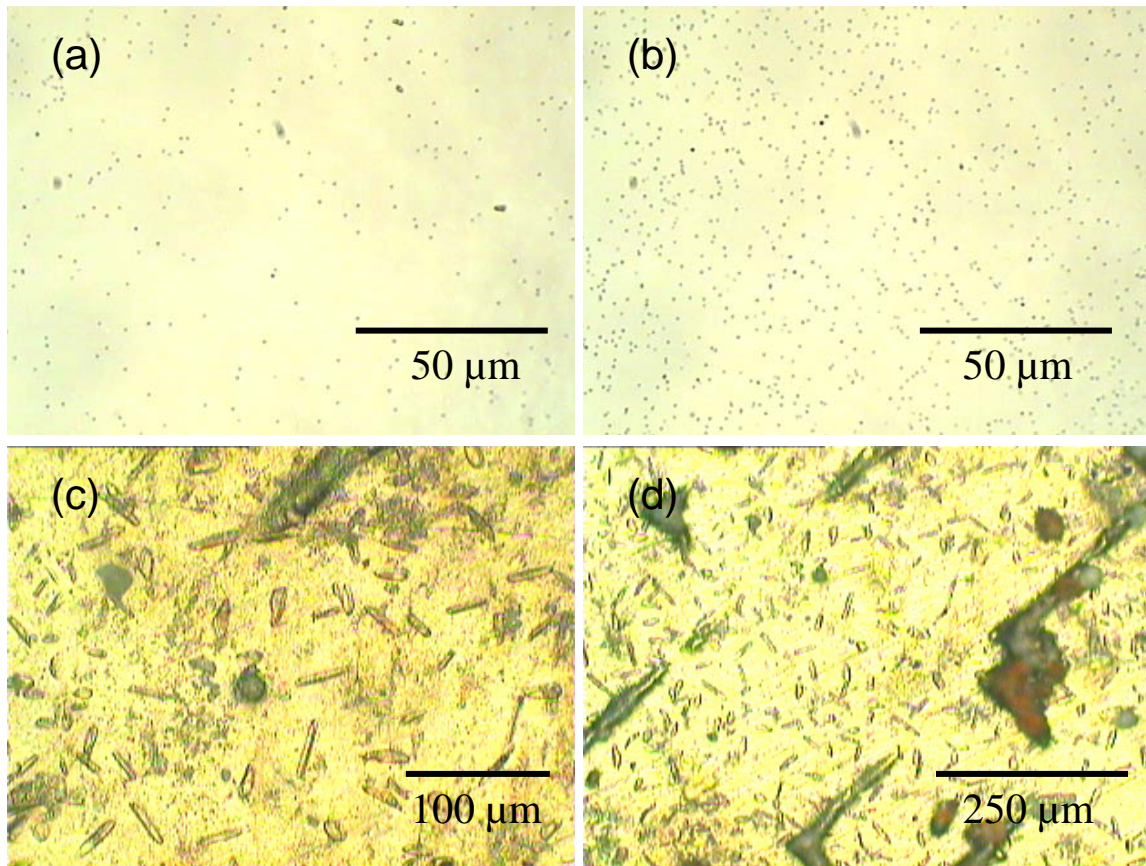


Fig. 5. 1 Microestructura dels aliatges KF4 en estat 'as cast' i després d'un envelliment a 1150°C 1h. . Les micrografies 'a' i 'b' corresponen als aliatges en estat 'as cast'. Les imatges 'c' i 'd' mostren la microestructura en superfície de les mostres envellides (m8 i m9).

Aquesta caracterització mecànica s'ha realitzat en mostres amb dues microestructures diferents. Les mostres en estat 'as cast' presenten precipitats de molt petit tamany, només observables en el microscopi electrònic. En fer el polí electrolític els precipitats, en ser molt petits, s'ataquen completament o bé es desprenen, i queden uns porus de major tamany, que sí són observables en el microscopi òptic (Fig. 5. 1 a i b). D'altra banda, amb un tractament tèrmic de 1150 °C durant 1 h seguit d'un tremp en aigua, les mostres presenten en superfície (una capa d'uns 150 micròmetres) grans precipitats de l'ordre de 50 μm (Fig. 5. 1c i d). En canvi a l'interior de la mostra la distribució i grandària dels precipitats és la mateixa que en l'estat 'as cast' però amb una quantitat lleugerament superior.

Les imatges *a*, *b* i *c* de la Fig. 5. 2 mostren en detall alguns precipitats d'una mostra en estat 'as cast'. Els resultats de microanàlisi dels esmentats precipitats indiquen que tenen la mateixa composició que la fase matriu. És possible que els precipitats s'hagin després i el microanàlisi s'hagi realitzat sobre la fase matriu. En qualsevol cas, no ha estat possible determinar la composició dels precipitats. Refredant les mostres *in-situ* es detecta que la martensita tèrmica formada és bàsicament *5-layered* (10M) (Fig. 5. 2 *d*).

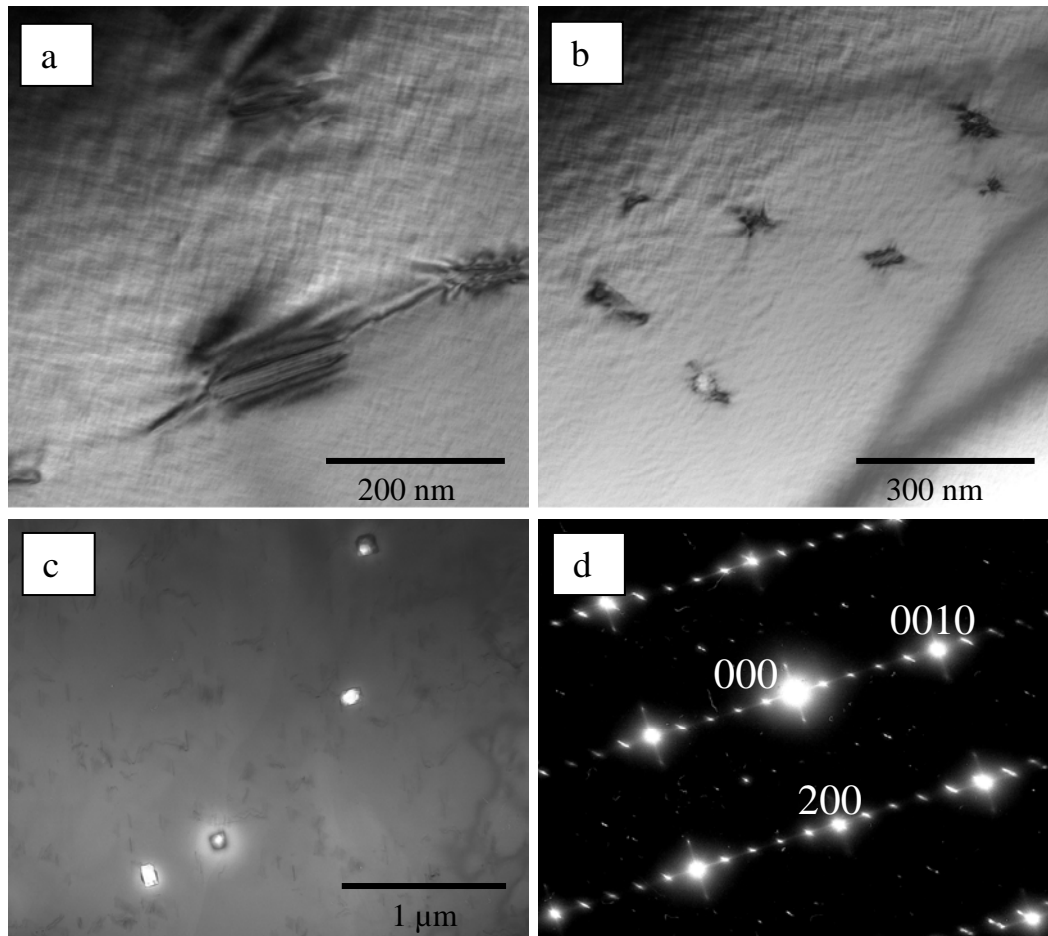


Fig. 5. 2 *Imatges de precipitats i difracció de la martensita tèrmica 5-layered obtingudes per TEM d'una mostra KF-4 en estat 'as cast'.*

Posteriorment s'han realitzat uns tractaments tèrmics per a poder regular/controlar el grau d'ordenament de la fase matriu. Un tractament a 800 °C durant 20 min seguit d'un refredament lent en aire dins un gresol de porcellana resulta en un alt grau d'ordre de la matriu, la qual cosa provoca una davallada de les temperatures de transformació martensítica (TTM). En canvi, un tractament a 700

°C durant 20 minuts seguit d'un tremp en aigua reté un elevat desordre de la fase  $\beta$  amb la conseqüent pujada de les temperatures [ref 1].

Les mostres orientades en la direcció [100] han estat estudiades en tres tractaments tèrmics/estats diferents (Taula 5. 1). A partir de l'estat 'as cast' una mostra es va sotmetre a un tremp en aigua després d'estar a 700 °C durant 20 minuts (mostra m5) i una altra es va deixar refredar lentament a l'aire després d'estar 20 minuts a 800 °C (mostra m7). La mostra m6, orientada en [110] i també a partir de l'estat 'as cast', va ser sotmesa al tractament de desordenament de la fase matriu. Les mostres m8 i m9, orientades en [110] i [100] respectivament, varen ser sotmeses a un envelliment a 1150 °C durant 1 h (dins capsula de quars en atmosfera reduïda d'argó) seguides d'un tremp des de 700°C per a provocar una pujada de les temperatures.

Mostra	Envelliment	Tractament d'ordenament	Orientació
m5	'as cast'	700°C 20min + tremp en aigua	[100]
m6	'as cast'	700°C 20min + tremp en aigua	[110]
m7	'as cast'	800°C 20min + refredament lent	[100]
m8	1150°C 1h +tremp en aigua	700°C 20min + tremp en aigua	[110]
m9	1150°C 1h +tremp en aigua	700°C 20min + tremp en aigua	[100]

Taula 5. 1 *Descripció de les mostres utilitzades en la caracterització mecànica.*

Les temperatures de transformació martensítica (TTM) que resulten dels diferents tractaments tèrmics es relacionen en la Taula 5. 2. Aquestes temperatures han estat determinades mitjançant mesures de calorimetria (DSC).

Mostra	$M_s/\text{K}$	$M_f/\text{K}$	$A_s/\text{K}$	$A_f/\text{K}$	$T_{\text{peak forward}}/\text{K}$	$T_{\text{peak inverse}}/\text{K}$	$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
m5, m6	215	192	199	235	203	214	3.5
m7	160	143	154	169	150	161	2.8
m8, m9	204	175	181	225	185	192	3.6

Taula 5. 2 *Temperatures de transformació martensítica, temperatures de pic i entalpies de transformació, obtingudes per DSC, de les mostres estudiades.*

En comparar les TTM's de les mostres m8 i m9 amb les de les mostres m5 i m6 s'observa que el tractament tèrmic de 1150 °C 1h sembla no afectar significativament a les TTM's en relació a l'estat 'as cast'. On sí afecta és en la histèresi i amplada de pic. En les mostres m8 i m9 el rang de temperatures en el que transcorre la transformació és 10 K més gran que en mostres m5 i m6. És possible que en la capa superficials que conté precipitats en les mostres m8 i m9, existeixi una alteració de la composició de la fase matriu, que modifiqui localment en uns pocs graus les TTM's. La mostra m7, amb un elevat grau d'ordre L2<sub>1</sub>, presenta unes TTM's marcadament més baixes.

Mitjançant *Anàlisi Mecànica Dinàmica* (DMA) es varen realitzar mesures de dilatomètria de les mostres ja ciclades per així poder avaluar un possible procés d'educació de les mostres durant el ciclatge mecànic. Ateses les baixes TTM's de les mostres estudiades es va haver d'utilitzar el DMA per fer mesures de dilatomètria, ja que aquest equip permet treballar en aquest domini de temperatures.

La microestructura de les mostres ha estat determinada inicialment mitjançant microscòpia òptica. Per a la preparació de la mostra s'ha realitzat un atac electroquímic utilitzant una barreja d' àcid perclòric-etanol (20%-80%) com a reactiu d'atac. Posteriorment, una vegada realitzats els assaigs mecànics, es va fer una caracterització estructural/microestructural mitjançant microscòpia electrònica de les mostres ja ciclades.

### 5.3 Resultats i discussió

Les mostres amb orientació [100] presenten un comportament mecànic sota esforç de compressió molt semblant entre elles i a l'hora diferent a les mostres orientades en la direcció [110]. Les mostres orientades en [100] presenten unes corbes d'esforç-deformació amb un plateau molt regular i amb poc enduriment, encara que també s'hi observen dues etapes. Per contra, les mostres orientades en [110] presenten un plateau molt irregular en què a mesura que la mostra es va deformant hi ha una gran fluctuació del valor de la tensió.



### 5.3.1 Assaigs mecànics en orientació [100]

La mostra m5 va ser sotmesa a cicles mecànics sota esforç de compressió en un rang de temperatures entre 240 i 366 K, evitant temperatures a les que existia un risc d'induir deformació plàstica. El gràfic esforç-deformació (Fig. 5. 3) mostra el comportament superelàstic en l'esmentat rang de temperatures d'aquest aliatge, amb una total recuperació de la deformació induïda durant la càrrega. Com s'estudiarà més endavant amb més detall, la deformació associada a la transformació disminueix gradualment en augmentar la temperatura.

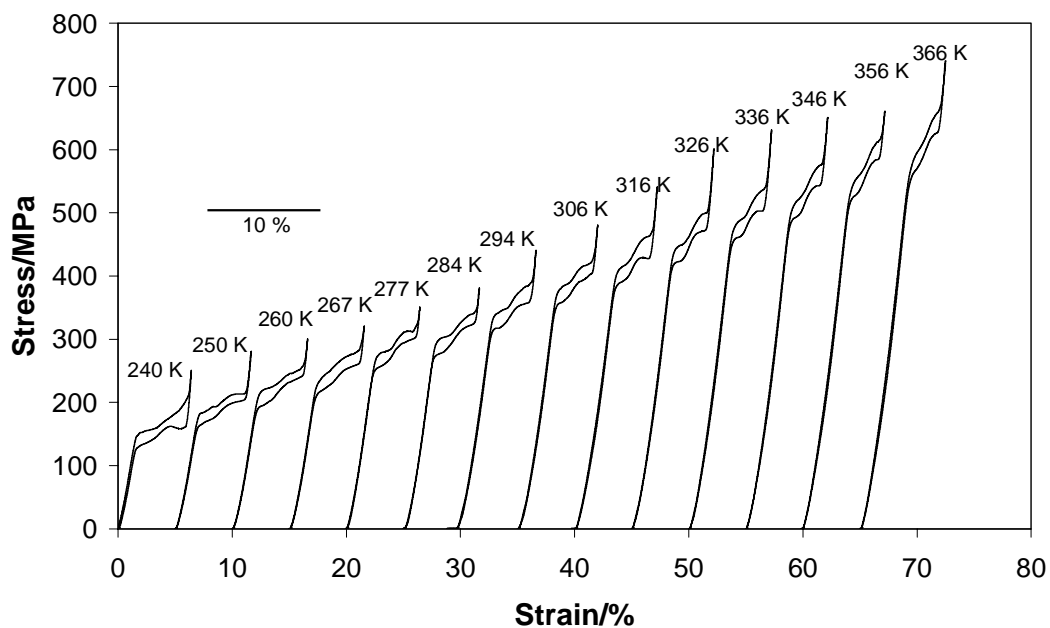


Fig. 5. 3 Corbes esforç-deformació, enregistrades a diferents valors de temperatura, obtingudes mitjançant compressió per a la mostra KF4-m5.

La Fig. 5. 4, on es presenten en més detall algunes de les corbes de la mateixa mostra m5, permet veure amb més claretat les fluctuacions que tenen lloc en els 'plateaus' associats a la transformació.

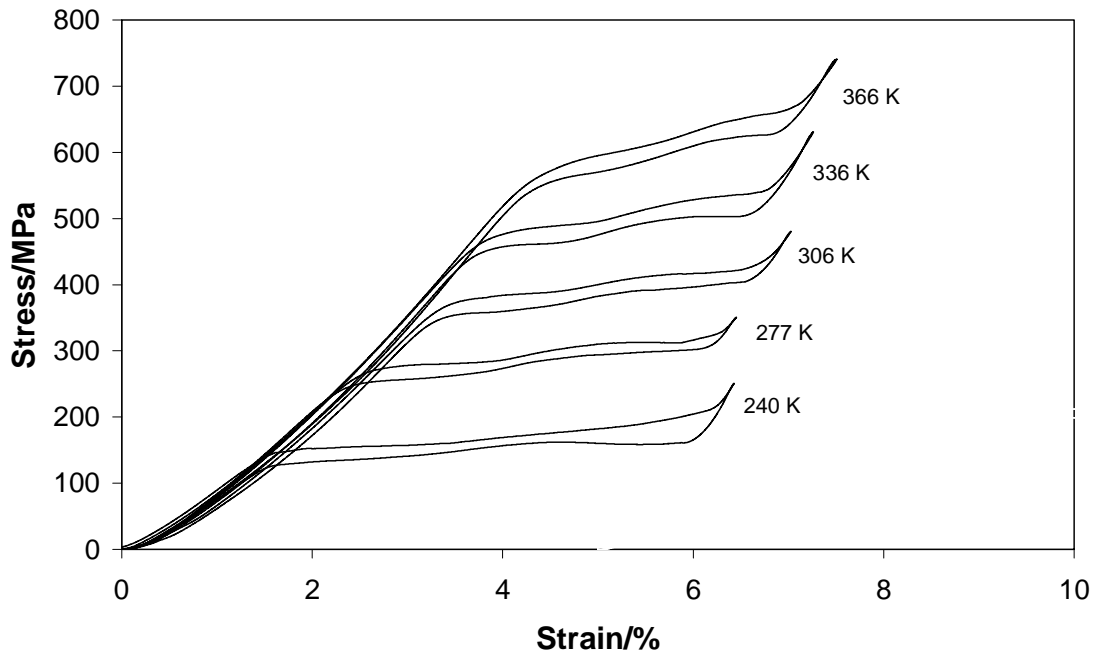


Fig. 5. 4 Algunes de les corbes esforç-deformació, enregistrades a diferents temperatures, de la mostra KF4-m5.

Aquest gràfic mostra clarament, com el pendent del ‘plateau’ augmenta a mesura que puja la temperatura d’assaig, és a dir, augmenta l’enduriment. No obstant això, en mesurar el domini d’esforç en el que transcorre la transformació, resulta ser aproximadament el mateix en tots els cicles, al voltant de 80 MPa. De fet, en dividir aquest valor d’esforç entre la constant de Clausius- Clapeyron, 3.4 MPa/K (com es veurà més endavant) resulta un domini de temperatures de 22 K, que s’aproxima molt al domini de temperatura de transformació tèrmica -diferència entre  $M_s$  i  $M_f^-$ . El fet que el domini d’esforç en què transcorre la transformació per a qualsevol temperatura d’assaig sigui el mateix, junt amb el fet que la deformació associada a la transformació disminueixi en augmentar la temperatura és el que causa que el pendent del ‘plateau’ augmenti amb la temperatura.

En la mateixa Fig. 5. 4 sorprèn que les deformacions elàstiques, corresponents a la càrrega o descàrrega en austenita, doni lloc a una deformació de fins al 4 %, és a dir, del mateix ordre que la deformació associada a la transformació martensítica. Sorprenentment, aquestes deformacions elàstiques són reals, i no fruit d’un error experimental, segons indiquen els resultats del calibratge de la màquina

d'assaigs Zwick Z100 (Veure Apèndix 1). No obstant això, el mòdul elàstic experimental de la fase austenítica és d'aproximadament 12 GPa.

Per altra banda, la mostra m7 es va sotmetre a cicles de compressió en un rang de temperatures entre 238 i 326 K, temperatura a la qual la mostra presenta deformació plàstica. Aquesta mostra, en la que la fase matriu presenta un alt grau d'ordenament  $L2_1$  –ordenament a segons veïns- [ref 2], les TTM són més baixes que en la mostra anterior (m5). Per això, s'esperarà que a igual temperatura els esforços crítics estiguin desplaçats a valors més elevats respecte de la mostra m5. La Fig. 5. 5 mostra l'evolució de les corbes esforç-deformació amb la temperatura de la mostra m7. Fins a 316 K el comportament és perfectament superelàstic, ja que en descarregar hi ha una total recuperació de la deformació, però a 326 K en haver transformat a martensita, la mostra deforma plàsticament, de manera que en descarregar queda una deformació romanent d'aproximadament 130  $\mu\text{m}$ .

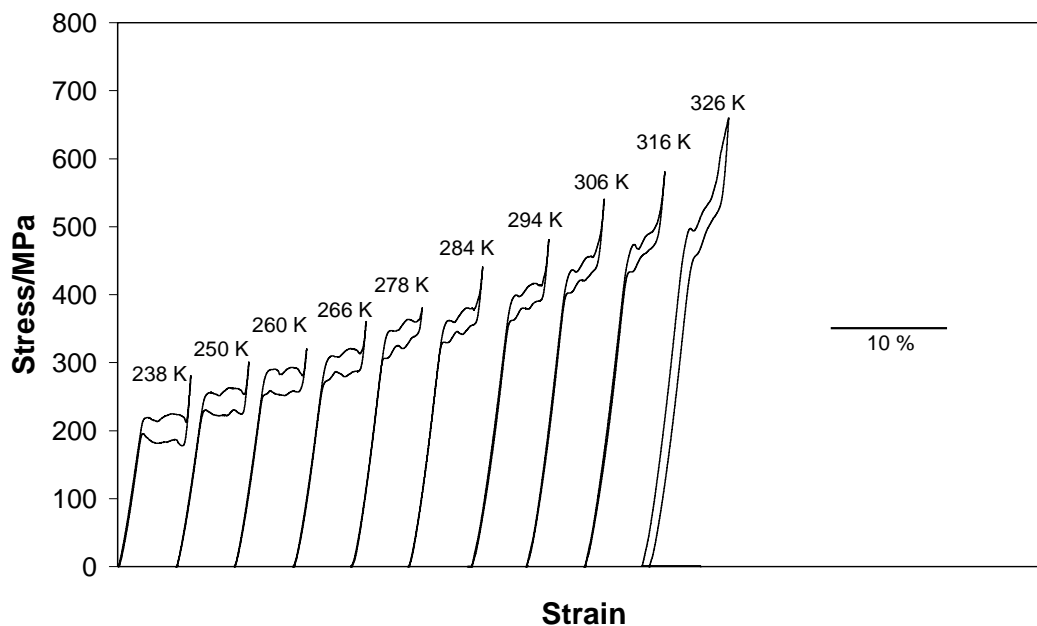


Fig. 5. 5 Corbes esforç-deformació, enregistrades a diferents valors de temperatura, obtingudes mitjançant compressió per a la mostra KF4-m7.

Mitjançant diversos tractaments tèrmics es va intentar recuperar aquesta deformació romanent, per així poder esbrinar si aquesta deformació era causada per martensita retinguda. Amb el primer tractament, de 30 minuts a 600 °C, la mostra no va variar la seva llargària. A continuació, a 800 °C durant 30 minuts va recuperar 20

$\mu\text{m}$ . Finalment a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  durant 30minuts va recuperar  $10\text{ }\mu\text{m}$  més. En total, una recuperació de  $30\text{ }\mu\text{m}$  sobre les  $130\text{ }\mu\text{m}$  de deformació generada per cicles mecànics. Aquests resultats confirmen la deformació romanent, com a mínim en gran part, és causada per la deformació plàstica.

Com succeïa en la mostra m5, els 'plateaus' de les corbes esforç-deformació de la m7 presenten dues etapes que podrien ser atribuïdes, en un principi, a dues transformacions: una martensítica i a continuació una intermartensítica. Però, com es discutirà a la secció 5.3.4, les deformacions teòriques de les tres fases martensítiques 10M, 14M i 2M són molt semblants entre sí, per la qual cosa no és gaire probable que hi hagi transformacions intermartensítiques. Les irregularitats en els 'plateaus' s'atribueixen als problemes d'acomodament de la mostra (que tendeix a cizallar en transformar de forma monovariant) i els plats de compressió rígids, que no la deixen cizallar i forcen, probablement, l'aparició d'una altra variant de martensita.

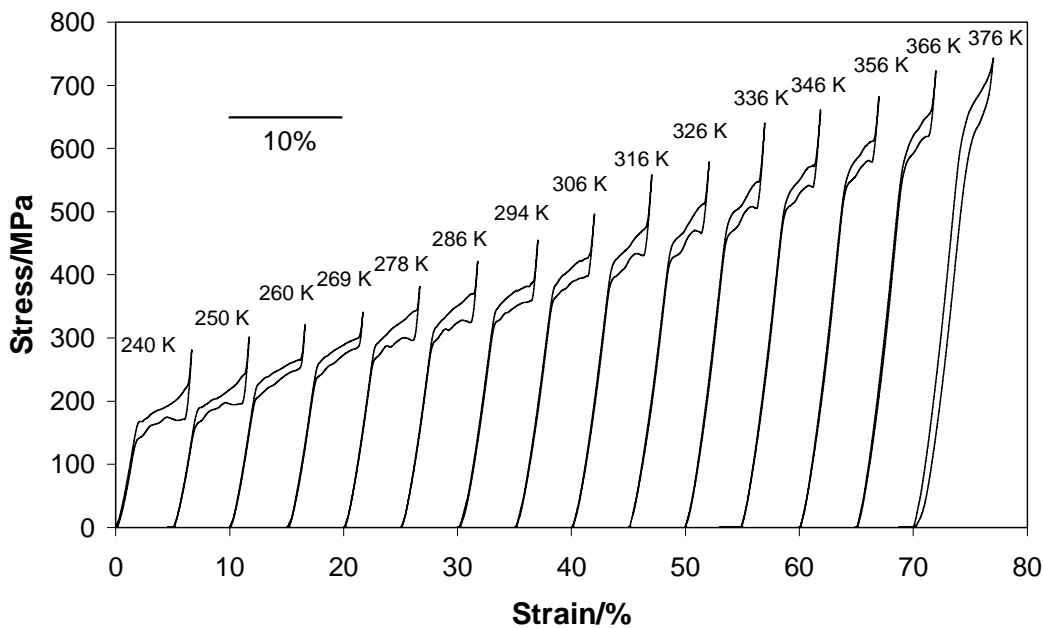


Fig. 5. 6 Corbes esforç-deformació, enregistrades a diferents valors de temperatura, obtingudes mitjançant compressió per a la mostra KF4-m9.

Per a la mostra KF4-m9, es varen realitzar mesures de compressió entre 238 i 376 K (Fig. 5. 6). A aquesta última temperatura, a la qual es va aplicar un esforç màxim de 720 MPa per tal de completar la transformació, la mostra va deformar

plàsticament escurçant-se 35  $\mu\text{m}$ . Entre 238 i 356 K la mostra té un comportament superelàstic perfecte, amb una total recuperació de la deformació induïda. Aquesta mostra, tot i presentar una microestructura diferent a la mostra m5, té un comportament molt similar, tan a nivell de paràmetres com la constant de Clausius-Clapeyron o en el grau de deformació assolida, com en la forma de les corbes. En la mostra m9, però, les dues possibles etapes en la transformació directe estan poc definides. En la retransformació, en canvi, les possibles etapes estan millor definides.

La Fig. 5. 7 permet comparar el comportament esforç-deformació en orientació [100] de les mostres estudiades. Totes tres corbes foren enregistrades a aproximadament la mateixa distància en temperatura respecte d' $M_s$  (uns 100 K per damunt d'  $M_s$ ). En general el comportament és semblant, encara que es poden trobar petites diferències. Les mostres m5 i m9, ambdues amb baix grau d'ordenament  $L2_1$  [ref 2], presenten uns 'plateaus' pràcticament superposables, fet que indica que la petita diferència de quantitat de precipitats en una mostra i una altra és irrellevant a nivell de comportament mecànic. Com s'havia vist en les mesures de calorimetria en aquestes dues mostres, la transformació tèrmica transcorre en un interval de temperatura elevat en comparació amb la mostra m7. En la transformació induïda per esforç succeeix el mateix, l'interval de tensió per a induir la transformació transcorre en un interval de temperatures més elevat que la mostra m7, amb d'alt grau d'ordenament  $L2_1$ . D'aquesta forma, es conclou que l'enduriment en la transformació està relacionat amb el grau d'ordenament, més concretament, amb la no homogeneïtat del grau d'ordenament arreu de la mostra.

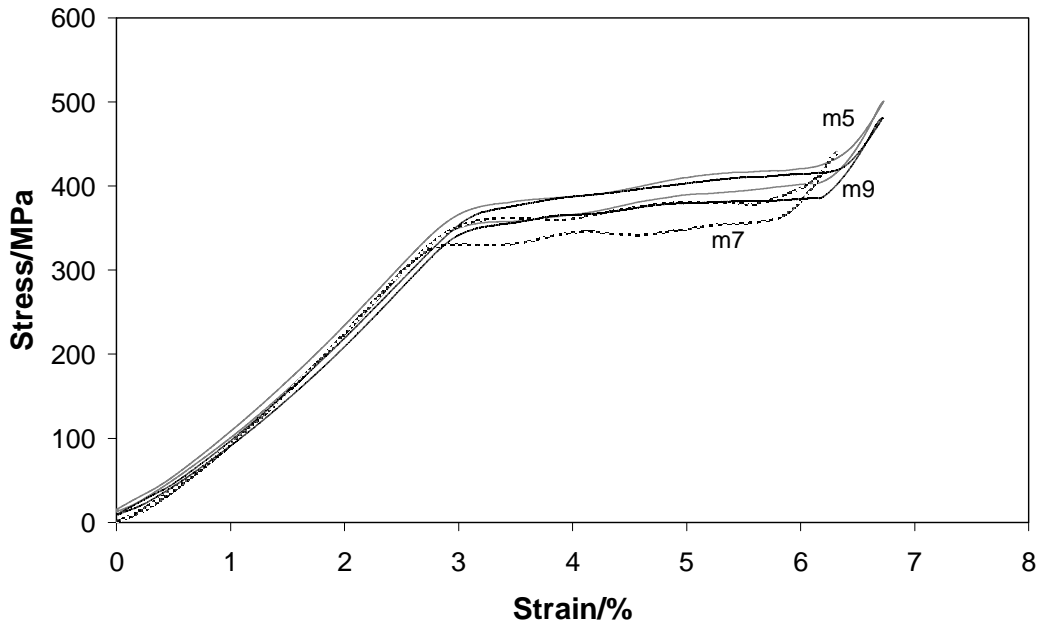


Fig. 5. 7 Comparació de les corbes esforç-deformació, enregistrades a la mateixa distància respecte d' $M_s$ , obtingudes mitjançant compressió de les diferents mostres orientades en [100].

S'observen també algunes diferències en la histèresi mecànica dels cicles. La mostra m7, amb ordenament  $L2_1$ , presenta una histèresi,  $\Delta\sigma$ , d'uns 30 MPa, mentre que les mostres m5 i m9, la  $\Delta\sigma$  és d'aproximadament 20 i 15 MPa, respectivament. És a dir, més baixa per a la mostra envellida (m9). En els altres aspectes, tant en el pendent de la zona elàstica de l'austenita com en la deformació associada a la transformació, el comportament de les diferents mostres és molt semblant.

### 5.3.1.1 Dependència de l'esforç crític i de la deformació amb la temperatura

La Fig. 5. 8 mostra la dependència de l'esforç crític ( $\sigma_c$ ) amb la temperatura de les mostres m5, m7 i m9, totes elles amb orientació [100]. Totes les mostres presenten una dependència lineal en el rang de temperatures estudiat. En les mostres m5 i m9, ambdues amb el mateix grau d'ordenament de la fase matriu, els punts pràcticament es superposen. Mentre que a la mostra m7, els punts del gràfic corresponents a les mateixes temperatures es troben desplaçats cap a esforços més

elevats, ja que la fase matriu presenta un millor ordenament  $L2_1$  i les TTM són més baixes. En conseqüència, la distància en temperatura entre  $M_s$  i una mateixa temperatura d'assaig és major, i per tant l'esforç crític més elevat. A pesar d'això, el pendent és aproximadament el mateix per a les tres mostres.

Per a totes tres mostres la variació de l'esforç crític ( $\sigma_c$ ) amb la temperatura és molt similar. Així, els valors de les constants de Clausius-Clapeyron són de 3.4, 3.2 i 3.5 MPa/K per a les mostres m5, m7 i m9, respectivament. Aquests valors coincideixen bastant bé amb els obtinguts per altres autors de 3.3MPa/K [ref 4] ò 2.9 MPa/K [ref 3] per a la composició  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  en la direcció [100] sota esforç de compressió.

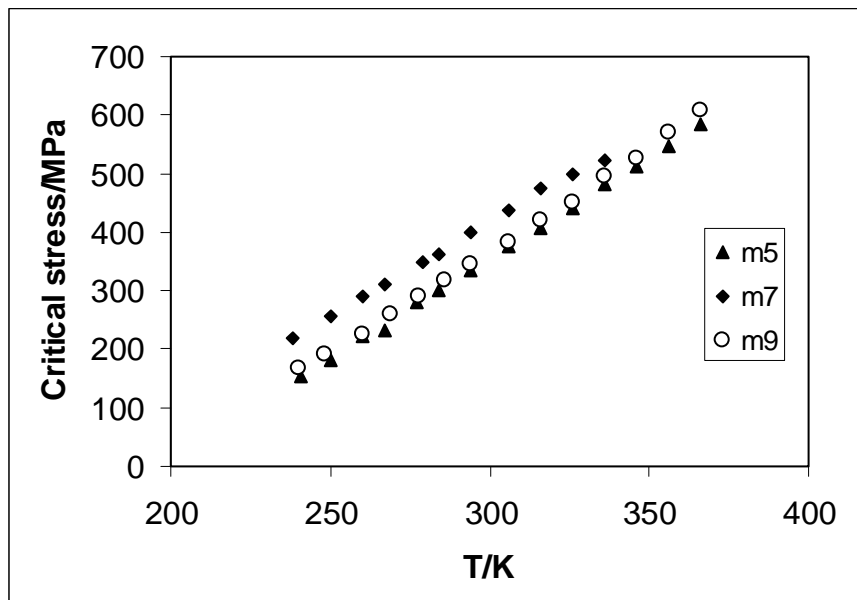


Fig. 5. 8 Dependència de l'esforç crític amb la temperatura de mostres orientades en [100].

Extrapolant l'equació de la recta, per a  $\sigma_c = 0$ , es pot estimar el valor d'  $M_s$ . Així, per a la mostra m5 s'obté que  $M_s$  seria de 197 K. De forma que la finestra superelàstica, evitant la deformació plàstica, és d'uns 160 K. Per a la mostra m9, la  $M_s$  obtinguda mitjançant extrapolació és 194 K, de manera que la finestra de temperatures aplicable (abans que deformi plàsticament) és també d'uns 160 K per sobre d' $M_s$ , el mateix que en la m5. Finalment per a la mostra m7 l'extrapolació de la recta de regressió a  $\sigma_c = 0$  resulta en un valor d'  $M_s$  és de 169 K. La finestra de

temperatures en la que es pot induir la transformació totalment superelàstica és, aleshores, d'uns 160 K. Els valors d' $M_s$  determinats per extrapolació del gràfic  $\sigma_c$ -T i els determinats mitjançant calorimetria difereixen en no més de 10 K, la qual cosa entra dins l'error experimental i de càlcul (criteri de determinació de  $\sigma_c$ ).

És un fet comú en totes aquestes mostres, que la deformació associada a la transformació martensítica disminueix a mesura que augmenta la temperatura d'assaig (Fig. 5. 9). Aquest fenomen sembla estar associat a la dependència dels paràmetres de xarxa (relació  $c/a$ ) de la martensita amb la temperatura. D'acord amb l'estudi realitzat per Glavatska et al. en aliatges Ni-Mn-Ga [ref 10] [ref 11] existeix una dependència lineal entre la tetragonalitat ( $c/a$ ) de la martensita *5-layered* i la temperatura, segons la qual la relació  $c/a$  augmenta (es fa més propera a 1) en augmentar la temperatura. Aquest fet suposa un descens de la deformació associada a la transformació martensítica. Cal indicar que aquest estudi es va realitzar en martensita induïda tèrmicament, sense aplicació d'esforç.

D'acord amb aquesta dependència i partir dels paràmetres de xarxa de l'aliatge Ni<sub>2</sub>MnGa [ ref 12], es poden justificar variacions de deformació de 0.025% per cada grau kelvin de temperatura en aquest aliatge. Donades les analogies cristal·logràfiques entre els aliatges Ni-Mn-Ga i els Ni-Fe-Ga –en ambdós aliatges es formen els mateixos tipus de martensita-, es pot considerar la mateixa variació en els paràmetres de xarxa ( $c/a$ ) amb la temperatura en els aliatges tipus Heusler de Ni-Fe-Ga. Essent així, existiria una variació de la deformació amb la temperatura del mateix ordre (0.025 %/K), que és del mateix l'ordre del que s'observa en les mostres estudiades en aquest treball, ja que per un increment temperatura de 150 K la variació de deformació és d'aproximadament 3.7 %.



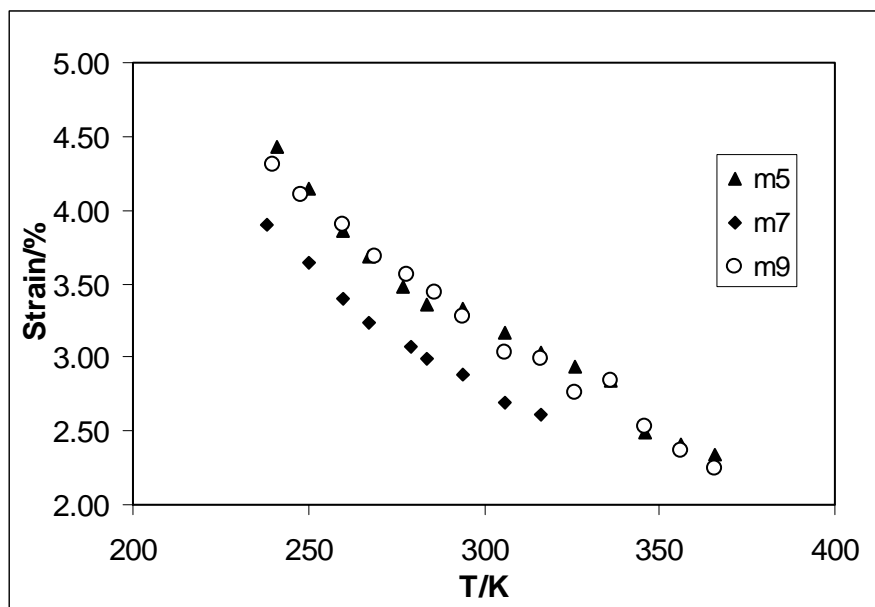


Fig. 5. 9 Dependència de la deformació amb la temperatura en mostra orientades en la direcció [100].

En el gràfic deformació-temperatura de les mostres orientades en [100] (Fig. 5. 9) s'observa que la dependència d'aquesta deformació amb la temperatura no s'allunya molt d'un comportament lineal en el rang de temperatures estudiat. A causa de que en la mostra m7 les TTM són més baixes, les deformacions a una temperatura donada són menors que per a les mostres m5 o m9. De fet, a la Fig. 5. 9 per a un mateix valor de deformació s'observa un decalatge de temperatures entre la mostra m7 i les m5 i m9 d'uns 20 K, el qual es correspon molt bé amb la diferència de TTM entre una i les altres. Això indica que la deformació no depèn només de la temperatura d'assaig si no també de la diferència respecte a  $M_s$ .

Seguint aquesta tendència, es pot assumir que la deformació associada a la transformació en un hipotètic assaig a la temperatura  $M_s$  –o immediatament superior–, correspondria a la màxima deformació possible. Així, extrapolant a la temperatura  $M_s$  a partir de l'ajust lineal es pot determinar la deformació màxima experimental. En extrapolar, considerant tots els punts, per a  $T = M_s$  s'obté una deformació del 4.9 % en totes tres mostres m5, m7 i m9.

A partir del fet que totes aquestes mostres amb orientació [100] puguin suportar tensions de fins a 700 MPa sense col·lapsar per fractura fràgil, s'intueix que

durant la transformació induïda per esforç no es generen tensions de cisalla excessivament elevades. Això significa que hi ha un cert grau d'acomodament, o, el que és el mateix, formació d'un sistema polivariant. És aquest grau d'acomodament el que causa que la deformació experimental estigui per considerablement per sota de la deformació màxima teòrica.

### 5.3.1.2 Efecte de l'entrenament en la transformació induïda tèrmicament

Les mesures de dilatometria a temperatures al voltant de les TTM, de les mostres ja ciclades sota compressió, permeten avaluar un possible entrenament de la mostra que donaria lloc a l'efecte doble memòria (Fig. 5. 10). Els resultats d'aquestes mesures són ben diferents en les tres mostres. La mostra m5, pateix un escurçament considerable en transformar tèrmicament a martensita, i recupera totalment la deformació en retransformar a austenita. Aquesta deformació és de l' 1.8 %, la qual suposa un terç de la deformació màxima experimental a la temperatura  $M_s$  (calculada per extrapolació) de la mostra m5 és del 4.9 %. D'aquesta forma, es pot afirmar que la mostra m5 està parcialment educada després de ser sotmesa a 30 cicles mecànics realitzats a diferents temperatures.

La mostra m9, també amb ordenament  $L2_1$  però amb diferent microestructura, deforma en un 0.5 % durant la transformació martensítica i recupera la longitud inicial en retransformar. La mostra m7 en transformar a martensita presenta una petita variació de la llargada només apreciable a una escala 10 vegades inferior a la del gràfic, que vindria a representar un 0.02%, un valor que a efectes de 'training' és menyspreable. Cal indicar que els tractaments tèrmics tèrmics (entre 600 i 900 °C durant 30 min) comentats anteriorment realitzats en la mostra m7 per a esbrinar si la deformació romanent era causada per deformació plàstica, varen ser posteriors a la mesura de dilatometria.

És remarcable el fet que en les mostres que han sofert deformació plàstica (m7 i m9) la transformació transcorre en un domini de temperatures superior a la mostra m5 –no deformada plàsticament-. Aquest fet coincideix amb el fet que, en els cicles mecànics a compressió realitzats després de que les mostres hagin deformat

plàsticament, la transformació transcorre en un interval d'esforç major que abans de patir aquesta deformació.

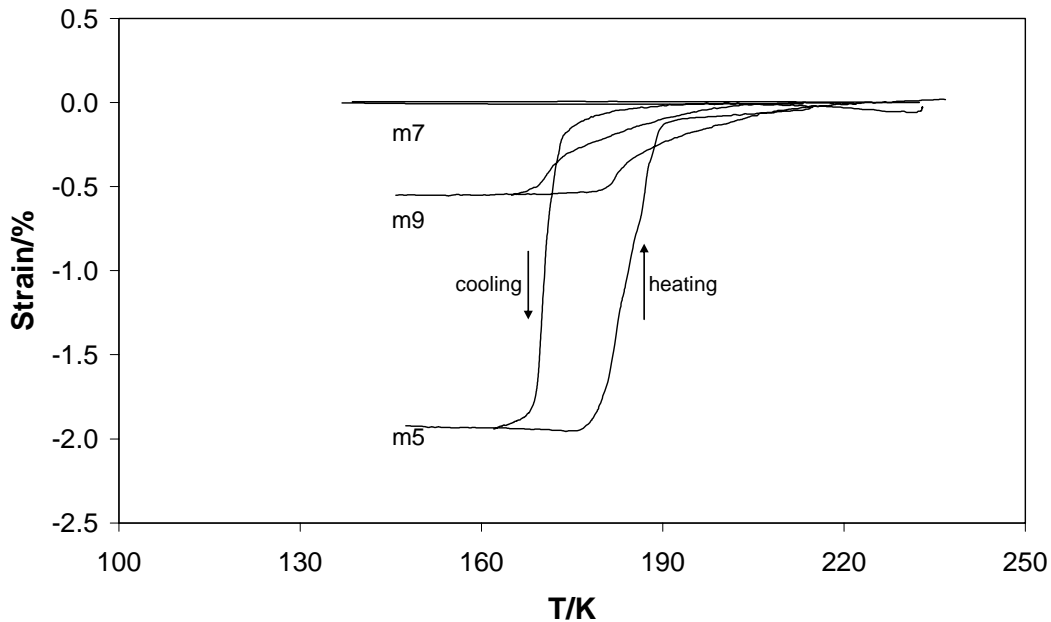


Fig. 5. 10 *Avaluació de l'efecte doble memòria de les mostres m5, m7 i m9 posterior als cicles de compressió, mitjançant mesures de dilatometria.*

Tenint en compte que el nombre de cicles sota compressió (cicles d'entrenament) és aproximadament el mateix en totes les mostres, la deformació en doble memòria hauria de ser semblant en totes les mostres, pel que s'ha vist en el capítol anterior. En la mostra m5, que no ha patit deformació plàstica, la deformació en doble memòria és raonablement elevada. En la mostra m9, amb una deformació plàstica de  $35\ \mu\text{m}$  (0.4 %), la deformació quatre vegades inferior a la mostra m5. Finalment en la mostra m7, amb una deformació plàstica encara més severa, de  $130\ \mu\text{m}$  (1.5 %), la deformació en doble memòria és aproximadament zero. Atès que no hi ha altres factors que diferenciïn les mostres estudiades –microestructura, nombre de cicles mecànics, etc.-, sembla que existeix una dependència de la reducció/inhibició de la deformació en doble memòria amb la severitat de la deformació plàstica soferta amb posterioritat a l'entrenament [ref 9].

### 5.3.1.3 Segones sèries de cicles mecànics

La Fig. 5. 11 mostra les corbes esforç-deformació de les mostres m5, m7 i m9 mesurades a 294 K en la primera i la segona sèries de mesures. En les segones sèries el comportament varia en funció de si a la primera sèrie s'ha assolit la deformació plàstica o si no s'ha assolit. En les mostres m5 i m9 sorprèn el fet que en el cicle corresponent a la segona sèrie la transformació s'indueix a esforços més elevats que el primer cicle, quan l'efecte del ciclatge/training resulta en el contrari [ref 13]. Probablement, la causa d'aquest efecte resideix en el fet que durant els cicles realitzats en la primera sèrie a les temperatures més elevades (363 ò 373 K) s'ha pogut modificar el grau d'ordenament de la fase matriu amb la conseqüent davallada de les TTM [ref 1]. Després d'haver sotmès aquestes mostres a un tremp de 700 °C la concentració de vacants en el material és molt elevada. Atès que l'existència d'aquestes vacants facilita el procés de difusió atòmica, és possible que, fins i tot a temperatures tan baixes com 363 ò 373 K, es produeixi un lleuger ordenament de la fase matriu. En la mostra m7, en canvi, no s'observa aquest fenomen ja que l'aliatge es troba en estat ordenat (i a més no s'assoleixen temperatures tant elevades)

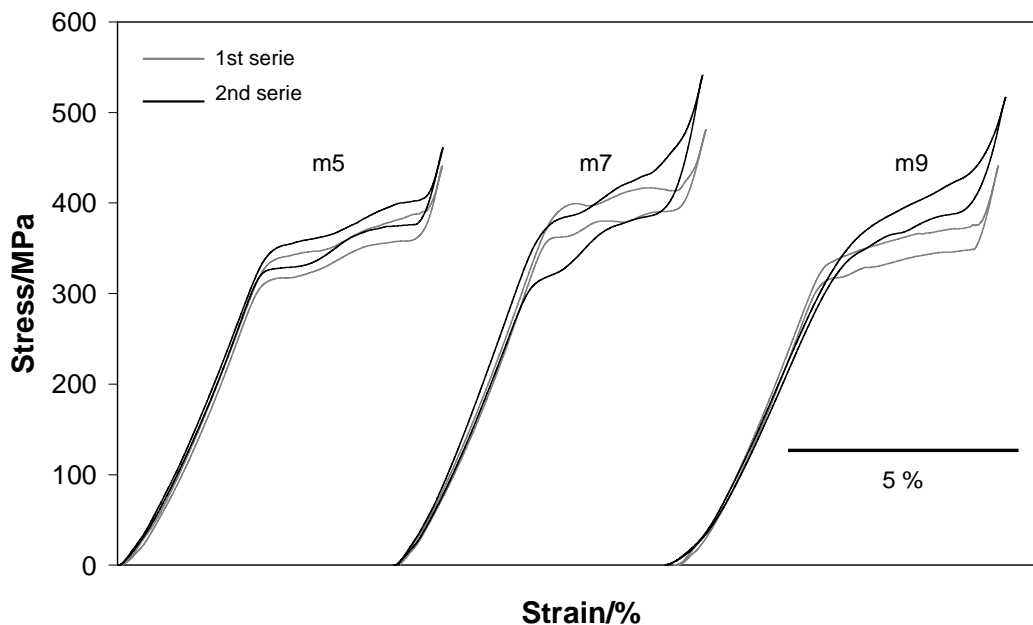


Fig. 5. 11 Comparació de les corbes esforç-deformació mesurades a 294 K, obtingudes en la primera i segona sèries de mesures en mostres orientades en [100].

Les corbes de la segona sèrie per a la mostra m5, que no va arribar a deformar plàsticament, mostren el mateix aspecte que les enregistrades en la primera sèrie, es manté tant el grau d'enduriment associat al 'plateau' com la definició de l'inici de la transformació. Tampoc s'observa cap alteració de la histèresi del cicle.

Les corbes enregistrades en la mostra m9 en la segona sèrie presenten un aspecte diferent a les enregistrades en la primera sèrie. Cal recordar que, per a aquesta mostra, no es va fer cap tractament tèrmic de recuperació de la llargària de la mostra després d'haver-la deformat plàsticament. La deformació associada a la transformació és menor en la segona sèrie, però la deformació elàstica en austenita és lleugerament major (*softening* de l'austenita). En conjunt, la deformació total de les dues corbes és la mateixa en les dues sèries. Una de les diferències més importants és que en les corbes de la segona sèrie, el 'plateau' mostra un major enduriment. A més a més, a causa d'haver-la deformat plàsticament, l'inici de la transformació no està tan ben definit -és menys abrupte- que en la primera sèrie. Pel que fa a la histèresi no hi ha canvis significatius entre la primera i la segona sèrie.

La deformació plàstica generada en la primera sèrie de cicles, per a la mostra m7, causa els mateixos efectes sobre la segona sèrie de cicles que en el cas de la mostra m9, la qual també va arribar a deformar plàsticament. Aquests efectes són un major enduriment en el 'plateau' i un inici de la transformació menys definit. En aquesta ocasió, la deformació no varia entre les dues corbes esforç-deformació, per a una mateixa temperatura. On sí hi ha canvis significatius és en la histèresi del cicle, ja que els 35 MPa de la primera sèrie s'incrementen fins a 50 MPa en la segona sèrie.

### 5.3.2 Assaigs mecànics en orientació [110]

El comportament mecànic sota compressió de les mostres orientades en [110] (Fig. 5. 12) és molt diferent al de les mostres orientades en [100] i al que s'havia pogut veure fins ara en treballs realitzats per altres autors, en els que observaven uns 'plateaus' força regulars. Les corbes esforç-deformació obtingudes per la mostra m6 presenten uns 'plateaus' molt irregulars amb una gran fluctuació de l'esforç a mesura

que la deformació avança durant la càrrega. Així mateix, la retransformació de martensita a austenita durant la descàrrega segueix un camí paral·lel al de la càrrega.

Les mostres orientades en [110] pateixen, en molt major grau que les mostres [100], l'efecte del no acomodament de la mostra amb els plats de compressió quan la mostra deforma en cisalla. El fet que les mostres no es puguin desplaçar lateralment, ja esmentat anteriorment en les mostres orientades en [100], és la causa de les irregularitats presentades en els 'plateaus' de les corbes esforç-deformació. La mostra comença a transformar a martensita en una sola variant i quan ha assolit un cert grau de deformació –també a cisalla-, com la mostra no es pot desplaçar lateralment per adaptar la seva nova forma als plats de compressió, es generen noves variants. La inducció d'aquestes noves variants requereixen un menor esforç, fet pel qual es generen fluctuacions en l'esforç a mesura que la transformació avança.

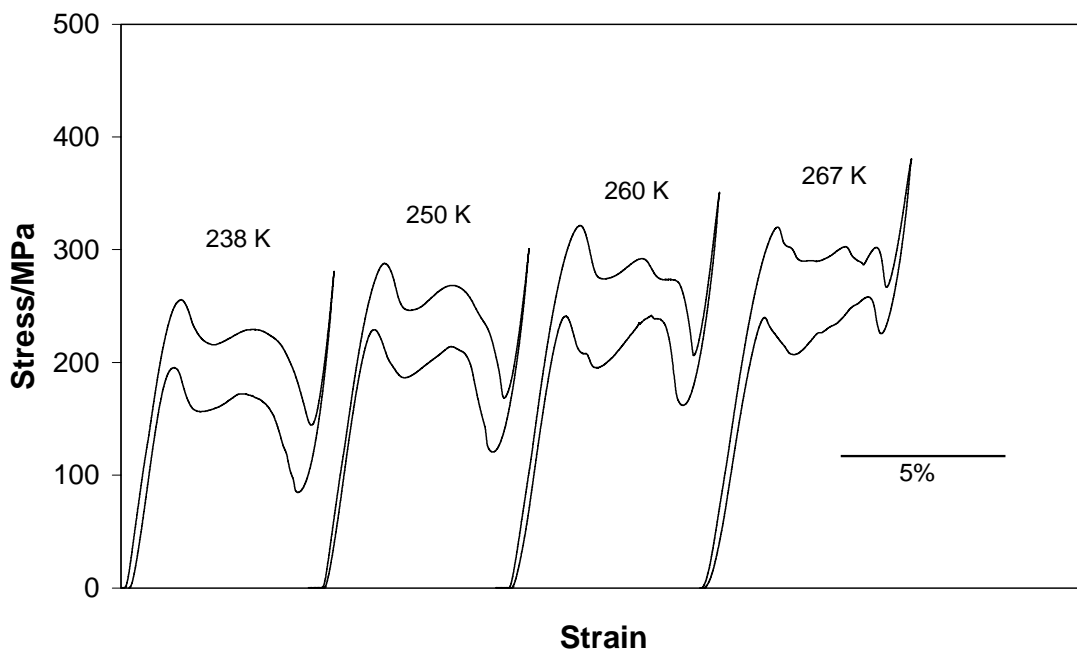


Fig. 5. 12 Corbes esforç-deformació, enregistrades a diferents valors de temperatura, obtingudes mitjançant compressió per a la mostra KF4-m6.

L'elevada deformació de cisalla que té lloc en aquestes mostres [110] durant la transformació martensítica té un efecte encara més rellevant. I és que totes les

mostres orientades en  $[110]$  estudiades, col·lapsen a esforços no molt elevats i després de pocs cicles (8/10). Totes aquestes mostres fallen per una fractura fràgil que es propaga en la mateixa direcció d'aplicació de la càrrega (Fig. 5. 13) i que correspon a un pla  $(110)$ . A causa d'això només s'han pogut realitzar cicles a quatre temperatures diferents (238 a 267 K).

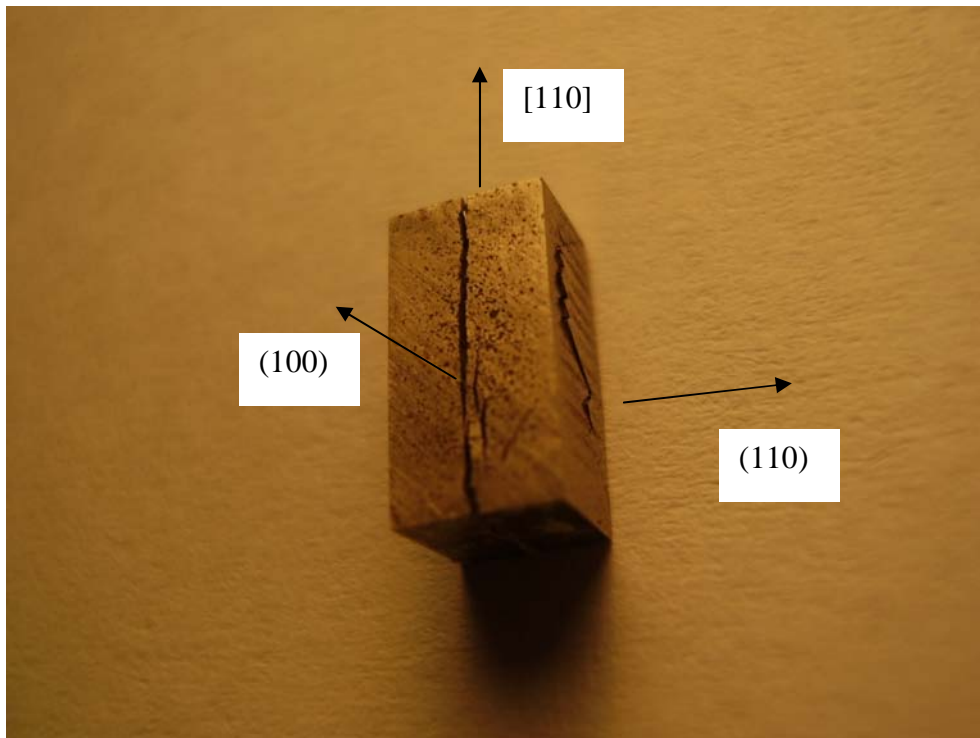


Fig. 5. 13 *Imatge de la fractura de la mostra KF4-m6 generada per esforç mecànic a compressió.*

L'envelliment a  $1150^{\circ}\text{C}$  no altera significativament el comportament sota compressió de les mostres orientades en  $[110]$  (Fig. 5. 14). La mostra m8 presenta un comportament sota compressió molt similar a la mostra m6 amb uns 'plateaus' amb grans irregularitats, patint una seqüència de fluctuacions d'esforç igual a la mostra m6. En relació a la deformació associada a la transformació (Fig. 5. 15), la mostra m8 segueix la mateixa tendència que la m6 amb uns valors, que, dins l'error experimental, es poden considerar iguals.

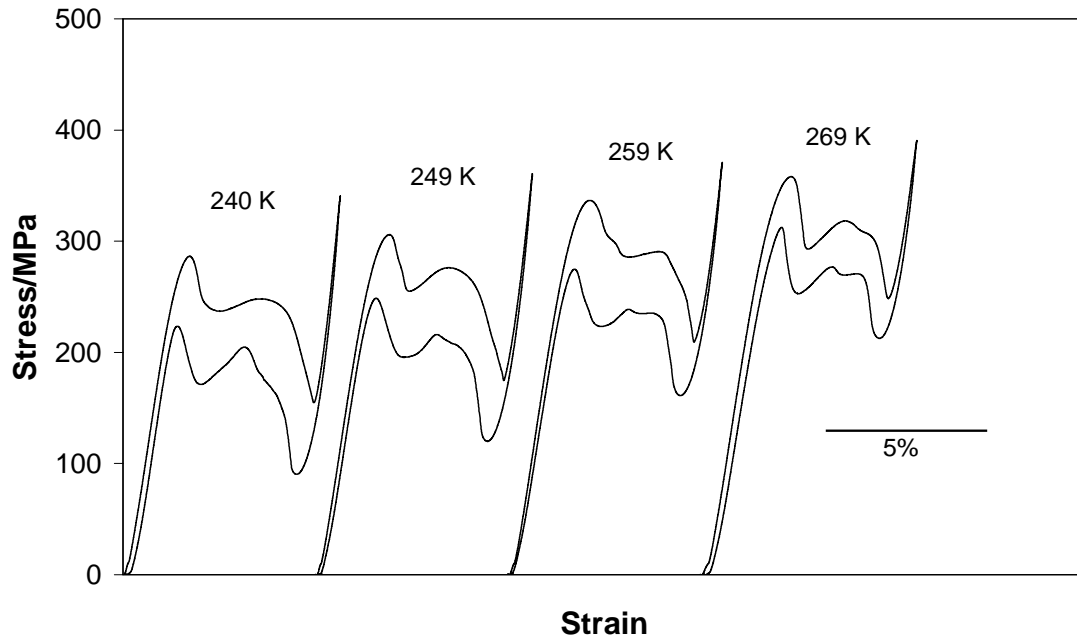


Fig. 5. 14 *Corbes esforç-deformació, enregistrades a diferents valors de temperatura, obtingudes mitjançant compressió per a la mostra KF4-m8.*

Tal i com ja s'havia vist en les mostres [100], en les orientades en [110] s'observa també que la deformació associada a la transformació martensítica disminueix linealment en augmentar la temperatura (Fig. 5. 15), encara que amb el baix nombre de punts experimentals de que es disposa no es possible quantificar aquesta dependència amb gaire precisió. Segons la figura, fent una primera aproximació, existeix una variació d'un 1 % en 35 K de temperatura, la qual cosa és equivalent a 0.03 %/K. Deixant de banda els errors a l'hora de fer aquesta estimació, la dependència de la deformació amb la temperatura és pot justificar amb la variació de la tetragonalitat amb la temperatura. Per a mostres orientades en [110] la variació de la deformació associada a la transformació teòrica obtinguda a partir dels canvis en la tetragonalitat mesurats experimentalment [ref 10] seria de 0.025 %/K -el mateix que en la direcció [100]-, que es un valor relativament proper a l'obtingut experimentalment.



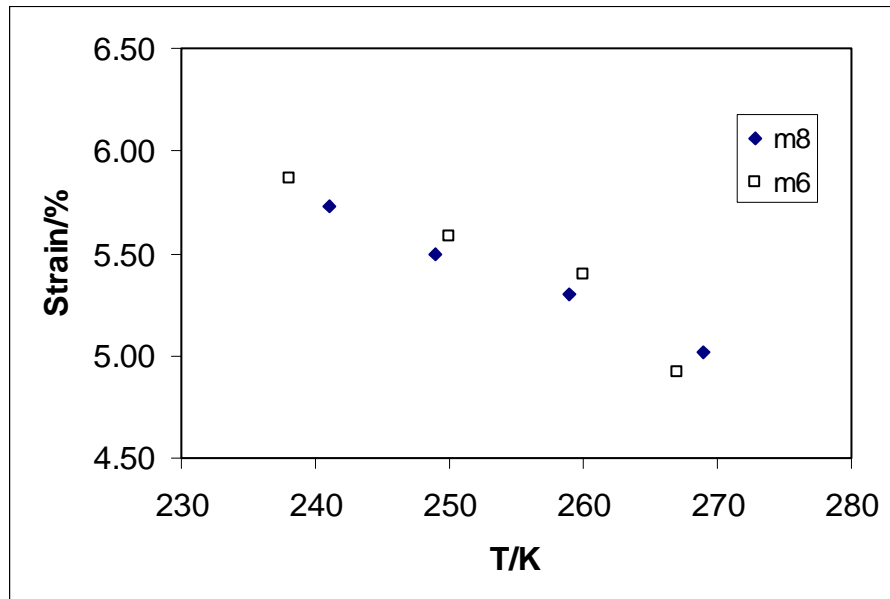


Fig. 5. 15 Dependència de la deformació amb la temperatura de les mostres orientades en  $[110]$ .

A causa dels pocs punts experimentals que de que es disposen en aquest cas, en determinar la deformació a la temperatura  $M_s$  per extrapolació es causaria un error considerable. Però fent una estimació a la baixa s'obté un valor d'aproximadament un 6.3 %.

També la dependència de l'esforç crític amb la temperatura és molt semblant en les dues mostres (Fig. 5. 16). Atesa la irregularitat dels 'plateaus', s'ha considerat el valor d'esforç crític com el màxim d'esforç de l'inici de la transformació. La principal diferència és el desplaçament cap a esforços més elevats de la mostra m8 consistent amb el fet que el valor d'  $M_s$  és més baix.

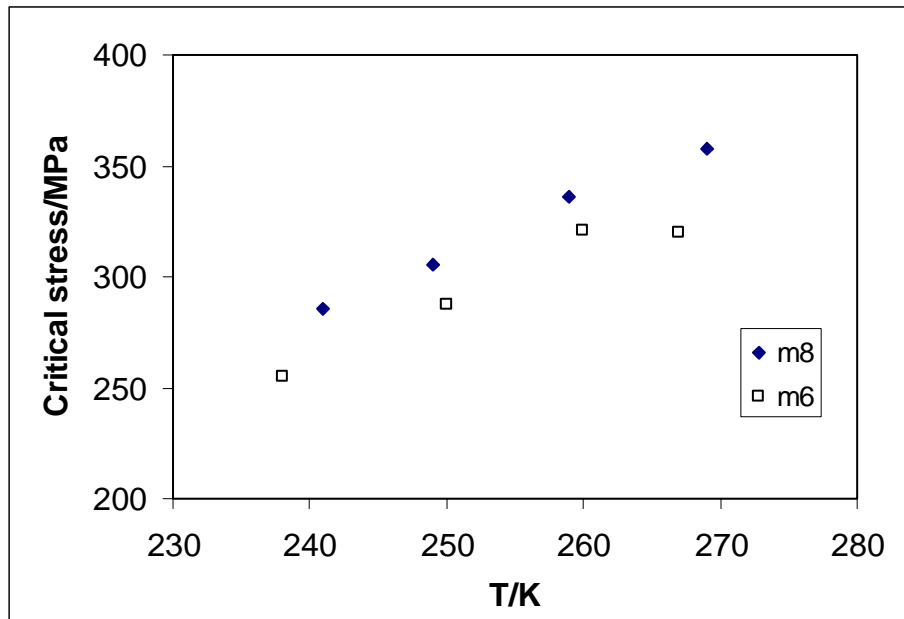


Fig. 5. 16 Dependència de l'esforç crític amb la temperatura de les mostres orientades en [110].

El valor de les constants de Clausius-Clapeyron experimentals (2.4 i 2.6 MPa/K, per a les mostres m6 i m8, respectivament) són molt semblants als valors obtinguts per altres autors. Liu *et al.* [ref 4] estableixen el valor d'aquesta constant en 2.2 MPa/K, en monocristalls de  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  (de composició lleugerament diferent a l'estudiada en el present treball) en la orientació [110]. Con havíem comentat anteriorment, el nombre de punts experimentals és baix, amb la qual cosa els valors de les constants obtinguts podrien tenir un error no menyspreable.

### 5.3.3 Càlcul de les constants de Clausius-Clapeyron teòriques

A partir dels valors de deformació associada a la transformació martensítica i de les seves variacions d'entalpia (calor de transformació) associades, aplicant l'equació del tipus Clausius-Clapeyron [ref 14],

$$\frac{d\sigma_c}{dT} = -\frac{\rho\Delta H}{\varepsilon T_0} \quad (\text{eq. 5.1})$$

es pot obtenir una estimació dels valors teòrics de les constants de Clausius-Clapeyron, per a les mostres estudiades. El quocient:

$$\frac{\Delta H}{T_0} = \Delta S \quad (\text{eq. 5.2})$$

es calcula considerant  $\Delta H$  igual al calor de transformació, mentre per a  $T_0$  es pren com a valor la temperatura de pic de la transformació (els valors de  $\Delta H$  i de  $T_0$  han estat obtinguts, en aquest cas, mitjançant calorimetria –DSC-). Així doncs, els valors de variació d'entropia associada a la transformació martensítica són els següents (Taula 5. 3).

Mostra	$T_0/ \text{K}$	$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$\Delta S/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
m5, m6	213	-3.5	-0.017
m7	161	-2.8	-0.019
m8, m9	192	-3.6	-0.019

Taula 5. 3 *Valors de l'entropia de la transformació, calculats a partir de entalpia i les temperatures de pic de la transformació, aquestes últimes determinades per calorimetria.*

Com a valor de deformació,  $\epsilon$ , es pren l'obtingut per extrapolació a la temperatura  $M_s$  a partir dels valors de deformació dels assaigs de compressió, i la densitat del material,  $\rho$ , d'aquest aliatges és de  $7.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Els valors teòrics, així com els experimentals, de les constants de Clausius-Clapeyron per als tres aliatges es mostren a la Taula 5. 4.

Mostra	$\Delta S/ \text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\varepsilon$	Orientació	$d\sigma/dT$ teòric $\text{MPa}\cdot\text{K}^{-1}$	$d\sigma/dT$ exp. $\text{MPa}\cdot\text{K}^{-1}$
m5	-0.017	-0.049	[100]	-2.8	-3.4
m6	-0.017	-0.063	[110]	-2.2	-2.4
m7	-0.019	-0.049	[100]	-3.0	-3.2
m8	-0.019	-0.063	[110]	-2.4	-2.6
m9	-0.019	-0.049	[100]	-3.1	-3.5

Taula 5. 4 Resultats dels càlculs de les constants  $d\sigma/dT$  a partir de l'equació Clausius-Clapeyron, en comparació amb els valors experimentals.

Com es pot apreciar en la Taula 5. 4, els valors teòrics, tot i ser pròxims, són sensiblement més baixos (en valor absolut) que els experimentals. En qualsevol cas, tant en els valors teòrics com en els experimentals, existeix una clara tendència a que els valors de les constants de Clausius-Clapeyron són més elevats en les mostres orientades en [100] que en les [110].

#### 5.3.4 Assignació del tipus de fase martensítica induïda per esforç

El fet de no disposar de tècniques de determinació estructural que permetin sotmetre la mostra a esforç no ens permet fer una determinació directa del tipus de fase martensítica induïda en els cicles superelàstics realitzats. Tan sols podem fer una determinació indirecta, per comparació de les deformacions mesurades amb les teòriques per a cada fase martensítica. Per determinar els valors teòrics, s'han fet servir els paràmetres de xarxa de l'aliatge  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  publicats per Sutou *et al* [ref 6]. En aquest paper, els únics valors experimentals són els de la fase 14M (7-layered) i de la austenita. Per les altres martensites, els autors han fet estimacions, a partir de les relacions cristal·logràfiques que hi ha entre les diferents estructures. Els paràmetres publicats són per les cel·les unitàries 5-layered (10M), 7-layered (14M) i no modulada (2M), derivades d'una austenita amb ordre B2. Si convertim tots aquests paràmetres a les cel·les unitàries corresponents als eixos cristal·logràfics de

la austenita, resulten els valors aproximats de la Taula 5. 5, a la qual s'ha considerat l'ordre a segons veïns de les martensites, derivat de la austenita  $L2_1$ .

Eixos	Paràmetres de xarxa (nm)			
	Austenita ( $L2_1$ )	5-layered	7-layered	No modulada
<i>a</i>	0.576	0.602	0.613	0.654
<i>b</i>	0.576	0.592	0.580	0.539
<i>c</i>	0.576	0.538	0.538	0.539

Taula 5. 5 Paràmetres de xarxa de les diferents fases de l'aliatge  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$

Amb aquests valors, podem calcular la deformació teòrica obtinguda per compressió en els eixos [001] i [011] pel cas de transformació monovariant a cada martensita amb les següents expressions:

$$\varepsilon_{001} = \frac{c_M - a_\beta}{a_\beta} \quad (eq. 5.3)$$

i,

$$\varepsilon_{011} = \frac{\sqrt{b_M^2 + c_M^2} - \sqrt{2} a_\beta}{\sqrt{2} a_\beta} \quad (eq. 5.4)$$

on  $b_M$  i  $c_M$  són els paràmetres de xarxa de cada martensita, que corresponen als eixos  $b$  i  $c$  de la Taula 5. 5.

Resulten els valors de deformació de la Taula 5. 6. Tenint en compte que els paràmetres de xarxa de la Taula 5. 5 són aproximats, les deformacions de la Taula 5. 6 són només orientatives. En la direcció [001], les deformacions de transformació de les tres martensites són molt semblants entre sí, per la qual cosa, només amb el valor de la deformació obtinguda es fa difícil discernir quin tipus de martensita s'indueix per compressió. En la orientació [011] sí que hi ha diferències clares en la deformació de transformació per les tres martensites.

Orientació	Deformacions de transformació, en compressió (%)		
	$\beta \rightarrow 5\text{-layered}$	$\beta \rightarrow 7\text{-layered}$	$\beta \rightarrow 2M$
[100]	-6.5%	-6.5%	-6.4%
[110]	-1.8%	-2.9%	-6.4%

Taula 5. 6. *Deformacions de transformació en compressió inherents a cada martensita*

Prèviament s'havia determinat que la deformació associada a la transformació extrapolant a la temperatura  $M_s$  era de 4.9 % en l'orientació [100] i de 6.3 % en la orientació [110]. D'acord amb els valors de deformació teòrics i experimentals en mostres orientades en [110], sembla evident que en el domini de temperatures estudiat s'arriba a induir la martensita no modulada ( $2M$ ), tot i que queda el dubte de si és una transformació directa,  $\beta \rightarrow 2M$ , o bé hi ha una seqüència de transformacions martensítica i intermartensítica,  $\beta \rightarrow 10M \rightarrow 14M \rightarrow 2M$ .

En el cas de les mostres orientades en [100] és impossible fer una assignació. Els valors teòrics de deformació per als tres tipus de martensita són excessivament similars (de fet les deformacions per a les dues martensites modulades són idèntiques) com per poder-se diferenciar a partir dels resultats experimentals. El valor determinat experimentalment ( $\sim 5\%$ ) és lleugerament inferior al teòric, probablement perquè no tot el volum de la mostra transforma en forma monovariant.

### 5.3.5 Estudi de les dislocacions generades pel ciclatge mecànic

Com ja hem vist de forma qualitativa en els anteriors capítols, el canvi microestructural més important produït pel ciclatge mecànic (i també el termomecànic) és una abundant generació de dislocacions. El fet de disposar de monocristalls ens permet ara fer una determinació quantitativa de les característiques cristal·logràfiques d'aquestes dislocacions mitjançant TEM. Per això, de les diferents mostres ciclades s'han tallat làmines primes perpendiculars a l'eix de compressió, a la zona central de la mostra, les quals s'han preparat per TEM

mitjançant atac electrolític “doble-jet”. S’han tret imatges de les dislocacions en condició de dos feixos sota diferents vectors  $\mathbf{g}$  corresponents als eixos de zona [001] (l’eix de compressió) i  $\langle 011 \rangle$  (en aquest apartat, els índex de Miller dels vectors i direccions estan referits a la cel·la  $L2_1$  de la austenita) per poder obtenir la direcció de la línia de dislocació i el vector de Burgers.

En general, les dislocacions estan disposades de forma erràtica (com, per exemple, a la Fig. 5. 17 *a*), encara que és bastant habitual trobar apilaments de dislocacions formant bandes (Fig. 5. 17 *b*). La densitat de dislocacions és també bastant variable, amb zones relativament poc denses (com a la Fig. 5. 17 *a*) i altres zones amb densitats més elevades formant arranjaments complicats (*c*). Dins aquestes zones, també es poden distingir acumulacions encara més denses i complexes en forma de banda, com es mostra a la Fig. 5. 17 *d*. L’anàlisi de les traces de les dislocacions en els diferents eixos de zona permet trobar la direcció cristal·logràfica del vector de la línia de la dislocació,  $\mathbf{u}$ . Les dislocacions individuals tenen majoritàriament direccions  $\mathbf{u} = \langle 111 \rangle$  i també  $\mathbf{u} = \langle 100 \rangle$ . A les diferents imatges mostrades s’han indicat amb color negre les projeccions d’aquestes direccions sobre la imatge i en color blanc el vector  $\mathbf{g}$  de la condició de dos feixos emprat i l’eix de zona (ZA). La línia de les dislocacions individuals sempre travessa (tridimensionalment) la làmina prima TEM de dalt a baix. Aleshores, com que les dislocacions individuals amb  $\mathbf{u} = [100]$  ò  $[010]$  són gairebé paral·leles al pla de la mostra TEM, es projecten a la imatge com a llargues línies rectes (veure, per exemple, les dislocacions marcades amb A a les Fig. 5. 17 *a* i *b*). En canvi, les dislocacions amb  $\mathbf{u} = [001]$  són gairebé perpendiculars a la làmina i es projecten com a petits punts (Fig. 5. 17 *e*). Pel que fa als apilaments en forma de bandes (Fig. 5. 17 *b* i *d*), aquests són sempre paral·lels a una direcció  $\langle 100 \rangle$ .

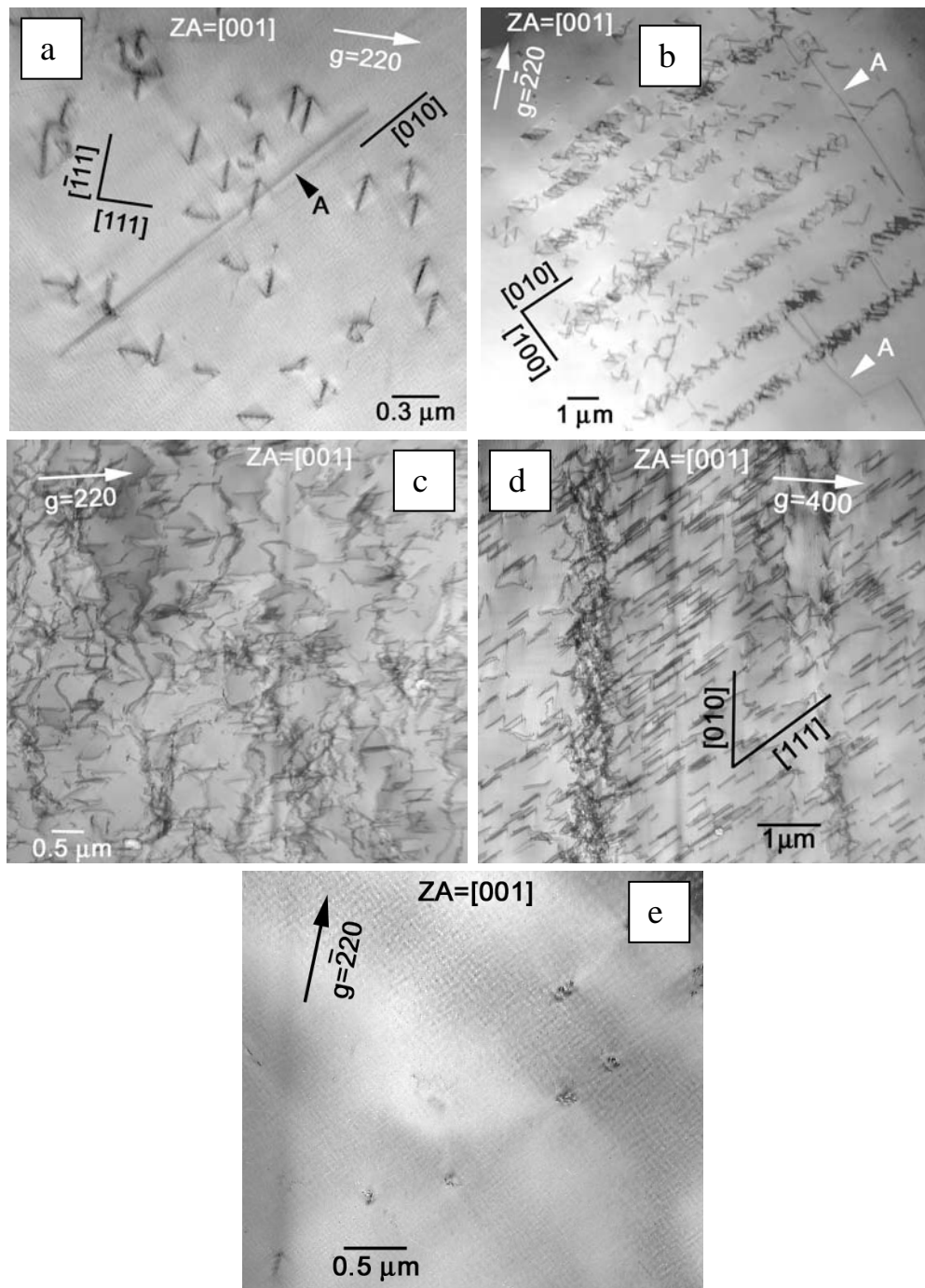


Fig. 5. 17 (a) Imatge TEM de dislocacions agrupades erràticament, formades a la mostra m5. (b) Imatge de baix augment, mostrant apilaments de dislocacions formant bandes (mostra m5). (c) Agrupació densa de dislocacions, formant arranjaments complexes (mostra m9). (d) Zona d'alta densitat de dislocacions on s'observa una agrupació més densa en forma de banda, en direcció vertical (mostra m9). (e) Dislocacions, amb  $\mathbf{u}=[001]$ , perpendiculars a la làmina (mostra m5).



Per la determinació del vector de Burgers, el criteri típic és el d'extinció del contrast (invisibilitat) quan es compleix  $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b} = 0$  [ref 15]. Emperò, quan els cristalls tenen una alta anisotropia elàstica, avaluada per la constant  $A=C_{44}/C'=2C_{44}/(C_{11}-C_{12})$ , el criteri d'invisibilitat no sempre es compleix. En aquests casos, les determinacions del vector de Burgers es poden fer per comparació amb imatges simulades [ref 16]. Aquesta tècnica ha estat utilitzada, entre d'altres, en els aliatges amb memòria de forma base Cu [ref 17][ref 18][ref 19][ref 20], que tenen valors alts d'anisotropia elàstica (per exemple, per al Cu-Zn-Al, les constants elàstiques publicades a la [ref 17] donen un valor  $A = 12.8$ ). Pel que fa als FSMA, determinacions de les constants elàstiques en el Ni-Fe-GA realitzades a partir de mesures de dispersió inelàstica de neutrons (resultats encara no publicats) donen un valor elevat d'  $A = 6.6$ , mentre que les constants elàstiques de l'aliatge Ni-Mn-Ga publicades a la [ref 21] donen un valor de  $A = 9.2$ .

En el nostre estudi, només hem obtingut extinció del contrast en el cas de les llargues dislocacions amb  $\mathbf{u} = [100]$  ò  $[010]$ . A la Fig. 5. 18 es mostren imatges d'un grup de dislocacions de la mostra m5 fetes amb diferents vectors  $\mathbf{g}$ , en el qual hi ha una dislocació llarga amb  $\mathbf{u} = [010]$  (marcada amb una A a la Fig. 5. 18 a). Aquesta dislocació desapareix a la imatge de la Fig. 5. 18 c, amb  $\mathbf{g} = 040$  i és ben visible amb tots els altres  $\mathbf{g}$ 's. Aleshores, el vector de Burgers consistent amb aquesta extinció és  $\mathbf{b} = \frac{1}{2}\langle 100 \rangle$ , resultant en una dislocació axial ( $\mathbf{g}$  perpendicular a  $\mathbf{u}$ ). Les dislocacions amb  $\mathbf{u} = \langle 111 \rangle$  no presenten extinció de contrast amb cap vector  $\mathbf{g}$ . Donada la similitud de les constants elàstiques, podem considerar que les imatges simulades per a l'aliatge Cu.-Zn-Al [ref 17][ref 18] són també vàlides per al nostre cas. De fet, el contrast de les dislocacions del nostre estudi és molt semblant al de les imatges publicades a les [ref 17][ref 18][ref 19][ref 20]. A la Fig. 5. 19 reproduïm el compendi d'imatges experimentals i simulades publicat per Sade *et al* (Fig. 5. 17 b de la [ref 18] ). Val a dir que els índexs de Miller que apareixen en aquesta figura corresponen a la cel·la *bcc* simple; si es refereixen a la cel·la  $L2_1$ , els tres índexs s'han de duplicar.

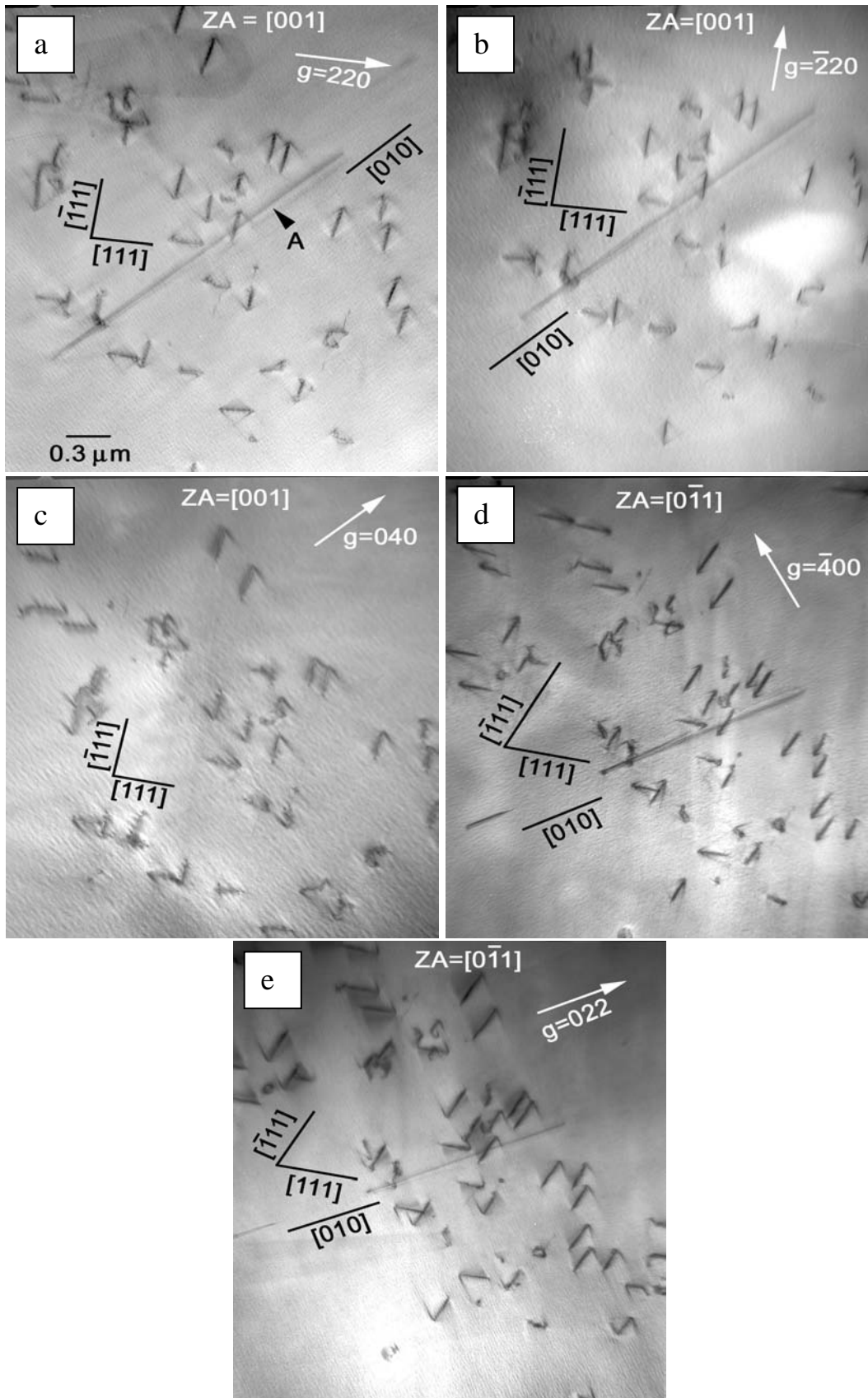


Fig. 5. 18 . Imatges d'un grup de dislocacions de la mostra m5, obtingudes amb diferents vectors  $g$  indicats amb fletxes blanques. Els corresponents eixos de zona (ZA) s'indiquen a cada imatge.

El vector  $\mathbf{B}$  que apareix a la Fig. 5. 19 identifica l'eix de zona. Si ens fixem amb el contrast experimental de les dislocacions amb  $\mathbf{u} = \langle 111 \rangle$  de la Fig. 5. 18, veiem un gran acord amb les imatges (experimentals i simulades) de les dislocacions amb  $\mathbf{b}=[010]$  de la Fig. 5. 19 (línea discontinua per  $\mathbf{g}=\bar{2}20$  i continua per  $\mathbf{g}=\bar{2}\bar{2}0$ , a l'eix de zona  $[001]$ , i línea continua per  $\mathbf{g}=\bar{4}00$  i línea continua estriada per  $\mathbf{g}=022$ , a l'eix de zona  $[0\bar{1}1]$ ). A la Fig. 5. 20 es mostra un altre joc d'imatges d'un grup de dislocacions, aquesta vegada de la mostra m9. En aquest grup hi ha dislocacions individuals amb  $\mathbf{u}=\langle 111 \rangle$  ò  $\langle 100 \rangle$ , i també dislocacions combinades formades per diferents segments en  $\langle 111 \rangle$  i  $\langle 100 \rangle$  (algunes d'elles s'han marcat amb A, B i C a la Fig. 5. 20 a).

Val a dir que les ratlles fosques gairebé verticals que es veuen a les Fig. 5. 20 a, b i c no són reals; es tracta d'algun defecte de les plaques fotogràfiques emprades o alguna mala manipulació durant el revelat (es pot observar que en les tres imatges, la ratlla no esta al mateix lloc, i a la Fig. 5. 20 d no hi és). Comparant el contrast amb la Fig. 5. 19, veiem un bon acord amb les dislocacions amb  $\mathbf{b}=[001]$ . Cal fer notar que les imatges experimentals de la Fig. 5. 20 c i d es varen obtenir en l'eix de zona  $[101]$  i  $\mathbf{g}$ 's  $0\bar{4}0$  i  $\bar{2}02$ . Aquests vectors són simètricament equivalents als  $\bar{4}00$  i  $022$  de l'eix de zona  $[0\bar{1}1]$ .

Fig.2

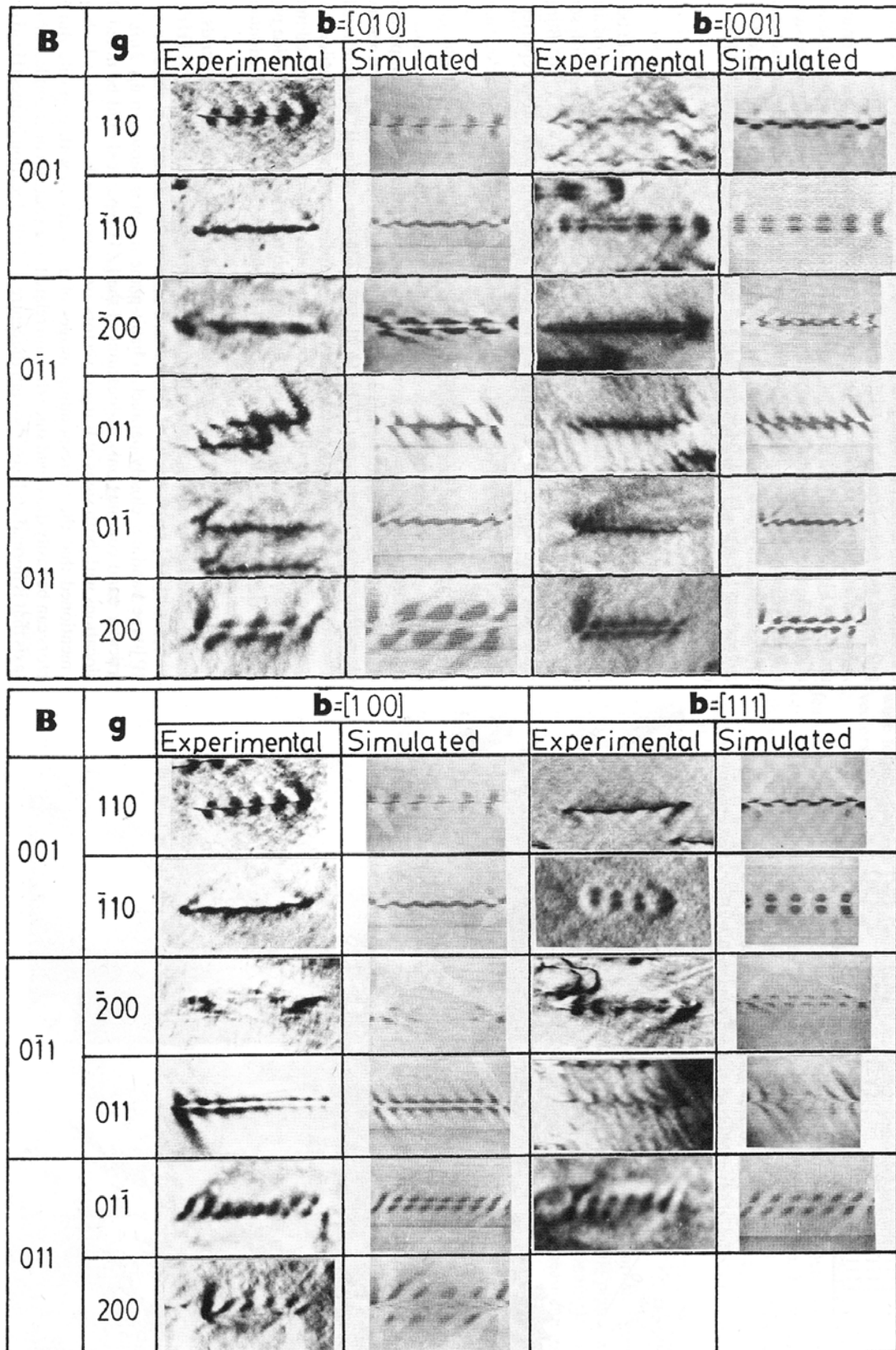


Fig. 5. 19 . Reproducció de la fig. 2 de la [ref 18] mostrant imatges experimentals i simulades de dislocacions generades per ciclatge superelàstic en un aliatge Cu-Zn-Al.

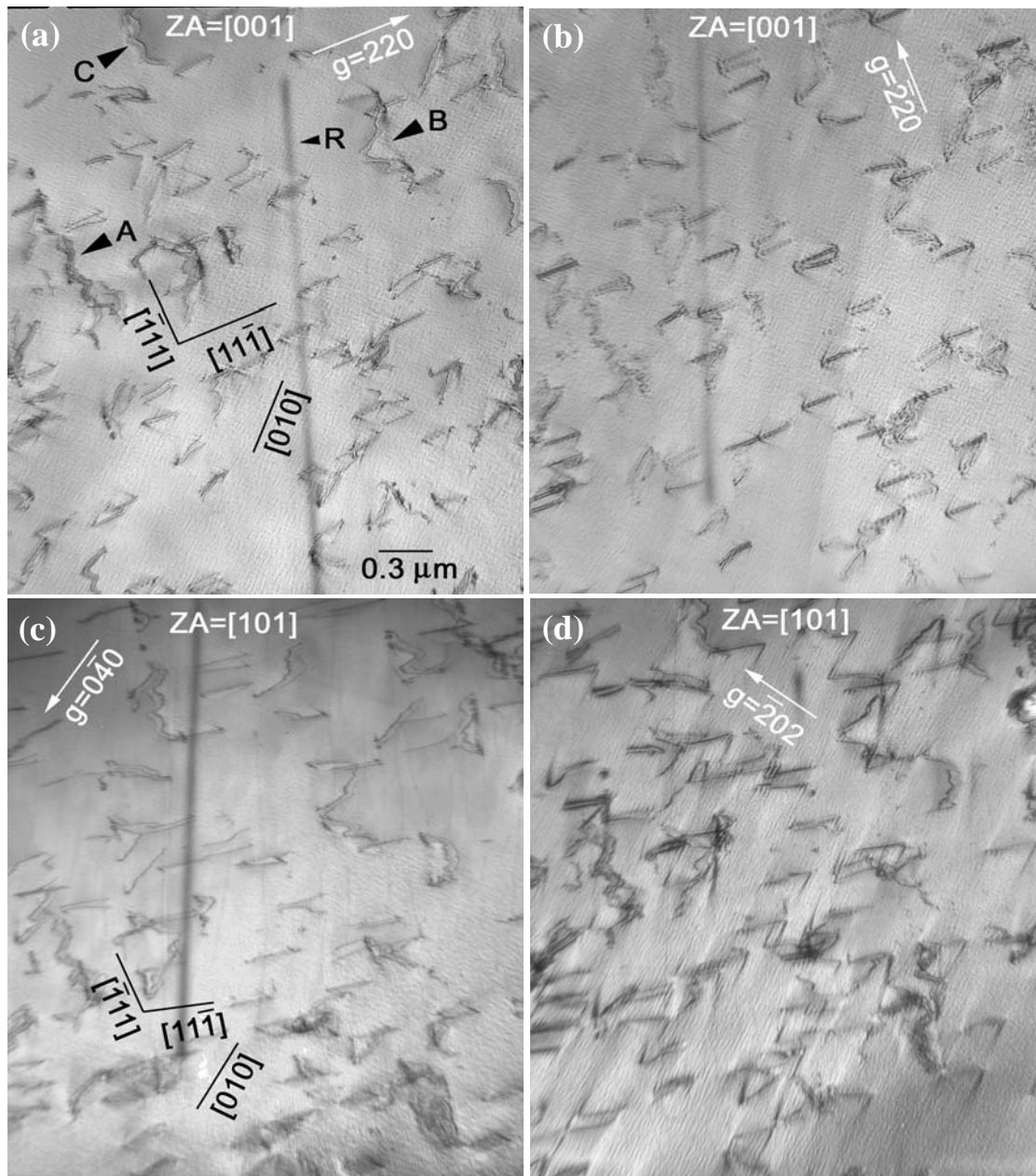


Fig. 5. 20 Imatges d'un grup de dislocacions de la mostra m9, obtingudes amb diferents vectors  $g$  indicats amb fletxes blanques. Els corresponents eixos de zona (ZA) s'indiquen a cada imatge.

Així doncs, podem concloure que les dislocacions generades pel ciclat superelàstic en els aliatges Ni-Fe-Ga, respecte de la cel·la  $L2_1$ , tenen vector de Burgers del tipus  $\mathbf{b} = \frac{1}{2}\langle 100 \rangle$  i línia de dislocació  $\mathbf{u} = \langle 111 \rangle$  ò  $\langle 100 \rangle$  (en aquest darrer cas són dislocacions axials, amb  $\mathbf{b}$  perpendicular a  $\mathbf{u}$ ). Aquestes característiques cristal·logràfiques són idèntiques a les generades en aliatges base Cu

pel ciclatge mecànic ò tèrmic a través de la transformació martensítica [ref 17][ref 18][ref 19][ref 20]. Típicament, la deformació plàstica dels cristalls bcc comporta el lliscament en la direcció més densa, la  $\langle 111 \rangle$ , a través de dislocacions amb vector de Burgers  $\mathbf{b} = \langle 111 \rangle$ . Aquest mateix resultat s'ha confirmat en el Cu-Zn-Al [ref 22], amb estructura bcc ordenada  $L2_1$ , com el nostre Ni-Fe-Ga. Així doncs, les característiques de les dislocacions formades per repetició successiva de la transformació martensítica indiquen que aquestes no es generarien per la deformació plàstica localitzada de la fase matriu  $L2_1$ , sinó de la fase martensita, a conseqüència dels esforços interns generats per la deformació intrínseca existent entre les fases austenita i martensita (pel caràcter displaciu de la transformació, aquestes dislocacions s'heretarien a dins la fase matriu després de la transformació inversa). Aquest fet s'ha confirmat experimentalment en cristalls de Cu-Zn-Al en fase martensita 18R deformats plàsticament, en els quals les dislocacions formades tenen vector de Burgers  $\mathbf{b} = [010]_{18R}$  (el qual correspon a un vector  $1/2\langle 100 \rangle$  de  $L2_1$ ) [ref 23][ref 24]. En el cas dels aliatges Ni-Fe-Ga (i també els Ni-Mn-Ga), la transformació martensítica consisteix, bàsicament, en una distorsió de la cel·la cúbica  $L2_1$  cap a una cel·la essencialment tetragonal  $c/a < 1$  per la martensita 10M, o una cel·la essencialment ortorròmbica per la martensita 14M (deixant de banda les modulacions de període 5 ò 7 d'aquestes estructures) o una tetragonal  $c/a > 1$  per la martensita 2M (no modulada, també anomenada  $L1_0$ ). En totes tres estructures martensítiques, al menys un dels paràmetres de xarxa d'aquestes cel·les tetragonals ò ortorròmbica és més petit que a la fase matriu  $L2_1$  (veure Taula 5. 5). És probable, doncs, que la deformació plàstica d'aquestes martensites comporti la generació de dislocacions amb vectors  $\mathbf{b}$  iguals al paràmetre de xarxa més curt, que correspon a una direcció  $\langle 100 \rangle$  de la austenita  $L2_1$ .

## 5.4 Conclusions

L'aliatge  $\text{Ni}_{51.5}\text{Fe}_{21.5}\text{Ga}_{27}$  presenta un comportament superelàstic en el domini de temperatures estudiat en aplicar un esforç en les direccions  $[100]$  i  $[110]$  de la fase austenítica. En aquest interval de temperatures existeix una dependència lineal de l'esforç crític amb la temperatura a la que es troba l'aliatge, amb unes constants de

Clausius-Clapeyron d'al voltant de 3.5 MPa/K per a les mostres orientades en [100] i d'uns 2.5 MPa/K quan la càrrega s'aplica en la direcció [110]. S'ha trobat que l'interval de treball en el que es possible induir la transformació martensítica per esforç mecànic, abans de que la mostra falli per col·lapse, és d'aproximadament 160 K per damunt d' $M_s$ .

Les deformacions en les mostres orientades en [110], d'aproximadament un 6.3 %, són notablement més elevades que en les orientades en [100], de gairebé un 5%. La raó d'això es troba en que les mostres orientades en [110] en iniciar la transformació induïda per esforç ho fan en un sistema proper al monovariant, mentre que en les orientades en [100] no succeeix el mateix. Tenint en compte que la deformació màxima teòrica és la mateixa en els dos casos, en les orientades en [110] es forma un sistema amb menor grau d'acomodament de variants que en les [100]. No obstant això, la dificultat per a acomodar la deformació quan es carrega en la direcció [110] genera un esforç de cisalla que provoca la fractura de la mostra després d'un reduït nombre de cicles.

Existeix també una dependència de la deformació associada a la transformació martensítica induïda per esforç amb la temperatura, segons la qual aquesta deformació disminueix a mesura que la temperatura. Aquest fenomen es deu a la variació de la tetragonalitat (relació  $c/a$ ) amb la temperatura. D'acord amb aquesta afirmació, la relació  $c/a$  es fa més propera a 1 a mesura que el material s'escalfa. En conseqüència la deformació associada a la transformació martensítica disminueix.

El grau d'ordenament de la matriu sembla tenir un efecte més significatiu en la forma dels cicles mecànics que no pas la presència de precipitats en la matriu. El cicles mecànics corresponents a les mostres amb ordenament B2, presenten un 'plateau' amb un enduriment més elevat que la mostra amb ordenament  $L2_1$ . Possiblement, la causa d'això sigui la manca d'homogeneïtat del grau d'ordre de les mostres amb ordenament B2, que es causa en trempar la mostra en aigua des de 970 K. L'altre diferència s destacar, és que la mostra amb ordenament  $L2_1$  presenta una histèresi substancialment superior a les ordenades B2.

En efectuar una segona sèrie de mesures es demostra la reproductibilitat dels cicles mecànics, en les mostres que anteriorment no han arribat a deformar plàsticament. El col·lapse plàstic provoca alguns efectes importants sobre els cicles mecànics. Un d'ells és que el començament de la transformació induïda per esforç és molt menys abrupte que inicialment, ja que possiblement les dislocacions generades durant el col·lapse facilitin l'inici de la transformació. Un altre efecte és en les mostres deformades plàsticament l'enduriment del 'plateau' és molt més elevat que inicialment.

D'altra banda, s'ha observat, també, que la mostra que no ha sofert deformació plàstica queda parcialment educada per l'efecte del ciclatge mecànic. D'aquesta forma, en transformar tèrmicament la mostra deforma -en compressió- un 1.8 %. Mentre que en les mostres deformades plàsticament, s'observen deformacions molt menors del 0.5 % o bé no deforma macroscòpicament, en induir la transformació tèrmicament.

A partir de l'estudi mitjançant TEM s'ha determinat que les dislocacions creades per ciclatge superelàstic tenen un vector de Burgers del tipus  $\mathbf{b} = \frac{1}{2}\langle 100 \rangle$  i línia de dislocació  $\mathbf{u} = \langle 111 \rangle$  o  $\langle 100 \rangle$  respecte de la cel·la  $L2_1$ , com també succeeix en els aliatges base Cu. Aquestes característiques cristal·logràfiques són diferents a les que acompanyen habitualment la deformació plàstica d'aliatges de xarxa bcc. Així doncs, les característiques de les dislocacions formades per repetició successiva de la transformació martensítica indiquen que aquestes es generarien com a conseqüència de la deformació plàstica de la martensita durant la transformació.



## Referències

[ref 1] R. Santamarta, J. Font, J. Muntasell, F. Masdeu, J. Pons, E. Cesari and J. Dutkiewicz. *Effect of ageing on the martensitic transformation of Ni–Fe–Ga alloys*. *Scripta Materialia* 54 (2006) 1105-110.

[ref 2] T. Omori, N. Kamiya, Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida, *Phase transformations in Ni–Ga–Fe ferromagnetic shape memory alloys*. *Material Science and Engineering A* 378 403-408 (2004).

[ref 3] Y. Chumlyakov, E. Panchenko, I. Kireeva, I. Karaman, H. Sehitoglu, H.J. Maier, A. Tverdokhlebova and A. Ovsyannikov. *Orientation dependence and tension/compression asymmetry of shape memory effect and superelasticity in ferromagnetic  $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{27}$ ,  $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$  and  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  single crystals*. *Mat. Sci. & Eng. A*, 481-482 (2008) 95-100

[ref 4] Z.H. Liu, G.H. Wu and Y. Liu. *Stress-induced martensitic transformation of a  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  single crystal in compression*. *Intermetallics* 1412 (2006) 1493-1500.

[ref 5] R.F. Hamilton, H. Sehitoglu, C. Efstathiou and H.J. Maier. *Inter-martensitic transitions in Ni–Fe–Ga single crystals*. *Acta Materialia*, 55 (2007) 4867-4876.

[ref 6 ] Y. Sutou, N. Kamiya, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida. *Stress-strain characteristics in Ni–Ga–Fe ferromagnetic shape memory alloys*. *Appl. Phys. Lett.* 84 1275 (2004).

[ref 7] R.F. Hamilton, C. Efstathiou, H. Sehitoglu and Y. Chumlyakov. *Thermal and stress-induced martensitic transformations in NiFeGa single crystals under tension and compression*. *Scripta Materialia* 54 (2006) 465-469.

[ref 8] R.F. Hamilton, H. Sehitoglu, C. Efstathiou and H.J. Maier. *Mechanical response of NiFeGa alloys containing second-phase particles*. Scripta Materialia 57 (2007) 497-499.

[ref 9] E. Cingolani, M. Ahlers, M. Sade. *The two way shape memory effect in Cu-Zn-Al single crystals: role of dislocations and stabilization*. Acta Metallurgica et Materialia 43 (1995) 2451-2461.

[ref 10] N. Glavatska, G. Mogylny, I. Glavatskiy and V. Gavriljuk. *Temperature stability of martensite and magnetic field induced strain in Ni-Mn-Ga*. Scripta Materialia 46 (2002) 605-610.

[ref 11 ] I. Glavatskiy, N. Glavatska, I. Urubkov, J.-U. Hoffman and F. Bourdarot. *Crystal and magnetic structure temperature evolution in Ni-Mn-Ga magnetic shape memory martensite*. Mat. Sci. & Eng. A, 481-482 (2008) 398-301.

[ ref 12] J. Pons, V. A. Chernenko, R. Santamarta and E. Cesari. *Crystal structure of martensitic phases in Ni-Mn-Ga shape memory alloys*. Acta Materialia 48 (2000) 3027-3038.

[ref 13 ] K. Otsuka and C.M. Wayman. *Shape memory materials*. Cambridge University Press (1998).

[ref 14] P. Wollants, J. R. Roos and L. Delaey. *Thermally- and stress-induced thermoelastic martensitic transformations in the reference frame of equilibrium thermodynamics*. Progress in materials science 37 227-288 (1993).

[ref 15] P. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley, M.J. Whelan. *Electron microscopy of thin crystals*. 2nd edition, 1977, Robert Krieger Publishing Co, Florida (USA).

[ref 16] A. Head, P. Humble, L. Clarebrough, A. Morton, C. Forwood. *Defects in Crystalline Solids*. vol. 17, 1973, North-Holland, Amsterdam.

[ref 17] Ríos-Jara, D., Esnouf, C., Guénin, G. *A quantitative study of stable dislocations in the  $\beta 1$  phase of Cu-Zn-Al alloys*. Phys. Stat. Sol. A 87 (1985) 187-197.

[ref 18] Sade, M., Uribarri, A., Lovey, F.C. *An electron-microscopy study of dislocation structures in fatigued Cu-Zn-Al shape-memory alloys*. Phil. Mag. A 55 (1987) 445-461.

[ref 19] Pons, J., Lovey, F.C., Cesari, E. *Electron microscopy study of dislocations associated with thermal cycling in a Cu-Zn-Al shape memory alloy*. Acta Met. Mat. 38, (1990) 2733-2740.

[ref 20] Ibarra, A., San Juan, J., Bocanegra E.H., Nó, M.L. *Evolution of microstructure and thermomechanical properties during superelastic compression cycling in Cu-Al-Ni single crystals*. Acta Mater. 55 (2007) 4789-4798.

[ref 21] Stipcich, M., Mañosa, Ll., Planes, A., Morin, M., Zarestky, J., Lograsso, T., Stassis, C. *Elastic constants of Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloys*. Phys. Rev. B 70 (2004) 054115.

[ref 22] R. Romero, F.C. Lovey, M. Ahlers. *Plasticity in  $\beta$  phase Cu-Zn-Al alloys*. Phil. Mag. A 58 (1988) 881.

[ref 23] P.L. Rodríguez, A. Cuniberti, R. Romero, F.C. Lovey. *Plastic deformation in Cu-Zn-Al 18r martensite. Electron microscopy analysis of dislocations.* Scripta Metall. Mater. 27 (1992) 1133.

[ref 24] P.L. Rodríguez, A.M. Condó, F.C. Lovey. *Quantitative analysis of dislocations in relation with the martensitic transformation in Cu-Zn-Al alloys.* Phys. Stat. Sol. (b) 197 (1996) 279.

# Capítol 6

## Efecte doble memòria en l'aliatge ferromagnètic $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$

### 6.1 Introducció

Un dels efectes associats als aliatges amb memòria de forma és l'efecte doble memòria (TWSME: Two-Way Shape Memory Effect), que consisteix en que una mostra recorda la seva forma tant en fase martensítica com en austenítica, de manera que simplement refredant i escalfant al voltant de les temperatures de transformació martensítica la mostra pot deformar-se i recuperar la forma de manera successiva, sense necessitat d'aplicar un esforç extern [ref 1]. Aquest efecte ha estat àmpliament estudiat en aliatges amb memòria de forma convencionals: aliatges base-Cu i Ni-Ti.

En alguns casos l'efecte doble memòria apareix en certs mecanismes a causa de l'acumulació de cicles sota càrrega de forma no voluntària. Aquest efecte col·lateral pot causar una disminució del rendiment en els esmentats mecanismes [ref 2]. Però, des del punt de vista d'aplicació, els aliatges que presenten TWSME són interessants per la capacitat que tenen de realitzar un treball durant la transformació directa (sota tensions opositors no molt grans) [ref 3][ref 4][ref 5][ref 6][ref 7]. En aliatges Ni-Ti, que són els aliatges amb memòria de forma amb millors propietats mecàniques, l'esforç que és capaç d'exercir aquest aliatge entrenat és de 25MPa en la transformació directa (i fins a 270 MPa en la retransformació) generant una deformació del 3 % [ref 8][ref 9].

Existeixen nombrosos mètodes d'entrenament que condueixen a l'esmentat efecte [ref 10]. La majoria es basen en sotmetre l'aliatge a cicles mecànics (tensió, compressió, torsió o flexió) i en alguns casos acompanyat de tractaments tèrmics. El que sempre es pretén aconseguir en el procés d'educació és una distribució de variants de martensita reproducible que és el que dona lloc al TWSME . Altres mecanismes per a introduir tensions internes en el material consisteixen en irradiar amb làser o ions, realitzar tremps des d'alta temperatura, o fins i tot, l'aplicació d'un camp magnètic extern [ref 11].

Habitualment, després de sotmetre el material a un entrenament, el *ratio* de deformació en doble memòria respecte de la deformació induïda en els cicles d'entrenament oscil·la entre un 30 i un 60 % [ref 7][ref 12][ref 13][ref 14], tot i que en alguns casos s'aconsegueix assolir un *ratio* d'aproximadament el 100 %, però habitualment per dominis de deformació del material de no més del 2 % [ref 15].

Existeixen nombroses publicacions referents a l'efecte doble memòria en aliatges base-Cu i en Ni-Ti, mentre que en el camp dels aliatges amb memòria de forma ferromagnètics són pocs els treballs referents a aquest efecte [ref 11][ref 16][ref 17][ref 18]. La màxima deformació en doble memòria que s'ha observat en aquests treballs és d'un 1.2 % en  $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$  [ref 17]. En el present capítol, s'ha realitzat un estudi de l'efecte doble memòria en un aliatge ferromagnètic, el  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ , mitjançant dos mètodes d'entrenaments diferents: compressió simple i ciclatge termomecànic sota compressió.

## 6.2 Experimental

Diverses mostres monocristal·lines de compressió (dimensions  $9 \times 4 \times 4 \text{ mm}^3$ ) de  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  orientades de manera que l'eix de compressió estigui en la direcció [100] han estat sotmeses a un tractament tèrmic a  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  durant 1 h encapsulades en tub de quars, seguit d'un tremp en aigua -previ trencament del tub- per a redissoldre els precipitats generats durant la colada prèvia. Després d'aquest tractament tèrmic la mostra s'ha escalfat a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  durant 15 min seguits d'un tremp en aigua per tal de relaxar tensions internes i desordenar la fase matriu, amb el conseqüent augment de les temperatures de transformació martensítica. Les temperatures de transformació martensítica resultants són  $M_s = 316 \text{ K}$ ,  $M_f = 275 \text{ K}$ ,  $A_s = 294 \text{ K}$  i  $A_f = 335 \text{ K}$  (determinades per calorimetria), mentre que la temperatura de Curie és de  $340 \text{ K}$  (determinat mitjançant mesures de resistència elèctrica AC). Cal afegir que les temperatures de transformació martensítica varien lleugerament ( $\pm 6 \text{ K}$ ) d'una mostra a una altra ja que depenen en gran mesura de la velocitat del tremp.

Mitjançant una màquina d'assaigs Zwick Z100 -velocitat de deformació de  $0.3 \text{ mm/min}$ - s'han enregistrat corbes esforç-deformació sota compressió a diferents temperatures entre temperatura ambient ( $300\text{K}$ ) i  $453 \text{ K}$  amb increments de  $20 \text{ K}$ .

Algunes mostres de compressió han estat mecanitzades, mitjançant electroerosió (dimensions  $7.0 \times 1.5 \times 1.5 \text{ mm}^3$ ), per a realitzar cicles termomecànics sota càrrega constant a compressió utilitzant l'equip construït al propi laboratori descrit en el Capítol 2.

Per a mesurar la deformació associada a la transformació de les mostres ja entrenades, és a dir, per a quantificar l'efecte doble memòria, s'ha utilitzat l'equip de ciclatge termomecànic aplicant un esforç de tensió molt baix, de  $0.5 \text{ MPa}$ . Utilitzant el mateix equip s'ha mesurat, posteriorment, la deformació que es capaç de realitzar una mostra entrenada a doble memòria sota diferents esforços opositors. Amb aquestes dades s'ha pogut determinar el treball que és capaç de realitzar la mostra durant la transformació directa.

També s'han fet assaigs de reorientació en fase martensita amb una màquina d'assaigs Adamel-Lomarghy DY30 a la que s'hi han adaptat uns "grips" per a mostres tipus "os de ca" i un bany d'aigua i gel per a mantenir la mostra a una temperatura d'aproximadament 1 °C. La deformació de la mostra s'ha mesurat amb un LVDT (transductor diferencial variable lineal) extern.

Per a poder fer aquestes mesures de reorientació sota tensió i les mesures de ciclatge termomecànic sota tensió de mostres entrenades a doble memòria en compressió s'han mecanitzat mostres amb forma d' "os de ca" ( $5 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3$  de canya de la mostra) a partir de les mostres de compressió, també mitjançant electroerosió.

La microestructura de les mostres ha estat determinada mitjançant microscòpia òptica. Per a preparar la mostra s'ha realitzat un atac electroquímic utilitzant una barreja d'àcid perclòric-etanol (20%-80%) com a reactiu d'atac. Posteriorment es va fer una caracterització estructural mitjançant microscòpia electrònica utilitzant el mateix reactiu d'atac.

## 6.3 Resultats i discussió

### 6.3.1. Caracterització estructural/microestructural inicial dels aliatges

La caracterització inicial dels aliatges mitjançant microscòpia òptica (MO) i microscòpia electrònica de transmissió (TEM) permet conèixer les fases presents abans de sotmetre les mostres als assaigs mecànics. Segons les observacions realitzades amb el microscopi òptic l'aliatge està lliure de precipitats de fase  $\gamma$ , com a mínim d'una grandària visible amb aquesta tècnica. En el microscopi electrònic TEM sí que es poden observar petites inclusions. Probablement es tracta d'òxids, tal i com succeeix amb la resta d'aliatges (aquest punt no s'ha pogut estimar per que el microscopi Jeol 2011, que incorpora el microanàlisi, ha estat inoperatiu). D'acord amb els diagrames de difracció obtinguts amb el TEM la transformació induïda per temperatura en l'aliatge  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  genera una barreja de martensita modulada 14M (Fig. 6. 1 a) i de no modulada 2M (Fig. 6. 1 b). Les imatges de TEM (Fig. 6. 1c i d) mostren variants de



martensita formant un sistema autoacomodat i el detall del maclat intern d'una placa de martensita 2M, respectivament.

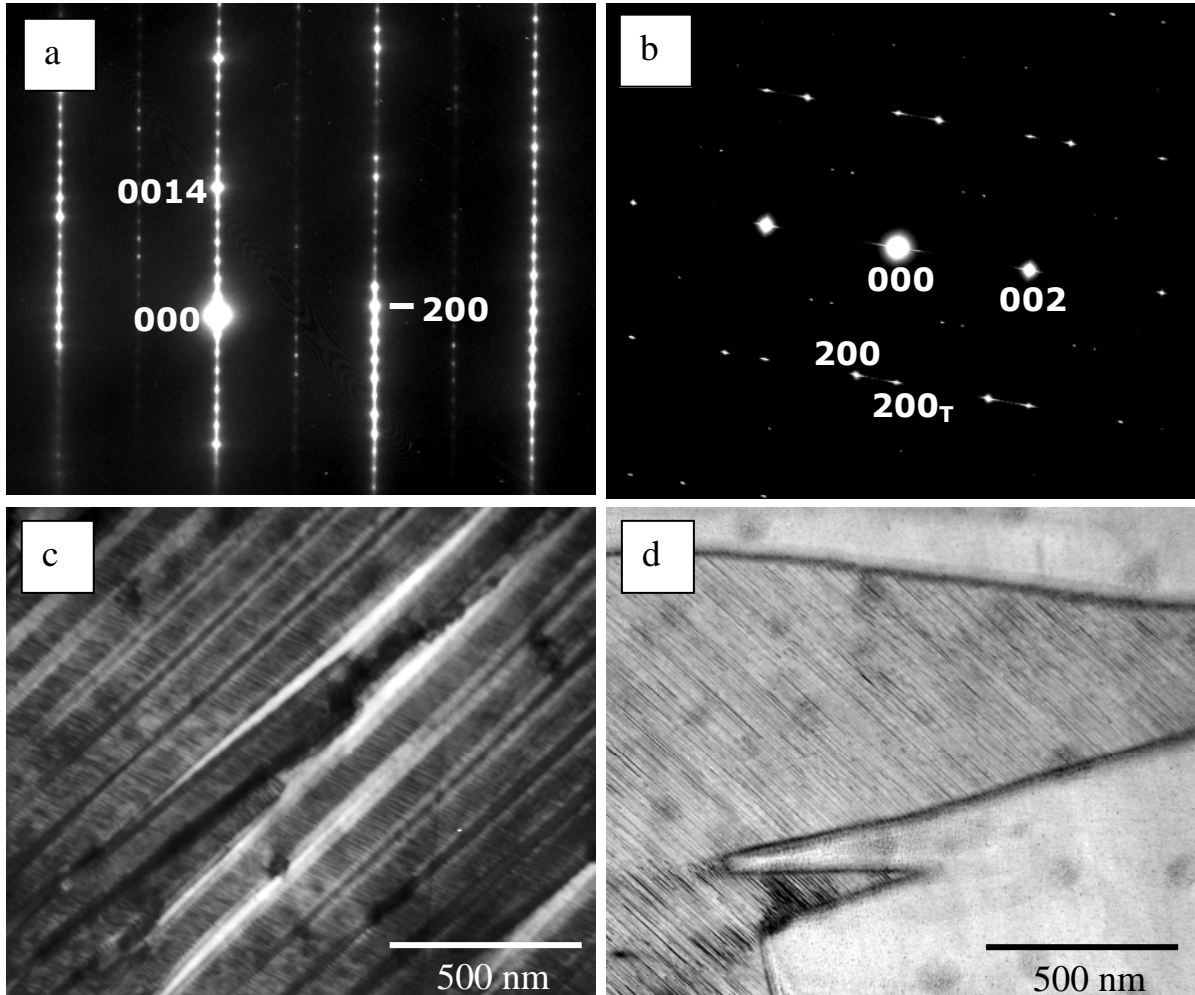


Fig. 6. 1. *Imatges i diagrames de difracció obtingudes per TEM de les fases martensítiques induïdes per temperatura de l'aliatge  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ .*

Quan les mostres han sofert algun assaig mecànic (de reorientació de martensita o cicle superelàstic) la martensita observada al TEM és únicament no modulada, 2M.

### 6.3.2 Assaigs mecànics de compressió

La realització d'assaigs de cicles mecànics de compressió i ciclatge termomecànic permetrà avaluar quin dels dos mecanismes d'entrenament és més eficaç

per a obtenir l'efecte doble memòria. En primer lloc s'ha fet una caracterització dels paràmetres habituals en el comportament sota compressió i en el ciclatge termomecànic, i a continuació s'ha realitzat un estudi de l'efecte doble memòria obtingut en aquests aliatges.

En la caracterització del comportament mecànic sota compressió s'han estudiat quatre mostres diferents (de les quals una es va deixar en un estat intermedi d'entrenament en efecte doble memòria per a fer una caracterització mitjançant TEM). Els resultats obtinguts en les diferents mostres permeten confirmar que el comportament és reproducible tant en règim superelàstic com en efecte doble memòria.

La Fig. 6.2 mostra els cicles de compressió enregistrats en la mostra KF5-m2. Aquesta mostra a temperatura ambient (295 K) és troba en fase martensita, de forma que en el cicle realitzat a aquesta temperatura, durant la càrrega té lloc una reorientació de les variants. En descarregar, les variants romanen en la forma reorientada, de forma que queda una deformació romanent, que és d'un 5.4%.

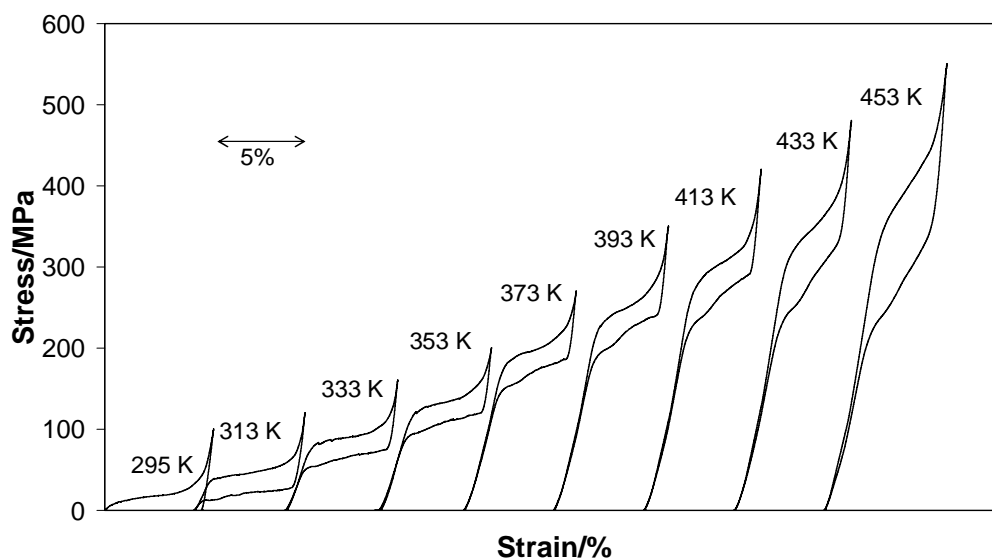


Fig. 6.2 Corbes esforç-deformació, enregistrades a diferents valors de temperatura, obtingudes mitjançant compressió per a la mostra KF5-m2.

En els següents cicles, realitzats a temperatures entre 313 i 453 K la mostra es troba inicialment en austenita. En aplicar la càrrega, s'indueix la transformació per

esforç, formant-se martensita no modulada, 2M. Aquesta fase té estructura tetragonal amb  $c/a > 1$  per la qual cosa, en compressió s'indueixen dues variants amb igual probabilitat, ambdues amb l'eix  $c$  orientat en les direccions perpendiculars a la direcció d'aplicació de la càrrega (direccions  $x$  i  $y$  de la Fig. 6. 8). Durant la descàrrega té lloc el procés invers, en el que la martensita retransforma per donar lloc a l'austenita inicial, amb una total recuperació de la deformació induïda.

Després de realitzar els cicles de compressió (18 cicles, en total: 2 cicles a cada temperatura) es va observar que la mostra, en transformar tèrmicament, es deformava espontàniament. Aquesta deformació, quantificada mitjançant ciclatge termomecànic (Fig. 6. 3), és d'un 5.6 %, la qual coincideix amb la màxima deformació mesurada en els assaigs mecànics de compressió. Això significa que l'efecte doble memòria de la mostra és total, del 100 %.

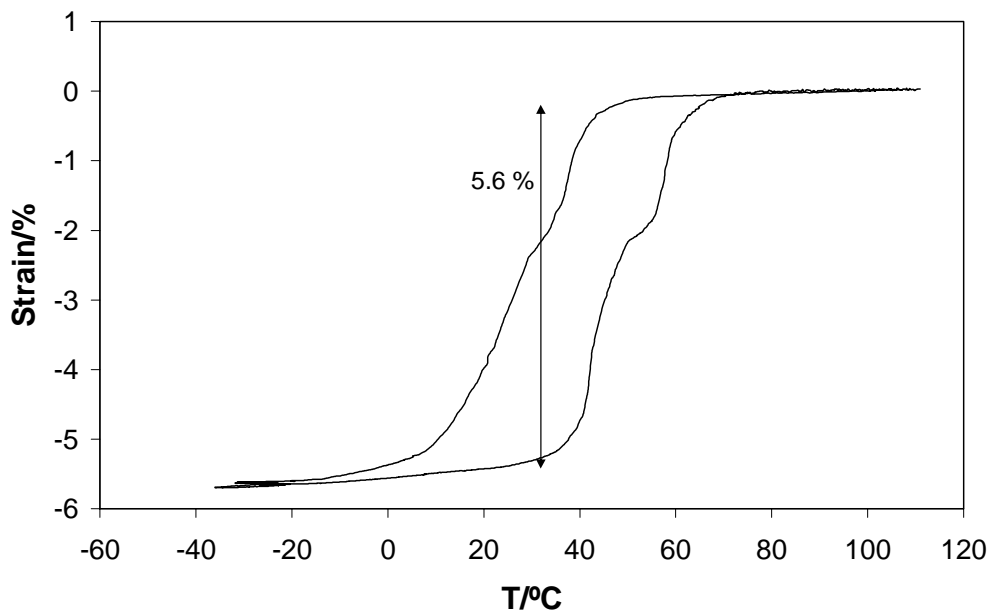


Fig. 6. 3 Deformació observada durant la transformació martensítica induïda tèrmicament, per a la mostra KF5-m2, mitjançant ciclatge termomecànic mesurat sota 0.5 MPa.

A continuació, després de sotmetre la mostra a cent cicles induïts tèrmicament – sense aplicació d'esforç– (refredant amb  $\text{N}_2$  líquid i escalfant a un forn a 150 °C, i

mesurant la llargària amb un pern micromètric), es va observar que la deformació de 5.6 % encara perdurava, la qual cosa confirma l'estabilitat de l'efecte doble memòria en el transcurs dels cicles tèrmics.

Les corbes esforç-deformació obtingudes a diferents temperatures, entre 295 i 453 K, per a la mostra KF5-m1 es mostren a la Fig. 6. 4. Per a aquest rang de temperatures s'observa també el comportament superelàstic, habitual a temperatures per sobre d'  $M_s$ , amb una total recuperació de la forma inicial. Tal i com es veia a la Fig. 6.2, també en aquest cas, a mesura que s'augmenta la temperatura, el pendent del 'plateau' associat a la transformació augmenta. A les temperatures més baixes la deformació que s'obté és d'aproximadament 5.1/5.2 %, mentre que a mesura que s'augmenta la temperatura d'assaig, la deformació associada a la transformació martensítica va disminuint progressivament.

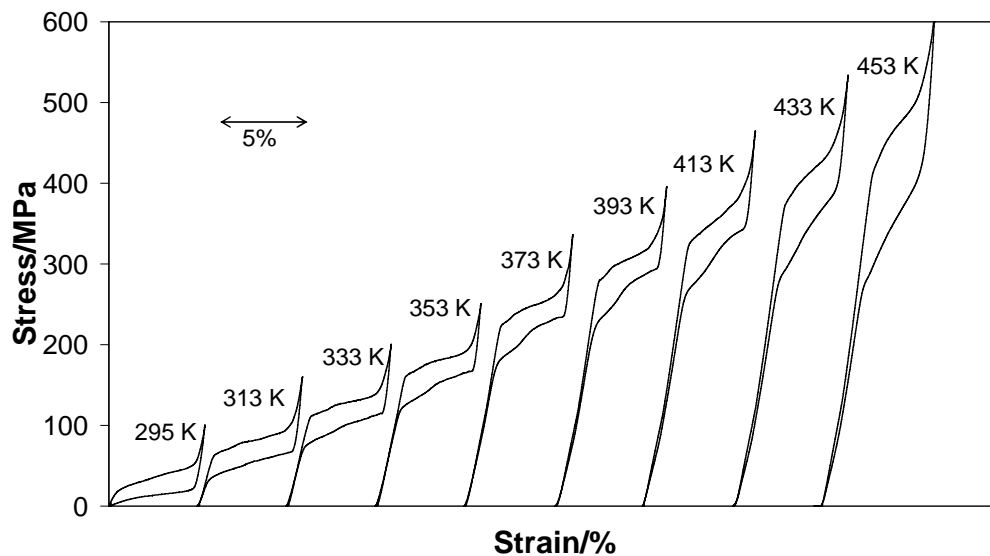


Fig. 6. 4 Corbes esforç-deformació, enregistrades a diferents valors de temperatura, obtingudes mitjançant compressió per a la mostra KF5-m1

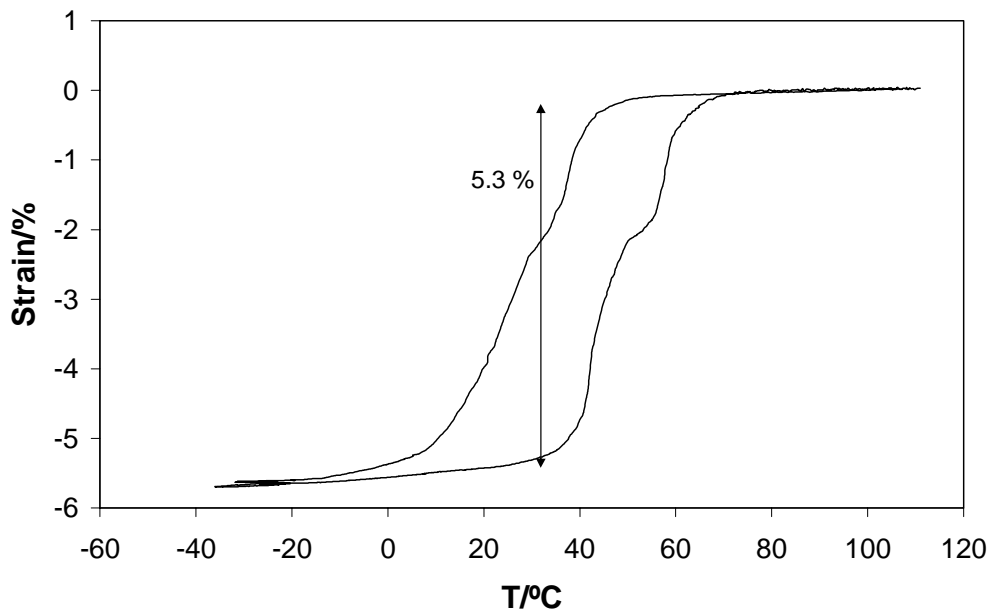


Fig. 6. 5 Corba deformació-temperatura, enregistrada a 0.5 MPa, obtinguda mitjançant ciclatge termomecànic per a la mostra KF5-m1.

Després de realitzar els cicles de compressió (corresponents a la Fig. 6. 4, també amb un total de 18 cicles mecànics) la mostra va quedar educada, de forma que en transformar tèrmicament a martensita, experimenta un escurçament. Tal i com s'ha mesurat mitjançant ciclatge termomecànic a 0.5 MPa (Fig. 6. 5), aquest escurçament de la mostra KF5-m1 és d'aproximadament el 5.3 %, valor que coincideix amb la deformació màxima obtinguda per compressió simple. Així doncs, aquesta mostra, una vegada entrenada també dona lloc a l'efecte doble memòria del 100 %.

Es interessant destacar l'efecte de l'entrenament en el comportament esforç-deformació. Com mostra la Fig. 6. 6, després del ciclatge mecànic la corba esforç-deformació canvia notablement. En la mostra entrenada, l'inici de la transformació induïda mecànicament té lloc a un esforç aproximadament 70 MPa més baix que en la mateixa mostra, quan aquesta encara no estava entrenada. El final de la transformació es manté en el mateix nivell d'esforç. En conseqüència l'enduriment durant la transformació augmenta considerablement a causa de l'entrenament.

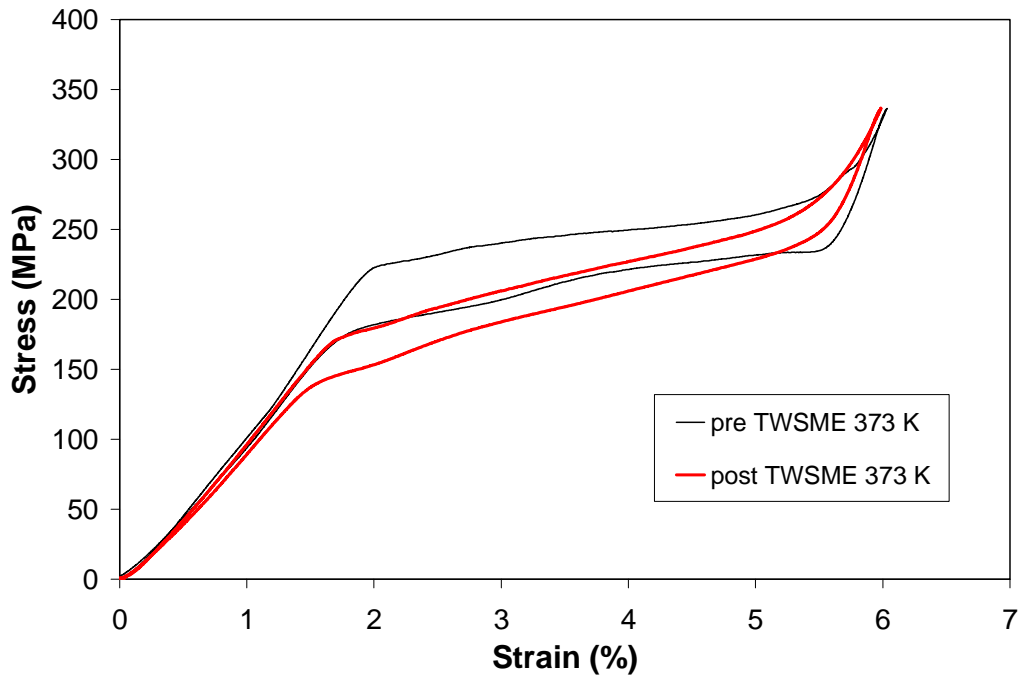


Fig. 6. 6 Efecte sobre del comportament esforç-deformació, de l'efecte doble memòria en l'aliatge KF5-m1 a una temperatura de 373 K.

A partir dels assaigs mecànics realitzats en una nova mostra, la KF5-m5, es va fer un seguiment del grau d'efecte doble memòria (grau d'entrenament) en funció dels cicles de compressió acumulats. Seguint la mateixa pauta que en les anteriors mostres es varen realitzar cicles entre 295 i 433 K, amb increments de 20 K. A 295 K de temperatura, per sota de  $A_s$ , durant la càrrega hi té lloc la reorientació de variants, i en descarregar queda una deformació romanent del 4.7 %. En el rang de temperatures entre 313 i 433 K s'observa un comportament superelàstic amb una total recuperació de la deformació induïda mecànicament.

La mostra KF5-m5, després d'uns setze cicles de compressió a temperatures creixents entre 295 i 413 K (amb increments de temperatura de 20 K i realitzant dos cicles a cada temperatura) presenta un cert grau d'efecte doble memòria amb una deformació d'un 1.7 %, és a dir un 40 % de la deformació màxima. Després de quatre cicles més fets a 433 K, la mostra sembla estar totalment entrenada, ja que mitjançant dilatometria, s'observa que quan la mostra transforma tèrmicament, dona lloc a una deformació del 4.7 % (veure Fig. 6. 7), que es correspon amb la deformació màxima obtinguda per compressió simple (en el cicle enregistrat a 313 K).

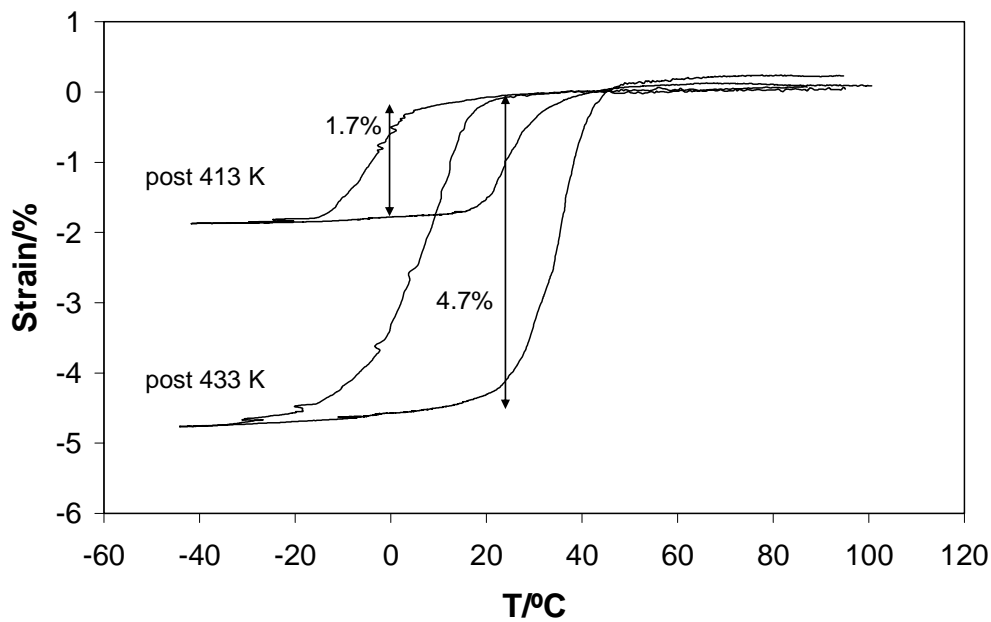


Fig. 6. 7 Corba deformació-temperatura, enregistrada a 0.5 MPa, obtinguda mitjançant ciclatge termomecànic per a la mostra KF5-m5.

Val la pena notar que en comparar els cicles mecànics de la mostra parcial o totalment entrenada, en ambdós casos la transformació comença a la mateixa temperatura. Però en el cas de la mostra parcialment entrenada en els primers 15 °C de refredament la mostra pràcticament no deforma, i és en els següent 15 °C de refredament on la mostra deforma fins a assolir un 1.7 %. Per contra, en la mostra entrenada, durant el refredament, una vegada assolida la temperatura  $M_s$ , la mostra comença a deformat, fins a assolir en aquest cas un 4.7 % de deformació.

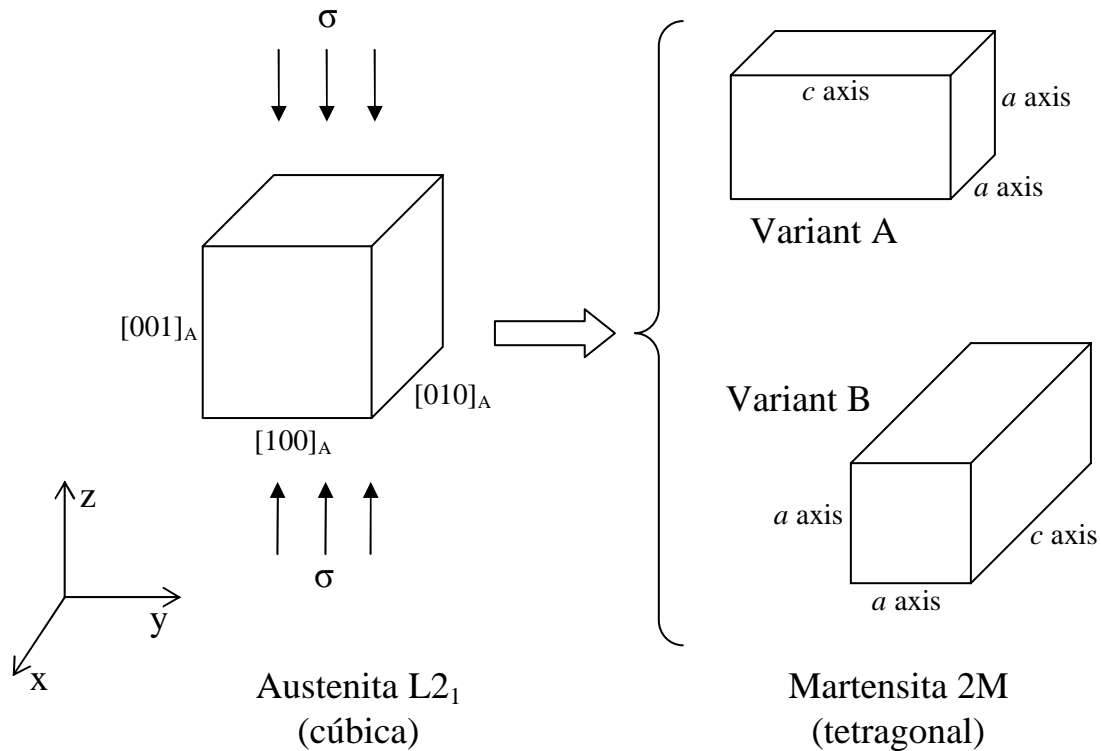


Fig. 6. 8. Representació esquemàtica de les variants de la martensita no modulada 2M que es poden formar sota esforç de compressió a partir de l'austenita en la transformació induïda per esforç.

Per determinar les deformacions de transformació teòriques, farem servir els paràmetres de xarxa publicats a la [ref 22] (*Sutou et al*) per un aliatge ternari de composició  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ . Per la fase austenita és  $a_0 = 0.288$  nm, mentre que per a la martensita no modulada (tetragonal  $c/a > 1$ ), els paràmetres de xarxa són  $a_m = 0.269$  nm i  $c_m = 0.327$  nm. Val a dir que dels diagrames de difracció d'electrons del nostre aliatge podem estimar uns paràmetres per a la martensita prou semblants ( $a_m = 0.27$  nm i  $c_m = 0.32$  nm). A partir dels valors amb 3 xifres decimals s'ha calculat la deformació teòrica associada a la transformació martensítica induïda per esforç en la direcció [001] tant en mode tensió,  $\epsilon_{\text{tensió}[001]}$ , com en mode compressió,  $\epsilon_{\text{compressió}[001]}$ .

$$\epsilon_{\text{tensió}[001]} = \frac{c_m - a_0}{a_0} = 13.5\%$$

i,

$$\epsilon_{\text{compressió}[001]} = \frac{a_m - a_0}{a_0} = 6.6\%$$



Com s'ha anat veient, totes les mostres ciclades mitjançant assaigs de compressió a diferents temperatures acaben entrenant-se fins a donar efecte doble memòria amb un 100 % de deformació respecte a la deformació dels assaigs de compressió, entenent que la deformació considerada és la de la direcció d'aplicació de l'esforç, la direcció  $z$ . Aquest fet obre la possibilitat de que es formi només la variant A, o només la variant B - sistemes monovariants- o bé una barreja de les dues -sistema bivariant- (Fig. 6. 8).

En mesurar la deformació en les direccions  $x$  i  $y$  -perpendiculars a la direcció de l'aplicació de l'esforç- de la mostra, s'observa que quan la mostra transforma tèrmicament la deformació espontània dona lloc a un petit eixamplament tant en la direcció  $x$  com en la  $y$  (Taula 6. 1). En la direcció  $z$ , la de l'aplicació de l'esforç, la mostra es deforma un -5.6 %, mentre que la deformació màxima teòrica és d'un -6.6 %. Per a que el sistema format fos monovariant hauria d'haver una deformació (contracció) del -6.6 % en la direcció  $y$  (o bé en la  $x$ ) i un allargament del 13.5 % en la direcció  $x$  (o bé en la  $y$ ). Però el que s'observa és un eixamplament de 2.4 % en la direcció  $y$  i un 2.2 % en la direcció  $x$ , que significa que es forma un sistema bivariant amb aproximadament la meitat de variants de tipus A i l'altra meitat de tipus B.

Direcció	Llargària en austenita/mm	Llargària en martensita/mm	Def. exp. %	Def. teòrica monovariant/%
Z	8.90	8.40	-5.6	-6.2
Y	3.75	3.84	+2.4	-6.6 (+13.5)
X	3.99	4.08	+2.2	+13.5 (-6.6)

Taula 6. 1. *Deformació espontània en les direccions  $x$ ,  $y$  i  $z$  de la mostra m1 en transformar tèrmicament.*

En les altres mostres estudiades s'observa el mateix comportament, és a dir, és forma un sistema bivariant amb aproximadament el mateix grau de deformació en la direcció  $x$  i en la direcció  $y$ . Com veurem en el capítol 7 (deformació induïda per camp magnètic assistida per tensió) en la mostra utilitzada, de la mateixa composició però amb forma d' "os de ca", s'aconsegueix formar una zona monovariant en comprimir la

mostra. Aquest fet es deu probablement a l'efecte dels caps de la mostra que en aplicar l'esforç extern de compressió generen unes tensions a la mostra que indueixen la formació d'una zona monovariant a la "canya" de la mostra.

### 6.3.3 Caracterització microestructural de les mostres després del ciclatge mecànic

L'estudi mitjançant microscòpia electrònica TEM s'ha realitzat a temperatura ambient, amb les mostres en fase martensítica. S'han estudiat les mostres KF5-m3 y KF5-m2, les quals presenten un efecte doble memòria parcial o total, respectivament. De les mostres originals utilitzades en els assaigs de compressió, s'han tallat llesques primes perpendiculars a l'eix de compressió, per les observacions TEM.

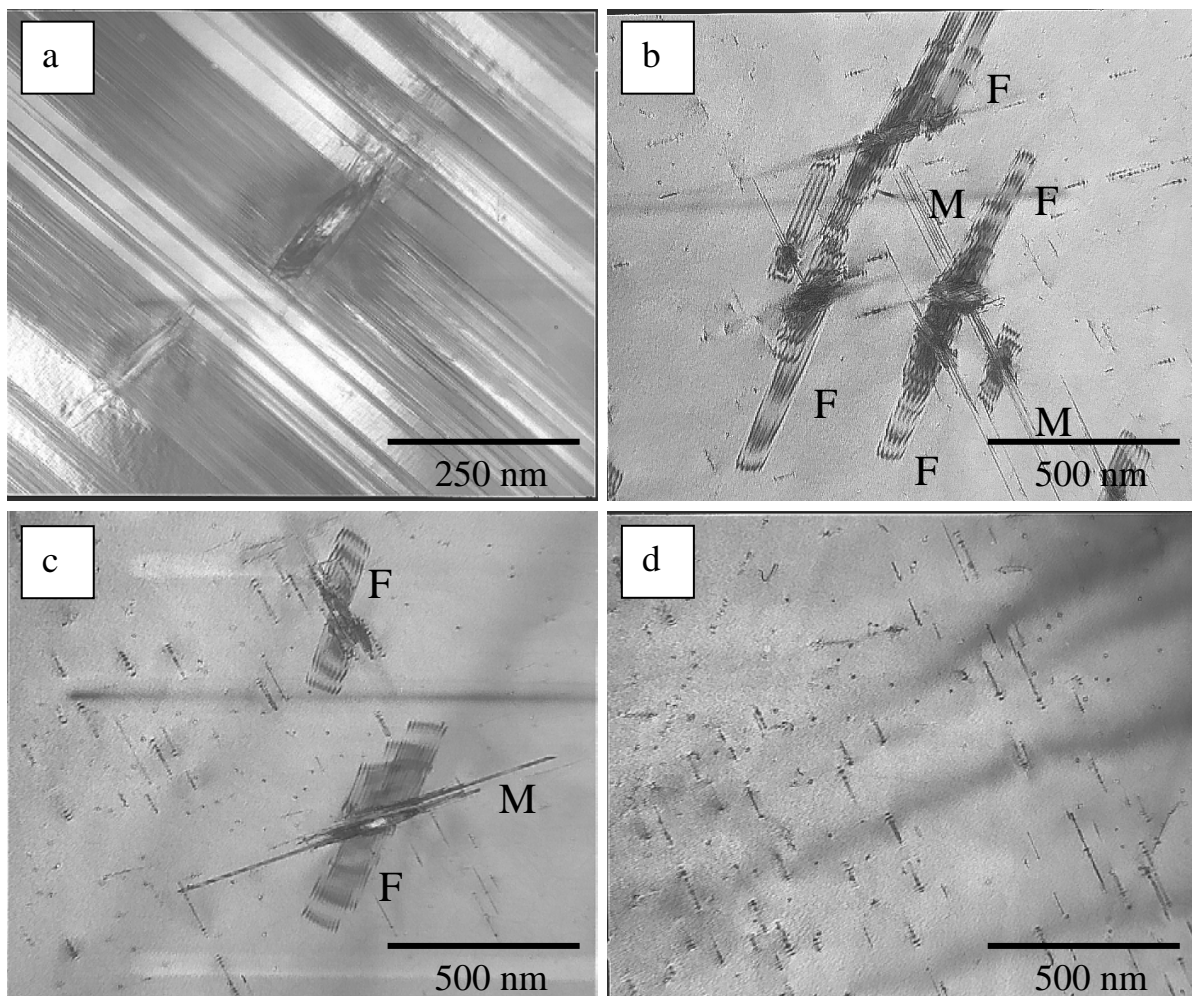


Fig. 6. 9 *Imatges de TEM de la mostra m3 entrenada parcialment a doble memòria.*

En ambdós casos, gairebé tota la zona prima observable de les mostres TEM conté un sola placa de martensita 2M. Una part d'aquesta placa observable està maclada internament, tal com es pot observar a les imatges *a* de les Fig. 6. 9 i Fig. 6. 10. A la resta de la zona observable, només apareix una de les macles (martensita desmaclada), donant lloc a grans àrees de martensita monovariant. Aquest fet no s'observa a les mostres abans del ciclatge mecànic, en les quals la martensita 2M tèrmica apareix sempre maclada internament. La formació de grans zones de martensita desmaclada a les mostres ciclades dona lloc a la deformació espontània en transformar tèrmicament a martensita (efecte doble memòria). En aquestes zones monovariants es poden observar curioses estructures de defectes formats al voltant de les inclusions existents a l'aliatge, les quals es mostren a les imatges *b* i *c* de la Fig. 6. 9 i la Fig. 6. 10. Aquests defectes consisteixen en conjunts de falles d'apilament, assenyalats amb una *F* a les imatges, i en fines agulles d'una segona variant de martensita (diferent a la monovariant general de la zona), marcades amb una *M* a les imatges. Les falles d'apilament acaben en una dislocació parcial i, en totes les inclusions presents, apareixen orientades sempre en una mateixa direcció. Pel que fa a les fines agulles d'una segona variant, en alguns casos, com el de la Fig. 6. 9 *b*, es tracta de la variant que constitueix la segona macla del maclatge intern de la martensita 2M. Emperò, en altres inclusions, com les mostrades en les Fig. 6. 9 *c* ò Fig. 6. 10 *b*, és una variant diferent, orientada en direcció gairebé perpendicular a l'anterior. Probablement, aquestes estructures de defectes formades durant el ciclatge mecànic afavoreixen la acomodació de les inclusions amb la monovariant principal de martensita, tot contribuint a que la monovariant pugui créixer en zones extenses de la mostra. A més d'aquests defectes, les mostres ciclades presenten una quantitat important de dislocacions (Fig. 6. 9 *d* i Fig. 6. 10 *c* i *d*). En general, la densitat de dislocacions formades sembla més elevada a la mostra KF5-m2, que ha estat sotmesa a un nombre major de cicles mecànics i presenta un 100% d'efecte doble memòria. La presència d'aquestes dislocacions també contribuiria a possibilitar el creixement de les extenses àrees de martensita desmaclada que donen lloc a l'efecte doble memòria.

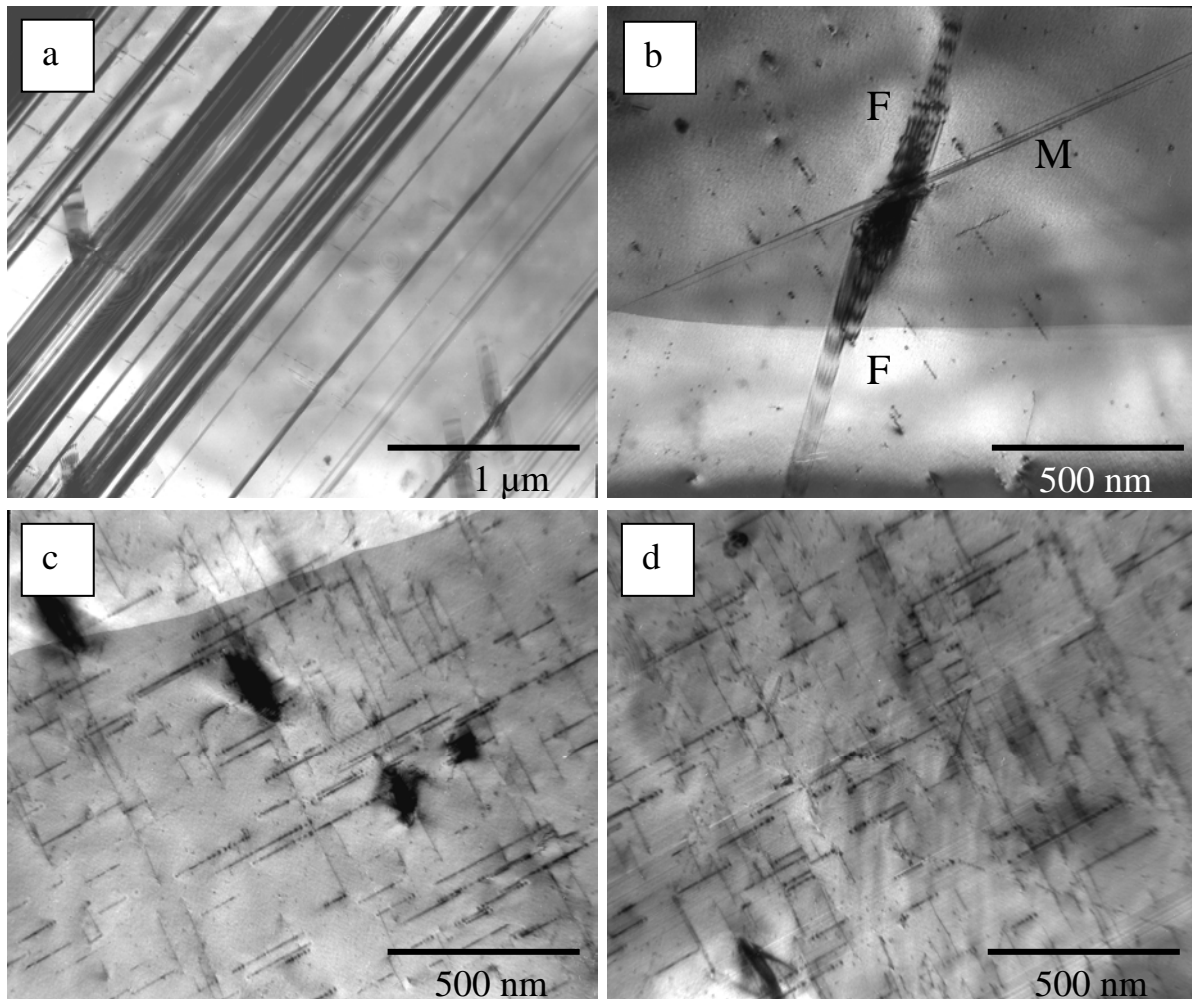


Fig. 6. 10 *Imatges de TEM de la mostra m2 entrenada totalment a doble memòria.*

Malgrat tot, les observacions realitzades no ens permeten entendre completament perquè en aquest monocristall de  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  es pot obtenir un 100% d'efecte doble memòria amb relativa facilitat (baix nombre de cicles mecànics). En els altres aliatges Ni-Fe-Ga estudiats en aquesta Tesi, tant al monocristall  $\text{Ni}_{51.5}\text{Fe}_{21.5}\text{Ga}_{27}$  com als policristalls, tenim els mateixos elements: amb el ciclatge mecànic es formen importants quantitats de dislocacions, amb densitats inclús més elevades que en els presents monocristalls  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  (sobre tot en les mostres policristal·lines estudiades als Capítols 3 i 4) i també hi estan presents les inclusions d'òxid, al voltant de les quals es generen defectes per ciclatge. Emperò, els graus màxims d'efecte doble memòria assolits en aquells casos queden enfora del 100%. Amb les observacions TEM realitzades no hem pogut detectar cap fet clarament diferenciador a les mostres  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  que expliqui l'existència de l'efecte doble memòria complet. La heterogeneïtat de les

distribucions de defectes generats amb el ciclat, juntament amb el caràcter fortament local de les observacions TEM (cal recordar que l'àrea de mostra observable per TEM és ínfima respecte a la mida total de les mostres de compressió) no ajuden. Potser, tot i haver estudiat varies mostres TEM de cada probeta usada als assaigs mecànics, els canvis microestructurals generats durant el ciclatge responsables del gran efecte doble memòria d'aquestes mostres queden fora de les zones primes de mostra observables al TEM. Per entendre completament aquest problema, és necessari, doncs, un estudi específic més profund del que hem pogut realitzar en el present treball.

#### 6.3.4 Dependència de l'esforç crític i de la deformació amb la temperatura

En totes les mostres estudiades s'ha observat una dependència lineal de l'esforç crític amb la temperatura, tal i com mostra la Fig. 6. 11. Els valors experimentals de les constants de Clausius-Clapeyron són de 2.5 i 2.3 MPa/K per a les mostres m1 i m2, respectivament. Aquests valors coincideixen amb els obtinguts en monocristalls Ni-Fe-Ga també amb orientació [100] [ref 19][ref 20][ref 21][ref 22].

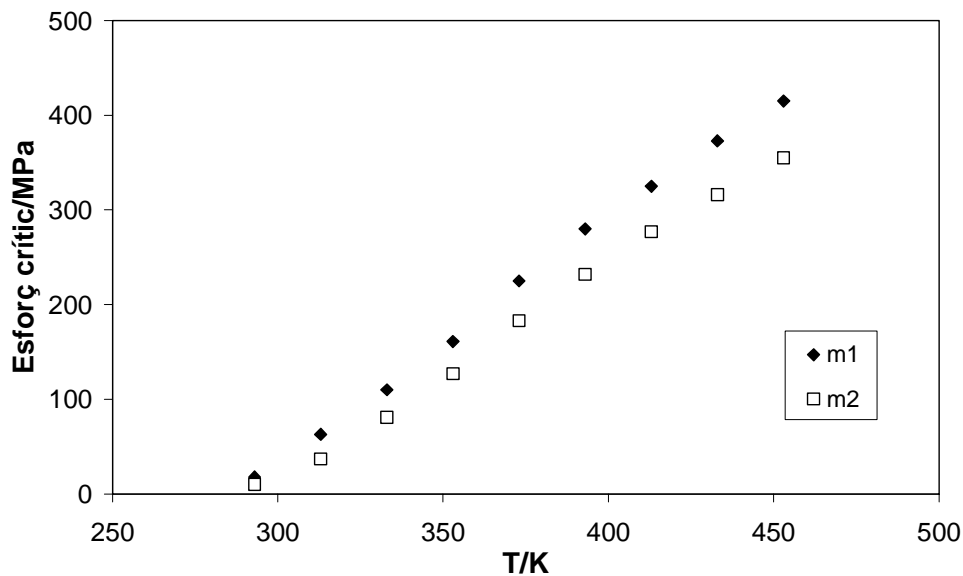


Fig. 6. 11 Dependència de l'esforç crític de la transformació martensítica amb la temperatura en les mostres m1 i m2.

D'altra banda, en aquest aliatge existeix també una dependència de la deformació associada a la transformació amb la temperatura (Fig. 6. 12). Aquesta dependència, si la

considerem aproximadament lineal, correspon a un pendent de 0.013 %/K. Com es veu en el capítol 5, la dependència de la deformació associada a la transformació amb la temperatura per a l'aliatge ternari  $\text{Ni}_{51.5}\text{Fe}_{21.5}\text{Ga}_{27}$  és de 0.025 %/K, és a dir, el doble que en l'aliatge quaternari  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ . Això sembla indicar que la variació de la tetragonalitat de la fase martensítica amb la temperatura (que és el causant de la variació de la deformació de transformació amb la temperatura) en l'aliatge ternari és molt superior –el doble– que en l'aliatge quaternari amb addició de Co. Si es parteix de la consideració que la deformació experimental sota compressió a una temperatura just per sobre d' $M_s$  és la mateixa per al sistema Ni-Fe-Ga i per al Ni-Fe-Ga-Co (d'aproximadament un 5.6%, segons els resultats experimentals) en induir la transformació per esforç a temperatures elevades s'aconseguiran deformacions més elevades mitjançant l'addició de Co, ja que el grau de deformació decau menys amb la temperatura que en l'aliatge ternari Ni-Fe-Ga o també Ni-Mn-Ga [ref 23] (els aliatges Ni-Fe-Ga i Ni-Mn-Ga, tenen la mateixa dependència de la deformació associada a la transformació amb la temperatura, com ja s'ha dit, de 0.025 %/K).

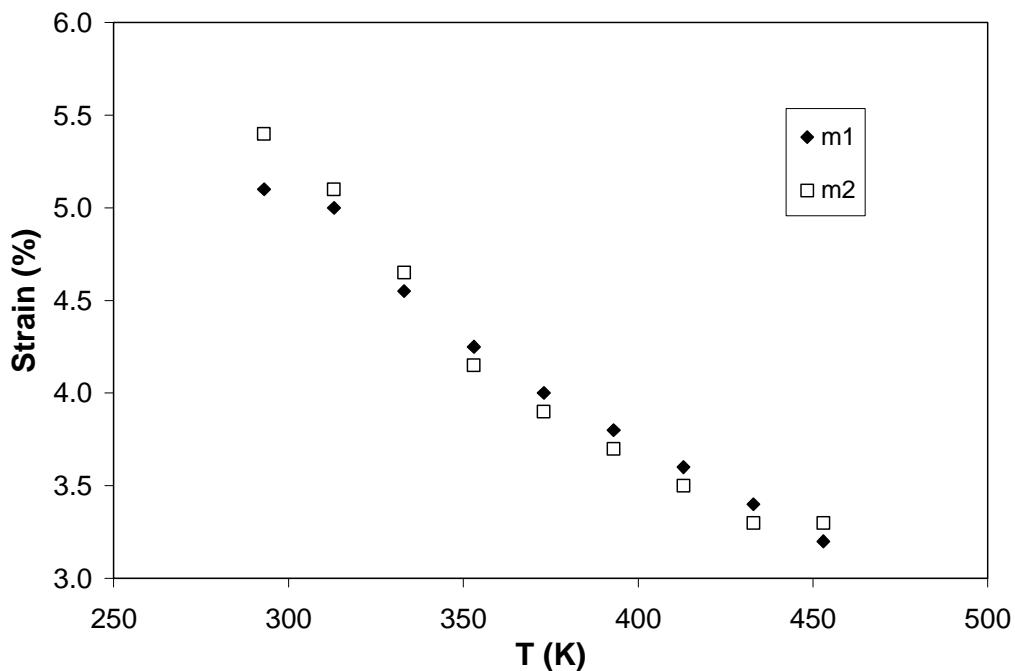


Fig. 6. 12. Dependència de la deformació de transformació amb la temperatura en les mostres m1 i m2.

### 6.3.5 Entrenament mitjançant ciclatge termomecànic

El ciclatge termomecànic és un dels nombrosos mètodes d'entrenament per a induir l'efecte doble memòria. Per a fer un estudi de l'evolució del grau d'efecte doble memòria amb els cicles termomecànics s'han realitzat dues sèries de cicles entre 1 i 88 MPa –en ordre creixent d'esforç-, i després s'han realitzat cicles sota 61 MPa fins que la deformació en doble memòria s'ha estabilitzat en un cert valor. Tots aquests cicles termomecànics s'han realitzat sota esforç de compressió.

La Fig. 6. 13 mostra la primera sèrie de cicles termomecànics realitzats en la mostra KF5-s1. En el primer cicle realitzat, sota una esforç de compressió d'1 MPa, quan la mostra transforma a martensita és forma un sistema autoacomodat de variants, de manera que la deformació associada a la transformació és pràcticament inapreciable. En els cicles següents, entre 7 i 18 MPa, l'augment de la deformació és molt reduït, i sota 18 MPa la deformació és tan sols del 0.9 %. En augmentar l'esforç estàtic fins a 33 MPa, es forma un sistema de variants proper al monovariant, que dóna lloc a una deformació del 4.7 %. En el següent cicle, sota 61 MPa de càrrega, la deformació augmenta fins al 5.0 %, encara que queda una deformació romanent en escalfar (el cicle no tanca completament). Aquesta deformació romanent és deguda, molt probablement, a la presència de martensita retinguda que no ha retransformat a una temperatura de 410 K i lliure de càrrega. Tanmateix, analitzant la mostra mitjançant calorimetria –DSC- i observacions per microscòpia òptica durant un escalfament *in-situ*, no hi ha resultats evidents que demostrin la presència de martensita retinguda. Tot això fa que en el proper cicle, sota 88 MPa de càrrega, la deformació de transformació disminueixi fins al 4.7 %.

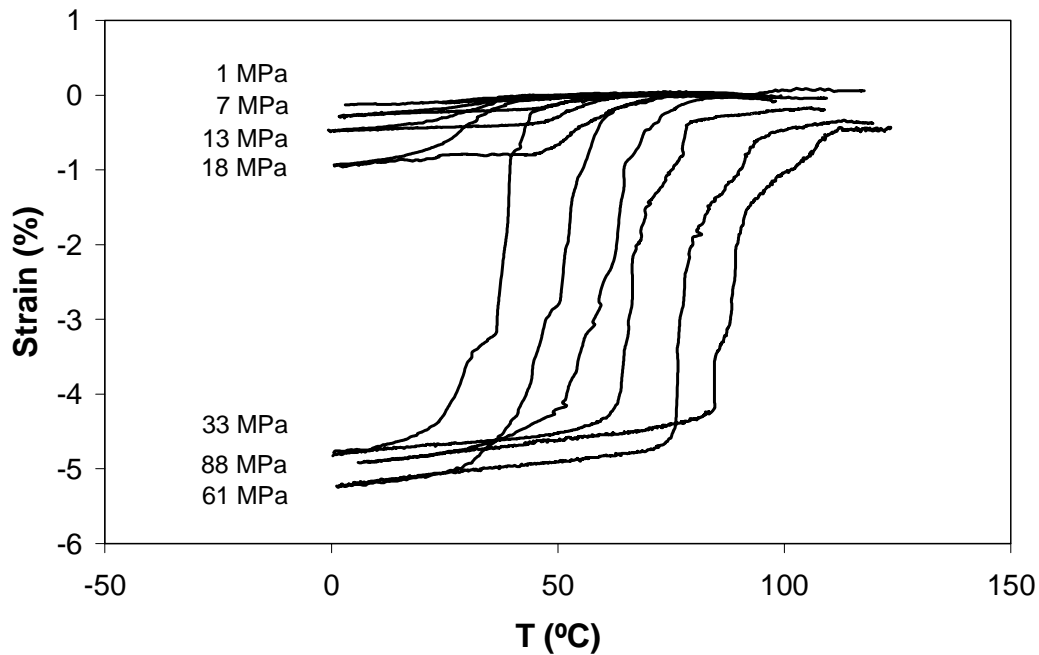


Fig. 6. 13 *Primera sèrie de cicles deformació-temperatura sota càrregues d'entre 1 i 88 MPa, en la mostra KF5-s1.*

En la segona sèrie de cicles (Fig. 6. 14), amb la mostra parcialment educada, les deformacions sota càrregues baixes són considerablement més elevades que en la primera sèrie de cicles. Sota un esforç d'1 MPa, la mostra deforma un 0.7 %. Mentre que sota una càrrega de 18 MPa, la deformació és del 3.7 %, un valor molt superior al 0.9 % de la primera sèrie. En els cicles entre 33 i 88 MPa, les deformacions obtingudes són idèntiques a les de la primera sèrie.

La Fig. 6. 15 mostra l'evolució del grau de deformació sota un esforç d'1 MPa amb el nombre de cicles, que en definitiva és l'evolució del grau d'efecte doble memòria amb els cicles. En el cicle inicial, es forma un sistema de variants autoacomodat que dona lloc a deformació zero. Després de la primera sèrie de cicles (Fig. 6. 13) -6 cicles sota càrrega- la deformació és del 0.7 %, mentre que després de la segona sèrie de cicles (Fig. 6. 14) -12 cicles acumulats sota càrrega- la deformació espontània és d'un 2.0 %. A continuació, després de quatre cicles més sota 61 MPa -16 cicles acumulats sota càrrega- s'assoleix la deformació màxima en doble memòria, amb un 2.5 %. Amb quatre cicles més també sota 61 MPa -20 cicles acumulats sota càrrega- la deformació de transformació es manté en un 2.5 %. Per tant el grau d'efecte doble memòria assolit mitjançant ciclatge termomecànic s'estabilitza en un 50 % de la deformació



d'entrenament. Cal afegir que els cicles termomecànics a baix esforç en els que no s'assoleix la deformació màxima –del 5 %- en les dues primeres sèries de cicles corresponents a les figures (Fig. 6. 13 i Fig. 6. 14) probablement contribueixen a generar dislocacions que afavoreixen la formació de variants del sistema autoacomodat inicial, i per tant dificulten la formació d'un sistema monovariant/bivariant a compressió que dóna lloc a l'efecte doble memòria. Finalment els resultats obtinguts indiquen que l'entrenament mitjançant cicles superelàstics de compressió és un mètode més eficaç que el ciclatge termomecànic per a educar aquest aliatge a doble memòria.

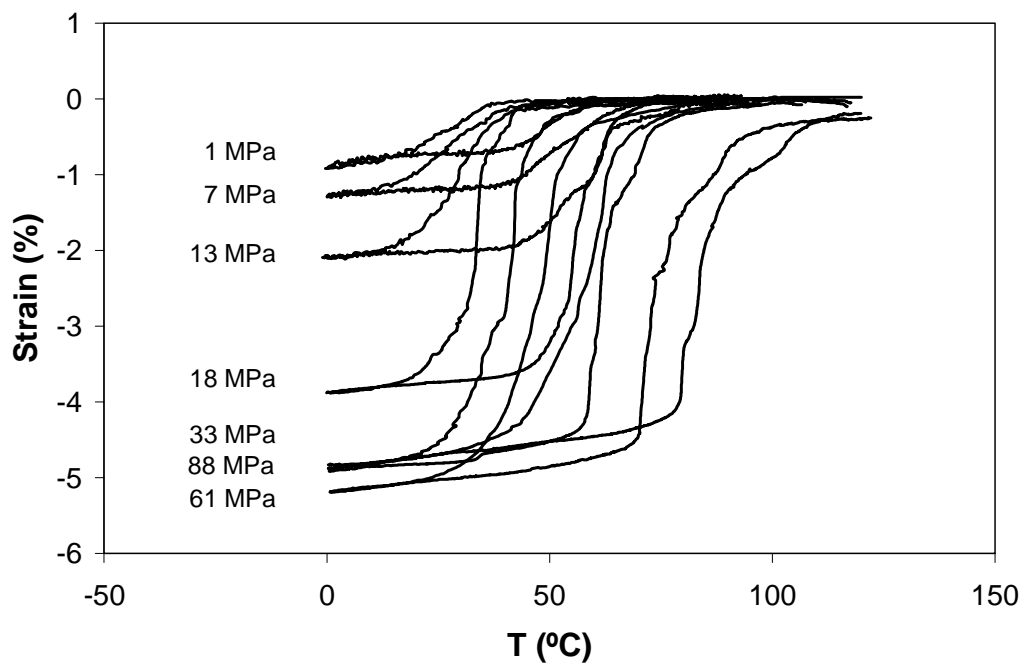


Fig. 6. 14 Segona sèrie de cicles deformació-temperatura sota càrregues entre 1 i 88 MPa, en la mostra KF5-s1.

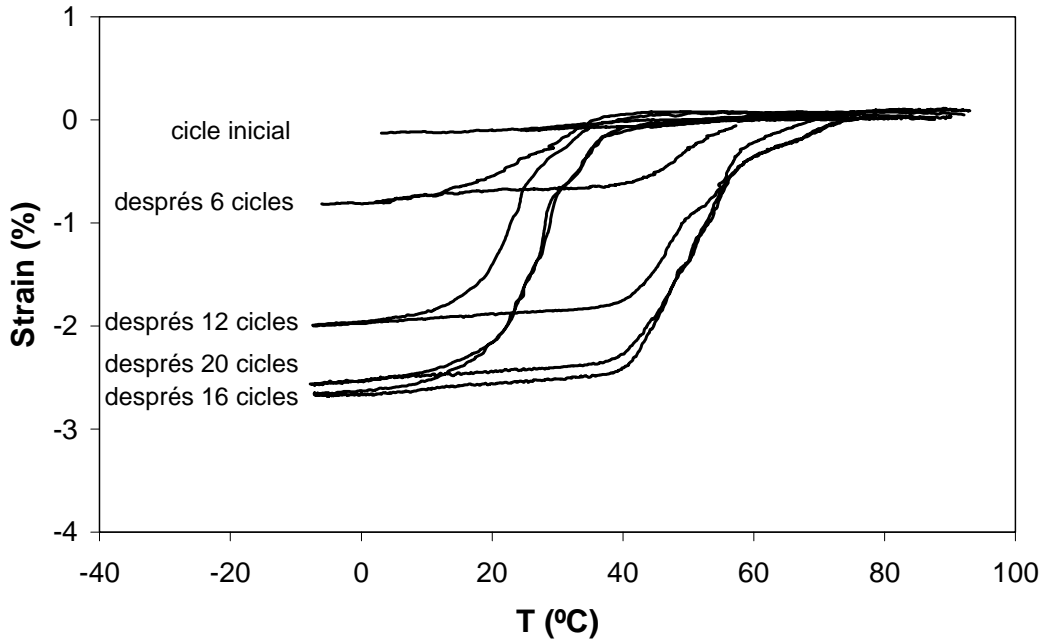


Fig. 6. 15. Evolució de la deformació en doble memòria amb el nombre cicles termomecànics acumulats sota càrrega, en la mostra KF5-s1. Les corbes deformació-temperatura s'han mesurat sota un esforç de compressió d' 1 MPa.

Els cicles termomecànics sota compressió de les Fig. 6. 13 i Fig. 6. 14 presenten una dependència de la temperatura d'inici de la transformació amb l'esforç aplicat (Fig. 6. 16). Aquesta dependència és de 2.1 i 2.3 MPa/K per a la primera i segona sèrie de cicles, respectivament. Així doncs, la dependència de l'esforç amb la temperatura és equivalent en ciclatge termomecànic i en els cicles mecànics de compressió (2.3-2.5 MPa/K). Val la pena notar que sota esforços baixos, les temperatures d'inici de la transformació són menors en la primera sèrie. En la primera sèrie de cicles, en la que la mostra encara no està entrenada, en induir la transformació existeix una competició entre les variants autoacomodades i les noves variants generades per la combinació d'esforç i refredament. Aquesta competició causa que el sobrefredament necessari per a iniciar la transformació martensítica sigui major en comparació amb una mostra entrenada. S'observa doncs, l'analogia amb la transformació induïda per esforç (cicles compressió simple) en que l'esforç crític per iniciar la transformació –a temperatura constant- és menor en la mostra que acumula cicles previs, però l'esforç per assolir la deformació final és el mateix en una mostra entrenada i en una no entrenada (veure Fig. 6. 6).

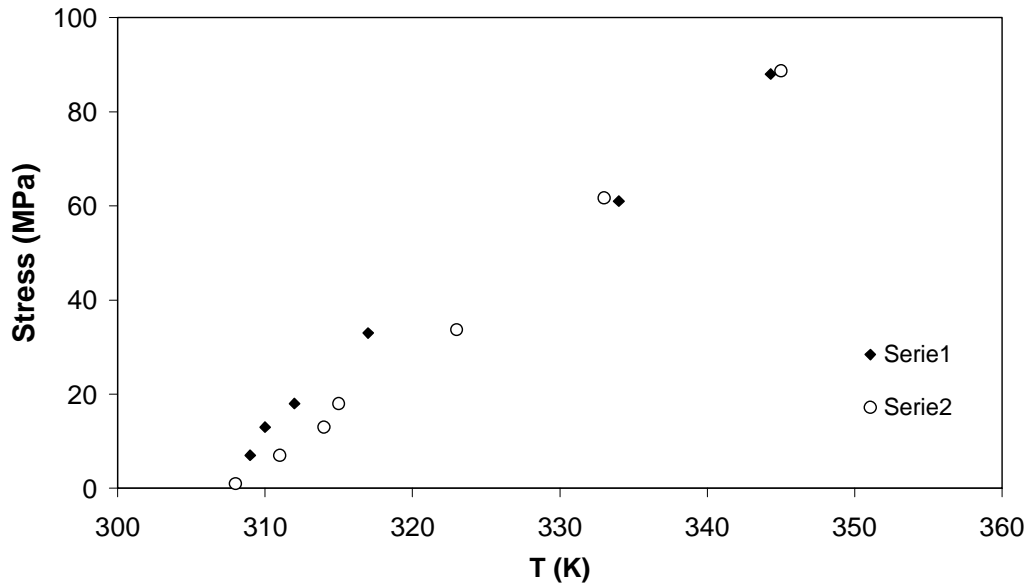


Fig. 6. 16 Dependència de l'esforç amb la temperatura de les dues sèries de cicles termomecànics sota compressió de la mostra KF5-s1.

La Fig. 6. 17 mostra de manera gràfica l'evolució de la deformació de transformació amb l'esforç de les dues sèries de cicles. Com s'havia comentat anteriorment, les deformacions sota càrregues elevades –majors de 33 MPa- són idèntiques en ambdues sèries. A 61 MPa s'assoleix la deformació màxima, d'un 5 %. Les diferències s'observen a esforços baixos. En la primera sèrie de cicles es tendeix a formar el sistema autoacomodat inicial, amb la qual cosa les deformacions associades a la transformació són petites. En la segona sèrie, la mostra conté grups de dislocacions –introduïdes durant la primera sèrie de cicles- que afavoreixen la formació de variants de compressió, de manera que es generen deformacions considerablement més elevades.

Com ja s'ha comentat abans, també en la dependència de la deformació amb l'esforç, s'observa l'analogia amb les mostres ciclades a compressió a diferents temperatures. En el ciclatge termomecànic (Fig. 6. 17), a esforços baixos, s'observa que a un esforç donat de, per exemple, 18 MPa, en la primera sèrie de cicles s'assoleix una deformació d'un 1 %, mentre que la segona sèrie, amb la mostra ja entrenada s'obté una deformació al voltant d'un 4 %. Anàlogament, en la Fig. 6. 6, a un esforç donat de, per exemple, 250 MPa, la mostra no entrenada deforma (deformació associada a la transformació) un 2 %, mentre que la mostra entrenada ho fa en un 4%.

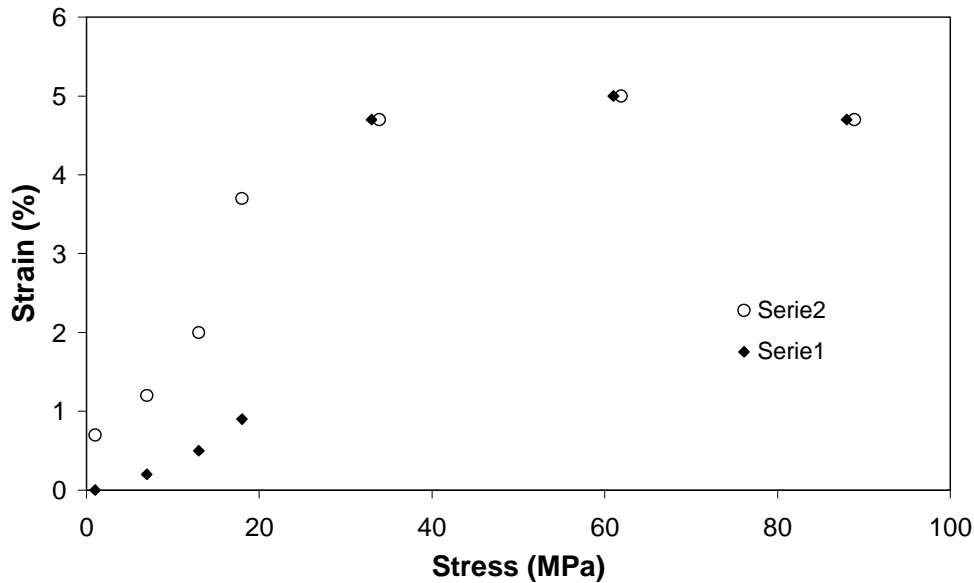


Fig. 6. 17 Dependència de la deformació amb l'esforç de les dues sèries de cicles termomecànics sota compressió de la mostra kf5-s1.

### 6.3.6 Avaluació de l'efecte doble memòria

Com s'ha vist anteriorment, mitjançant cicles superelàstics de compressió a diferents temperatures s'indueix un 100% d'efecte doble memòria. L'efecte doble memòria es pot explicar en termes de tensions internes generades pels defectes introduïts durant el ciclatge [ref 24][ref 25], de manera que realitzant un assaig de reorientació sota esforç de tensió de la mostra entrenada a una temperatura inferior a  $A_s$ , es pot determinar l'estabilitat de l'efecte doble memòria per a cada valor de deformació, és a dir, la magnitud de les tensions internes generades durant l'entrenament que donen lloc a l'efecte doble memòria. En aquest apartat s'estudiarà únicament el comportament de mostres entrenades a doble memòria mitjançant cicles de compressió a diferents temperatures (100 % de deformació en doble memòria), i no el de mostres entrenades mitjançant ciclatge termomecànic (50 % de deformació en doble memòria).

La Fig. 6. 18 permet comparar les corbes esforç-deformació del procés de reorientació en martensita, sota esforç de tensió, d'una mostra entrenada a doble memòria amb una mostra, que no presenta efecte doble memòria, sotmesa prèviament a cicles alterns de compressió i de tensió (mostra utilitzada en el capítol 7: reorientació de

variants per camp magnètic). En ambdós casos, en l'assaig de reorientació es parteix d'una mostra prèviament comprimida.

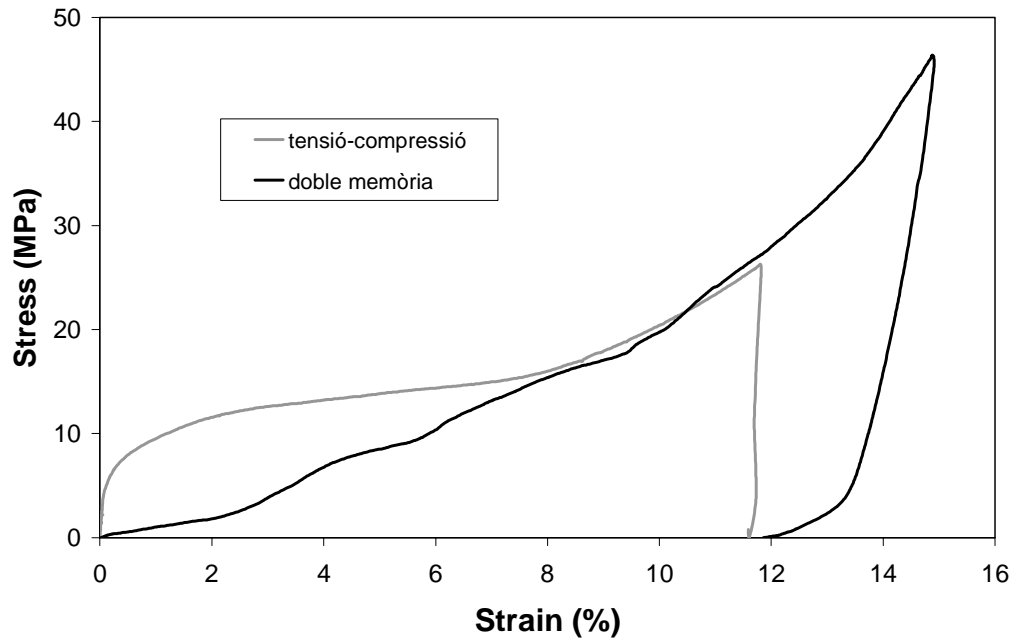


Fig. 6. 18 *Esforç de reorientació de variants en fase martensítica, sota condicions de tensió, de mostres KF5 entrenades mitjançant dos mètodes diferents. El mètode indicat com a tensió-compressió, és l'utilitzat en el capítol 7 com a preparació prèvia de la mostra a la reorientació per camp magnètic.*

La corba esforç-deformació de la mostra entrenada a doble memòria no presenta un 'plateau' a un esforç aproximadament constant, si no que és molt irregular. Inicialment, la corba presenta un tram en el que aplicant una tensió de només 2 MPa la mostra es reorienta un 2 %, la qual cosa indica la baixa estabilitat de la forma totalment reorientada, en aquest tram inicial. Entre un 2 i un 4 %, la tensió necessària per a reorientar augmenta fins a uns 7 MPa, mentre que per a deformar un 5.6 %, és a dir, per a neutralitzar la deformació espontània en doble memòria, la tensió necessària per a reorientar augmenta lleugerament fins a 9.5 MPa. Així doncs, aquesta corba de reorientació indica que les tensions internes que condueixen a l'efecte doble memòria són importants, i per tant durant la transformació directa aquesta mostra podrà realitzar una quantitat de treball considerable. Per contra, en el tram inicial de la reorientació a deformacions entre un 0 i un 2 % les tensions internes són moltes baixes. D'altra banda

durant la descàrrega, a esforços baixos, s'observa que la mostra té una certa tendència a recuperar la forma inicial -un cert grau d'efecte goma-, fet que indica que les tensions internes que causen l'efecte doble memòria romanen –com a mínim parcialment- després del procés de reorientació.

Es interessant notar que l'esforç de reorientació inicial de la mostra entrenada a doble memòria és molt més baix que en la mostra entrenada mitjançant cicles de compressió i tensió de forma alterna (tractament aplicat a la mostra utilitzada en el capítol 7, de reorientació per camp magnètic) (Fig. 6. 18). De la mateixa manera que, mitjançant l'entrenament per cicles de compressió-tensió, l'esforç crític de reorientació és d'uns 12 MPa, la mostra amb efecte doble memòria presenta un tram d'un 2 % de deformació que s'inicia a esforç pràcticament zero. Per tant, un aliatge  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  educat de forma que presenti efecte doble memòria, seria susceptible de ser parcialment deformat per l'acció d'un camp magnètic sense necessitat d'assistir amb un esforç mecànic extern. Com es veurà en el capítol 7, aplicant un camp magnètic de 1.5 T es genera un *magneto-stress* d'aproximadament 1 MPa . Aquest fet és especialment interessant a causa de que, en general, la martensita no modulada  $L1_0$  que es forma en l'esmentat aliatge es caracteritza per tenir un elevat esforç de reorientació (15-20 MPa) en comparació amb les martensites modulades 10M i 14M (1-3MPa) [ref 26]. Això significa que educant una martensita no modulada a doble memòria es podria aconseguir que l'esforç de reorientació, d'un petit tram inicial de deformació, baixés fins als nivells d'esforç de reorientació habituals de les martensites modulades.

La Fig. 6. 19 mostra alguns dels cicles termomecànics realitzats sota esforç de tensió en la mostra KF5-m1 entrenada a doble memòria per compressió (veure Fig. 6. 4 i Fig. 6. 5), és a dir, sota un esforç en sentit oposat al de la deformació espontània. Els cicles s'han realitzat en ordre creixent d'esforç. En aplicar una tensió antagònica, la generació de les variants de compressió entrenades és més difícil i requereix una major energia lliure química (Fig. 6. 8). Com a conseqüència, les temperatures de nucleació d'aquestes variants disminueixen, de manera que la temperatura d'inici de la transformació disminueix a mesura que augmenta la tensió antagònica externa. La major disminució de la temperatura d'inici de la transformació succeeix quan la mostra passa de comprimir-se a allargar-se (cicles a 19 i a 26 MPa), és a dir, quan es passen a formar més variants d'elongació que de compressió.

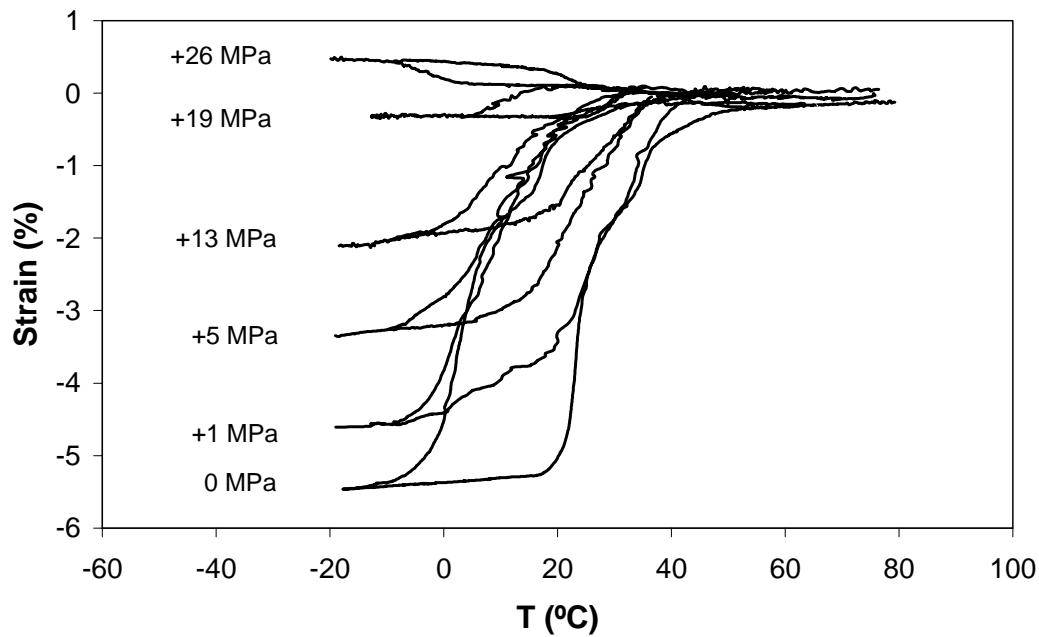


Fig. 6. 19 Algunes de les corbes deformació-temperatura, enregistrades a diferents nivells d'esforç opositor, obtingudes mitjançant ciclatge termomecànic per a la mostra KF5-m1.

En la Taula 6. 2 es resumeixen els valors de deformació sota esforç antagònic en ciclatge termomecànic, i de la deformació recuperada respecte de la deformació en doble memòria per l'acció de l'esforç antagònic respecte de la deformació en doble memòria, que es calcula com la diferència entre la deformació associada al cicle termomecànic amb esforç antagònic i la deformació en doble memòria (valor constant de -5.6 %). Finalment, s'indica el treball realitzat per la mostra en la transformació directa d'austenita a martensita contra l'esforç extern opositor. El treball s'ha calculat a partir dels valors de esforç i deformació, d'acord amb l'equació 6.1 ( $W = \sigma \cdot \epsilon \cdot \cos \theta$ ).

<b>Esforç opositor (MPa)</b>	<b>Deformació ciclatge termomecànic (%)</b>	<b>Deformació recuperada respecte de TWSMS (%)</b>	<b>Treball (J/mm<sup>3</sup>)</b>
0	-5.6	0	0
0.8	-4.6	1.0	0.037
1.6	-3.6	2.0	0.058
3.2	-3.1	2.5	0.099
4.8	-2.9	2.7	0.139
6.4	-2.8	2.8	0.179
8.0	-2.4	3.2	0.190
9.6	-2.1	3.5	0.202
11.2	-1.9	3.7	0.213
12.8	-1.8	3.8	0.230
14.4	-1.6	4.0	0.230
16.0	-1.2	4.4	0.192
19.2	-0.4	5.2	0.077
22.4	0	5.6	0
25.6	0.3	5.9	-0.077

Taula 6. 2. *Valors de deformació mesurats en els cicles termomecànics en funció de l'esforç antagònic –sota tensió-, valors de deformació recuperada per l'esforç antagònic respecte de la deformació en doble memòria, i valors del treball realitzat per la mostra en la transformació directa per a cadascun dels cicles termomecànics realitzats. El treball s'ha calculat d'acord amb l'equació 6.1.*

S'observa com a mesura que s'augmenta la càrrega, la deformació associada a la transformació disminueix fins que a un esforç de 22 MPa la deformació esdevé zero. Aquest comportament es pot explicar en termes de competició entre variants educades durant l'entrenament (variants amb l'eix *c* orientat en les direccions *x* o *y*, que donen lloc a deformacions de compressió) i noves variants generades per la combinació de l'esforç de tensió amb el refredament (variants amb l'eix *c* orientat en la direcció *z*, que donen lloc a deformacions d'elongació). En aplicar un esforç extern antagònic a la deformació espontània, les variants educades de compressió menys estables són substituïdes per noves variants d'elongació. Com es pot interpretar a partir dels cicles termomecànics,



aplicant esforços antagònics petits hi ha una reducció de la deformació important. Per exemple, sota una tensió de 4.9 MPa, la deformació disminueix un 40% respecte de la deformació inicial (de -5.6 % es redueix a -2.9 %). En canvi a tensions més elevades, un increment d'esforç d'uns 3 MPa (cicles amb esforç de 8.0 MPa i 11.2 MPa) genera una disminució de la deformació que és molt menor, d'un 0.5 % (de -2.4 % a -1.9 %). Aquest resulta totalment concordant amb la corba esforç-deformació del procés de reorientació vista anteriorment. En la Fig. 6. 20 s'ha superposat en un mateix gràfic la corba de reorientació amb els punts deformació-esforç obtinguts en ciclatge termomecànic amb esforç antagònic. Els valors de deformació del ciclatge termomecànic considerats en aquest gràfic són els valors de la deformació recuperada respecte de la deformació en doble memòria per l'acció de l'esforç antagònic respecte de la deformació en doble memòria.

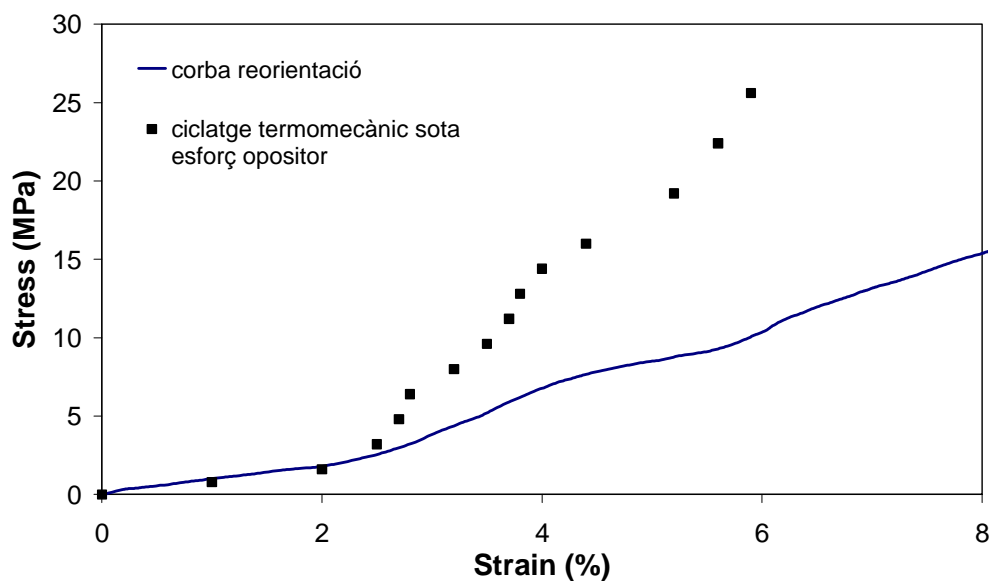


Fig. 6. 20 Corba esforç-deformació corresponent al procés de reorientació en tensió de la mostra m1 amb efecte doble memòria. Els punts corresponen a les deformacions en els cicles termomecànics sota esforç antagònic a partir dels cicles de la figura anterior, també de la mostra m1.

Com es pot observar, els punts corresponents a la deformació obtinguda per ciclatge termomecànic sota tensions antagòniques baixes - menors d'uns 4 MPa- queden superposats a la corba de reorientació. A esforços majors, els punts deformació-esforç es

desvien cap a valors de deformació més elevats. Durant el ciclatge es van creant nous defectes que modifiquen les tensions internes de la mostra, amb la qual cosa la corba de reorientació inicial deixa de ser representativa dels cicles termomecànics realitzats a esforços elevats (en realitzar els cicles sota esforços elevats la mostra ja acumula un nombre considerable de cicles). Possiblement, aquesta alteració de les tensions internes per efecte del ciclatge sigui la causa de la desviació cap a esforços més elevats dels punts de deformació-esforç respecte de la corba esforç-deformació del procés de reorientació.

La Fig. 6. 21 permet determinar que existeix una correlació entre la corba de reorientació i la deformació induïda tèrmicament sota càrrega, també a esforços més elevats, en el cas de que no es modifiqui excessivament la distribució de defectes que genera l'efecte doble memòria. En primer lloc, cal indicar que la corba de reorientació té un aspecte força diferent al de la Fig. 6. 18, a causa de aquesta mostra, una vegada entrenada a doble memòria, es va betatitzar a una temperatura excessivament elevada (470 K 1 min.) amb la qual cosa es varen modificar les tensions internes del material que generen l'efecte doble memòria, i en conseqüència s'ha reduït la deformació en doble memòria de 4.7 % (Fig. 6. 7) a 4.0 %. En qualsevol cas la mostra continua essent vàlida per a l'objectiu d'aquest estudi concret.

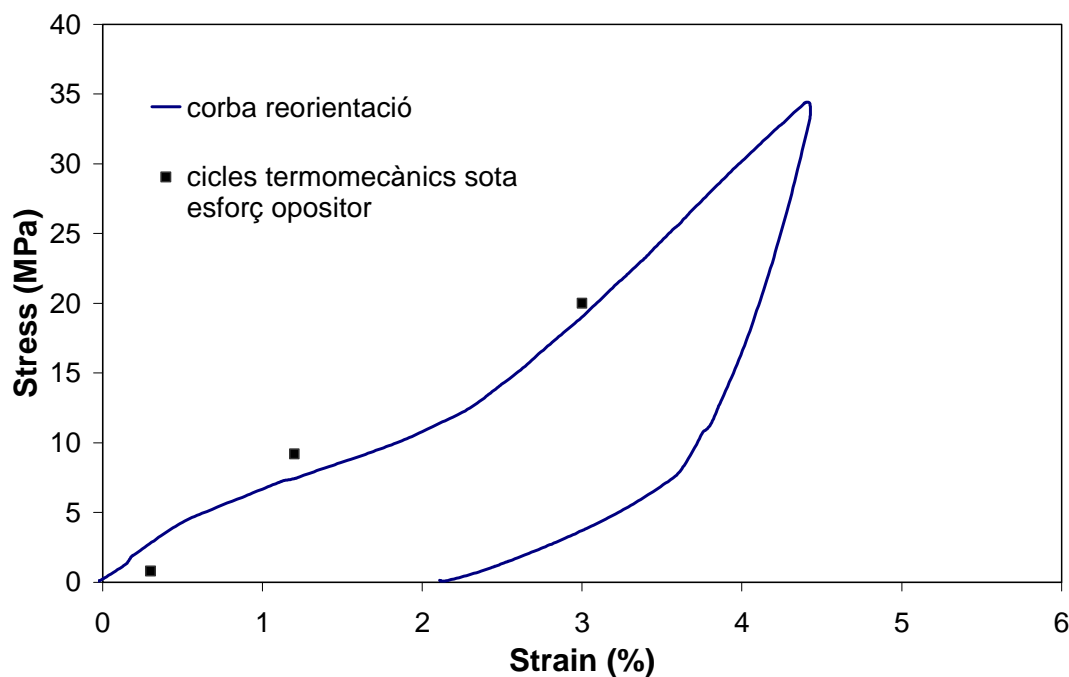


Fig. 6. 21 Corba esforç-deformació corresponent al procés de reorientació en tensió de la mostra m5 amb efecte doble memòria. Els punts corresponen a les deformacions en els cicles termomecànics sota esforç.

Realitzant només tres cicles termomecànics, es creen poques dislocacions que desfavoreixin les variants de compressió. D'aquesta forma els punts de deformació-esforç corresponents als cicles termomecànics sota esforços de 1, 10 i 20 MPa coincideixen amb la corba de reorientació. Val la pena notar, també, que quan en el procés de reorientació no s'assoleixen esforços molt elevats, no es modifica excessivament la distribució de dislocacions. Com a conseqüència, durant la descàrrega la mostra recupera un 40 % de la deformació en doble memòria. És a dir, presenta un efecte goma parcial.

Finalment, es pot establir que mitjançant aquesta comparació els processos de reorientació mecànica en fase martensítica i de deformació induïda tèrmicament sota càrrega opositora des d'austenita són totalment equivalents en una mostra entrenada a doble memòria. O el que és el mateix, a partir de la corba de reorientació es pot predir quina serà la deformació en un cicle termomecànic sota una tensió coneguda, en el domini d'esforços estudiat. Inversament, també a partir del ciclatge termomecànic - aplicant un esforç- antagònic es pot estimar l'esforç de reorientació per a un cert domini d'esforços-deformacions.

Com ja s'ha dit, a partir dels cicles termomecànics de la Fig. 6. 19 es pot determinar el treball que efectua la mostra en deformar-se en sentit oposat a l'esforç extern durant el refredament. Aquest treball per unitat de volum,  $W$ , és igual al producte de la tensió externa per la deformació,

$$W = \sigma \cdot \varepsilon \cdot \cos\theta \quad (\text{eq. 6.1})$$

En aquest cas, l'angle  $\theta$ , és de  $180^\circ$ , de manera que,  $\cos \theta = -1$ . La Fig. 6. 22 mostra el treball realitzat per unitat de volum en funció de la deformació experimentada per la mostra. En realitzar un cicle sense esforç extern opositor ( $\sigma = 0$ ), la deformació és màxima, del 5.6 %, però atès que la tensió és igual a zero, el treball realitzat també és zero. D'altra banda quan la tensió és de 23 MPa, la mostra no es deforma, de manera que el treball també és igual a zero. Per a tensions entre zero i 23 MPa, la mostra realitza un determinat treball, que és màxim a una tensió de 13 MPa sota la qual la deformació és del 1.8 %. El treball màxim que és capaç de realitzar la mostra en aquestes condicions d'entrenament és, aleshores, de  $2.3 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$ . Aquest valor de treball és superior al que

pot realitzar un aliatge Cu-Zn-Al monocristal·lí, que s'estima en uns  $0.8 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$  [ref 7], però inferior al que pot realitzar un aliatge Ni-Ti, que pot arribar a  $7.5 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$  [ref 9].

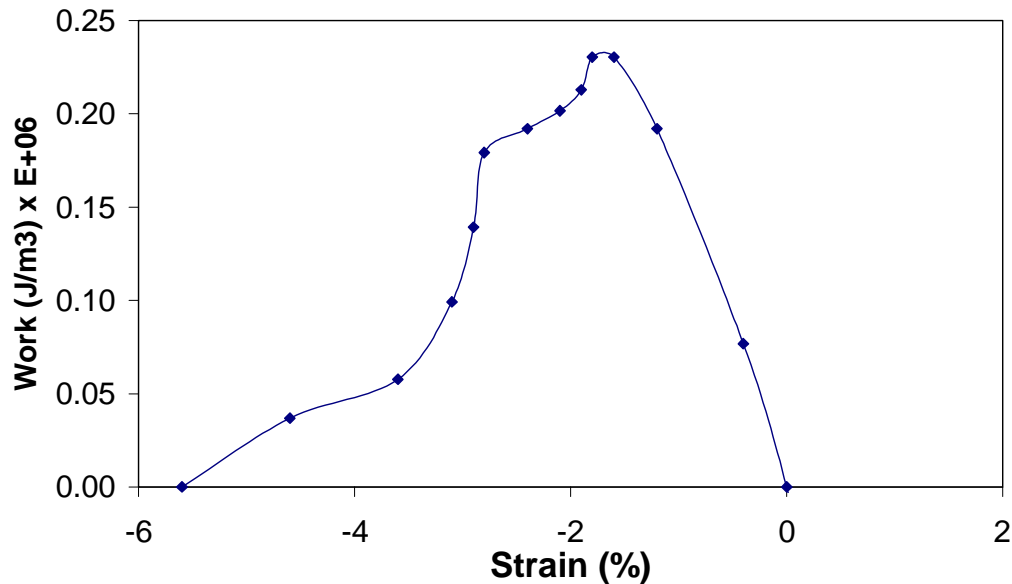


Fig. 6. 22 Representació del treball que és capaç de realitzar una entrenada a efecte doble memòria (KF5-m1) durant la transformació austenita→martensita en funció la deformació.

Previsiblement, la quantitat de treball que és capaç d'efectuar la mostra estudiada es podria augmentar realitzant un entrenament amb un major nombre de cicles de deformació induïda per esforç, ja que d'aquesta manera la forma monovariant esdevindria més estable.

## 6.4. Conclusions

Entrenant l'aliatge  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  mitjançant cicles superelàstics a compressió es pot educar una mostra a efecte doble memòria amb un 5.6 % de deformació, és a dir, un 100 % de la deformació induïda en els cicles d'entrenament. El nombre de cicles necessaris per a educar la mostra és baix, d'uns 18 cicles. En canvi, per ciclatge termomecànic, s'assoleix una deformació màxima del 3 % en doble memòria, és a dir un 60 % de la deformació total, en aproximadament setze cicles.

En els cicles superelàstics s'ha determinat que la dependència de la deformació associada a la transformació amb la temperatura en aquest aliatge és d'uns 0.013 %/K, mentre que per a l'aliatge  $\text{Ni}_{51.5}\text{Fe}_{21.5}\text{Ga}_{27}$  –estudiat en el capítol 5- i en aliatges Ni-Mn-Ga és del doble, uns 0.025 %/K.

Un dels aspectes més interessants d'educar aquest aliatge a efecte doble memòria, mitjançant cicles de compressió simple a diferents temperatures, és que es redueix notablement l'esforç de reorientació en fase martensítica en comparació amb altres mètodes d'entrenament mecànic en els que no s'educa la mostra a doble memòria, com per exemple aplicant cicles de compressió i tensió de manera alterna. Segons l'estudi realitzat, en la corba de reorientació es forma un tram d'un 2 % de deformació amb un esforç màxim de 2 MPa. Es a dir, s'aconsegueix que la mobilitat dels plans de macla sigui molt elevada en aquest domini d'esforços. Aquest fet és especialment interessant si es té en compte la martensita no modulada  $L1_0$  és una fase de molt difícil mobilitat en comparació amb les martensites modulades 10M i 14M.

En una mostra que presenta doble memòria, es pot establir els processos de reorientació mecànica en fase martensítica i de deformació induïda tèrmicament sota càrrega des d'austenita semblen ser equivalents en termes d'esforços. De manera que, a partir de la corba de reorientació es pot predir/estimar quina serà la deformació en un cicle termomecànic sota una tensió antagònica coneguda, en l'esmentat domini d'esforços. Així doncs, tot i que la reorientació en martensita i la transformació sota esforç des d'austenita són processos de diferent naturalesa, existeix una correlació entre ells.

L'aliatge  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  educat a doble memòria és capaç de realitzar un treball màxim durant la transformació directa austenita  $\rightarrow$  martensita de  $2.3 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$ , unes tres vegades superior al treball que és capaç de realitzar un aliatge amb memòria de forma base Cu (Cu-Zn-Al).

## Referències

[ref 1] K. Otsuka and C.M. Wayman. *Shape memory materials*. Cambridge University Press (1998).

[ref 2] A. G. Manjavidze, V. A. Barnov, L. I. Jorjishvili and S. V. Sobolevskaya. *Appearance of the two-way shape-memory effect in a nitinol spring subjected to temperature and deformation cycling*. Technical Physics, 53 (2008) 380-382.

[ref 3] R. Stalmans, J. Van Humbeeck, L. Delaey. *The two way memory effect in copper-based shape memory alloys - thermodynamics and mechanisms*. Acta Metallurgica et Materialia 40 (1992) 2921-2931.

[ref 4] R. Stalmans, J. Van Humbeeck, L. Delaey. *Thermomechanical cycling, two way memory and concomitant effects in Cu-Zn-Al alloys*. Acta Metallurgica et Materialia 40 (1992) 501-511.

[ref 5] E. Cesari, C. Picornell, J. Pons, M. Sade. *Some aspects of the two-way shape memory effect induced by pseudoelastic cycling in Cu-Zn-Al alloys*. Journal de Physique (París) IV Vol. C4 1 (1991) 451-456.

[ref 6] J. Pons, M. Sade, F. C. Lovey, E. Cesari, *Pseudoelastic cycling and Two-Way Shape Memory Effect in beta Cu-Zn-Al alloys with gamma precipitates*. Materials Transactions JIM 34 (1993) 888-894.

[ref 7] J. Pons, M. Masse, R. Portier. *Thermomechanical cycling and two-way memory effect induced in Cu-Zn-Al*. Mat. Sci. & Eng. A, 273-275 (1999) 610-615.

[ref 8] A. G. Mandzhavidze, V. A. Barnov, S. V. Sobolevskaya and V. Margvelashvili. *Shape-memory materials as a working substance for martensitic rotary engines*. Technical Physics 51 (2006) 663-665.

[ref 9] AD Johnson. *Method of preparing a two-way shape memory alloy*. US Patent 4,435,229, 1984. [www.freepatentsonline.com](http://www.freepatentsonline.com)

- [ref 10] X.M. Zhang, J. Fernandez, J.M. Guilemany. Role of external applied stress on the two-way *shape memory effect*. *Mat Sci & Eng A*, 438-440 (2006) 431-435.
- [ref 11] W H Wang, Z H Liu, Z W Shan, J L Chen, G H Wu and W S Zhan. *Effect of post-growth annealing and magnetic field on the two-way shape memory effect of  $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$  single crystals*. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35 (2002) 492–496.
- [ref 12] A. Falvo, F.M. Furgiuele, C. Maletta. *Functional behaviour of a NiTi-welded joint: Two-way shape memory effect*. *Materials Science and Engineering A*, 481-482 (2008) 647-650.
- [ref 13] Kiyohide Wada, Yong Liu. *On the two-way shape memory behavior in NiTi alloy—An experimental analysis*. *Acta Materialia* 56 (2008) 3266-3277.
- [ref 14] Z. G. Wang, X. T. Zu, J. Y. Dai, P. Fu, X. D. Feng. *Effect of thermomechanical training temperature on the two-way shape memory effect of TiNi and TiNiCu shape memory alloys springs*. *Materials Letters* 57 (2003) 1501-150.
- [ref 15] K. Bhattacharya, R.V. Kohn. *Symmetry, texture and the recoverable strain of shape-memory polycrystals*. *Acta Materialia* 44 (1996) 529-542.
- [ref 16] D. Vokoun, C. T. Hu *Two-way shape memory effect in Fe-28.8 at.% Pd melt-spun ribbons*. *Scripta Materialia* 47 (2002) 453-457.
- [ref 17] Wang, W. H.; Wu, G. H.; Chen, J. L.; Yu, C. H.; Gao, S. X.; Zhan, W. S.; Wang, Z.; Gao, Z. Y.; Zheng, Y. F.; Zhao, L. C. *Stress-free two-way thermoelastic shape memory and field-enhanced strain in  $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$  single crystal*. *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 3245.
- [ref 18] Z. H. Liu, M. Zhang, Y. T. Cui, Y. Q. Zhou, W. H. Wang, G. H. Wu, X. X. Zhang, and Gang Xiao. *Martensitic transformation and shape memory effect in ferromagnetic Heusler alloy  $\text{Ni}_2\text{FeGa}$* . *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 424.

- [ref 19 ] Y. Chumlyakov, E. Panchenko, I. Kireeva, I. Karaman, H. Sehitoglu, H.J. Maier, A. Tverdokhlebova and A. Ovsyannikov. *Orientation dependence and tension/compression asymmetry of shape memory effect and superelasticity in ferromagnetic  $Co_{40}Ni_{33}Al_{27}$ ,  $Co_{49}Ni_{21}Ga_{30}$  and  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  single crystals*. Materials Science and Engineering: A, 481-482 (2008) 95-100.
- [ref 20] Z.H. Liu, G.H. Wu and Y. Liu. *Stress-induced martensitic transformation of a  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  single crystal in compression*. Intermetallics 1412 (2006) 1493-1500.
- [ref 21] R.F. Hamilton, H. Sehitoglu, C. Efstathiou and H.J. Maier. *Inter-martensitic transitions in  $Ni-Fe-Ga$  single crystals*. Acta Materialia, 55 (2007) 4867-4876.
- [ref 22] Y. Sutou, N. Kamiya, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida. *Stress-strain characteristics in  $Ni-Ga-Fe$  ferromagnetic shape memory alloys*. Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 1275.
- [ref 23] N. Glavatska, G. Mogylny, I. Glavatskiy and V. Gavriljuk. *Temperature stability of martensite and magnetic field induced strain in  $Ni-Mn-Ga$* . Scripta Materialia 46 (2002) 605-610.
- [ref 24] K. Okita, N. Okabe, T. Sato and T. Nakao. *Appearance of two-way strain in shape memory effect of  $Ni-Ti-Nb$* . Nippon Kinzoku Gakkaishi 69, (2005) 622-627.
- [ref 25] Zhang X. M.; Fernandez J.; Guilemany J. M.; Li B.; Liu M.; Sha X. W. *Nature of two-way shape memory effect in shape memory alloys*. Recent research developments in materials science 2 (2001) 79-98.
- [ref 26] Nariaki Okamoto, Takashi Fukuda, Tomoyuki Kakeshita. *Temperature dependence of rearrangement of martensite variants by magnetic field in 10M, 14M and 2M martensites of  $Ni-Mn-Ga$  alloys*. Materials Science and Engineering: A, 481-482 (2008) 306-309.



# Capítol 7

## Inducció de deformació per camp magnètic en l'aliatge $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$

### 7.1 Introducció

L'observació de grans deformacions induïdes per camp magnètic (MFIS) mitjançant la reorientació de variants en aliatges Ni-Mn-Ga [ref 1] va generar un gran interès en el camp dels aliatges amb memòria de forma ferromagnètics (cal indicar que MFIS és un fenomen genèric. El fenomen estudiat en el present treball es podria indicar de forma més concreta com a MIR -magnetic-induced reorientation-, ja que és possible induir la transformació martensítica per camp magnètic, fet que pot provocar també una deformació). La fragilitat intrínseca dels aliatges Ni-Mn-Ga va estimular la recerca en altres sistemes com Ni-Fe-Ga, Co-Ni-Al, Co-Ni-Ga, Fe-Pd, ... [ref 2]. Els coneixements adquirits en els darrers temps permeten establir les principals condicions que s'han de

complir per a aconseguir la reorientació de variants induïda per camp magnètic, que en resum, són que l'energia d'anisotropia magnetocristal·lina ha de ser major o igual que l'energia o treball necessari per a la reorientació de variants. Dit en altres paraules, l'aliatge ha de tenir una elevada constant d'anisotropia magnetocristal·lina i un valor d'esforç crític de reorientació baix. D'aquesta forma, quan s'aplica un camp magnètic en una mostra en fase martensítica, les variants amb un eix de fàcil imantació no paral·lel a la direcció del camp aplicat experimenten una tensió magnètica de l'ordre de pocs MPa, a causa de l'energia d'anisotropia magnetocristal·lina [ref 3][ref 4][ref 5]. La reorientació succeeix quan el corresponent esforç crític és menor que l'esforç magnètic. Com ja s'ha comentat en el Capítol 1, de les diferents estructures martensítiques formades en el sistema Ni-Mn-Ga, les estructures modulades 10M i 14 M, exhibeixen un esforç de reorientació suficientment baix, com per que sigui possible induir la MFIS de manera espontània, sense tensió mecànica addicional. En monocristalls prèviament comprimits, per arribar a l'estat monovariant s'han assolit nivells de deformació induïda magnèticament propers als valors màxims permesos pels paràmetres de xarxa (6 % i 10 %, per a les estructures 10M i 14 M, respectivament) [ref 6][ref 7]. Per a l'estructura martensítica no modulada 2M ò  $L1_0$  (cel·la tetragonal centrada en el cos, amb  $c/a > 1$ ) [ref 8] l'esforç de reorientació és d'aproximadament 20 MPa, un valor molt superior a la tensió magnètica assolible. D'aquesta forma, la MFIS espontània no és possible per a aquest tipus de martensita.

En els darrers temps, els aliatges Ni-Fe-Ga, han estat desenvolupats com a potencials alternatives al Ni-Mn-Ga [ref 10][ref 11]. La quantitat d' MFIS a temperatura ambient obtinguda per reorientació de les martensites modulades, 10M i 14M (habitualment coexisteixen ambdues estructures) és molt baixa [ref 11][ref 13]. La causa és la reduïda energia d'anisotropia magnetocristal·lina d'aquests aliatges, com a conseqüència de la baixa temperatura de Curie. Mitjançant una substitució parcial de Ni per Co, s'aconsegueix augmentar tant la temperatura de Curie com l' energia d'anisotropia magnetocristal·lina. Per exemple, per a assolir un valor de constant d'anisotropia magnetocristal·lina de  $1.2 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$ , que en l'aliatge quaternari  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  s'aconsegueix a 300 K [ref 14], en l'aliatge ternari  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  es necessari refredar fins a 100 K [ref 13]. És a dir, amb l'addició de Co en substitució de Ni s'aconsegueix un valor de constant d'anisotropia magnetocristal·lina a temperatura ambient del mateix ordre que en els aliatges Ni-Mn-Ga. A pesar d'això l'MFIS

espontània és molt baixa, a causa de que el Co promou la formació de la martensita no modulada  $L1_0$  –amb un elevat esforç de reorientació-. Recentment, s'ha aconseguit obtenir grans valors d'MFIS en monocristalls de  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  assistint amb un esforç mecànic de compressió de 8 MPa, lleugerament inferior a la tensió crítica de reorientació [ref 15]. Per a aconseguir-ho, les variants han d'estar orientades de tal forma que l'esforç magnètic generat pel camp magnètic i la tensió mecànica aplicada vagin en la mateixa direcció, i la suma d'ambdues ha de superar la tensió crítica de reorientació de variants. En el present capítol es mostra un nou mètode per a obtenir una elongació induïda per camp magnètic en aquest cas sota condicions de tensió.

## 7.2 Procediment experimental

Mostra monocristal·lina de composició nominal  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ , encapsulada en tub de quars, varen ser sotmeses a un tractament tèrmic amb la finalitat de redissoldre els precipitats generats en la colada. Aquest tractament consisteix en un envelliment a 1420 K durant 1 hora; a continuació, en treure la capsula del forn, es trenca la capsula de quars –gairebé a la temperatura del forn- i a seguidament les mostres es treuen en aigua. Les temperatures de transformació martensítica (TTM), determinades a partir de mesures de DSC, d'aquest aliatge són  $M_s = 316$  K,  $M_f = 275$  K,  $A_s = 294$  K i  $A_f = 335$  K.

A partir d'una mostra de compressió ( $4 \times 4 \times 9$  mm<sup>3</sup>) es va mecanitzar una mostra amb forma de “*os de ca*”. La part estreta d'aquesta mostra, orientada en [001], té unes dimensions d'aproximadament  $4.6 \times 2.2 \times 1.8$  mm<sup>3</sup>. Mitjançant una màquina d'assaigs Adamel-Lomarghy DY30 es varen realitzar diversos assaigs de tensió i de compressió de forma alternativa per tal d'induir les variants de martensita adequades per a induir, posteriorment, la reorientació de variants mitjançant camp magnètic.

A continuació es va procedir a la inducció de la deformació de la mostra mitjançant camp magnètic, utilitzant un equip fabricat en el propi laboratori –equip d'MFIS-, que consta d'un sistema per a aplicar una esforç de tensió constant, un electroimant *GMW-3470* i un sensor laser de posició “*optoNCDT micro optronic*”.

L'equip en conjunt té una sensibilitat suficientment elevada com per mesurar variacions de longitud inferiors a 10  $\mu\text{m}$ . En aquest experiment, la mostra es sotmet a un esforç de tensió constant i a continuació s'aplica camp magnètic fins a assolir aproximadament 14 kOe.

En el mateix equip utilitzat per a mesurar la deformació induïda per camp magnètic –equip d'MFIS- es varen realitzar uns assaigs de reorientació de variants induïda mecànicament amb control per esforç. L'objectiu d'aquests experiments és comparar les corbes esforç-deformació del procés de reorientació sota tensió obtingudes en els equips d'MFIS i en la màquina d'assaigs DY30, per a poder fer una estimació de la tensió efectiva que la càrrega aplicada realitza sobre la mostra en l'equip utilitzat, o el que és el mateix, una estimació del fregament de la part mecànica de l'equip d'MFIS.

Mitjançant microscòpia òptica es va fer una caracterització microestructural de la mostra, així com un seguiment dels sistemes de variants induïdes en cada etapa de l'entrenament. La caracterització estructural i microestructural, així com la determinació dels paràmetres de xarxa del cristall, es va realitzar, també, mitjançant microscòpia electrònica de transmissió (TEM).

### 7.3 Resultats i discussió

L'estratègia per a aconseguir la MFIS consta de diferents etapes. En primer lloc, mitjançant cicles mecànics, crear un nombre suficient de variants en les que l'eix  $c$  (eix llarg) estigui orientat en la direcció  $y$ , que serà la direcció d'aplicació del camp magnètic (veure Fig. 7. 1 i Fig. 7. 2). A continuació, en aplicar el camp en la direcció  $y$ , el pla  $a-b$  -que és el de fàcil imantació per aquesta martensita- inicialment perpendicular al camp tendirà a alinear-se paral·lel al camp. D'aquesta forma, l'eix  $c$  inicialment paral·lel al camp s'orientarà perpendicularment, generant una contracció de la mostra en la direcció del camp, direcció  $y$ , i al mateix temps un allargament en una de les direccions  $x$  o  $z$  (Fig. 7. 1) [ref 16]. Cal afegir, que l'esforç crític de reorientació és molt elevat en la martensita no modulada,  $L1_0$ , per tant es necessari assistir amb un esforç mecànic de tensió, ja que l'esforç magnètic generat pel camp sols realitza una tensió

unes deu vegades inferior a la necessària en aquest cas. A part de contribuir a superar l'esforç crític de reorientació, aquesta tensió externa provocarà que, de les dues direccions possibles, l'eix  $c$  de la mostra es reorienti en la direcció de la tensió,  $z$ , i no en la direcció  $x$ , la qual no provocaria un allargament de la mostra.

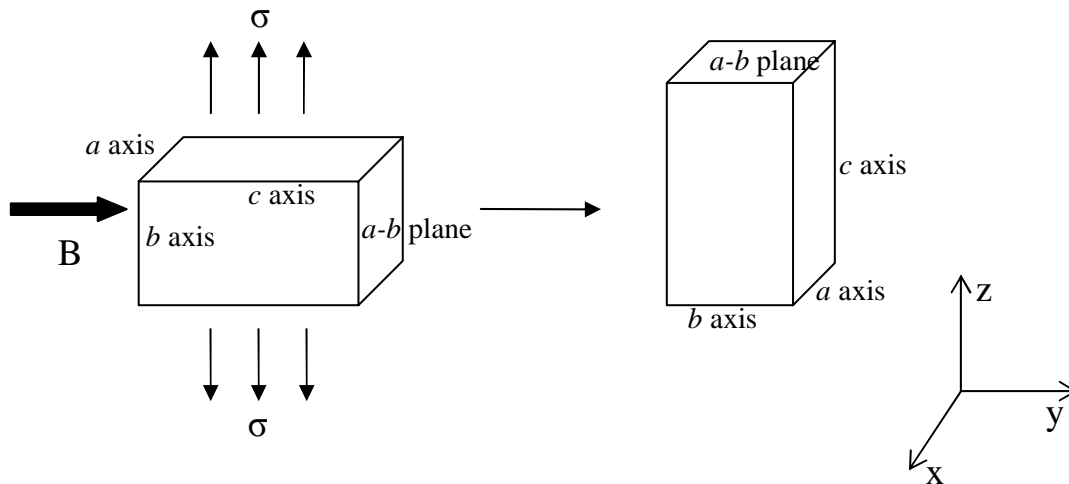


Fig. 7. 1. Acció del camp magnètic en la cel·la cristal·lina tetragonal centrada en el cos,  $bct$ . El pla  $a-b$  (de fàcil imantació) tendeix a alinear-se en la direcció del camp.

A la Fig. 7. 2 s'esquematitzen les direccions  $x$ ,  $y$  i  $z$  en relació a la forma de la mostra. La direcció  $z$  és la de l'aplicació de l'esforç de tensió assistent, mentre que el camp magnètic s'aplica en la direcció  $y$ . Aquestes direccions  $-x$ ,  $y$ ,  $z$ - coincideixen amb les direccions de tipus  $\langle 100 \rangle$  de la fase matriu.

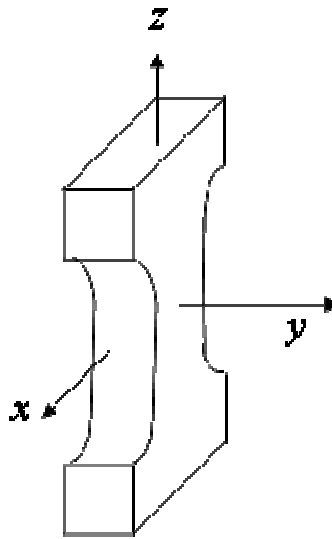


Fig. 7. 2. Assignació de les direccions de la mostra.

### 7.3.1 Preparació mecànica prèvia de la mostra

Abans de procedir a la deformació de l'aliatge per l'acció del camp magnètic és necessari reorientar les variants mecànicament, de forma que l'eix  $c$  es disposi en la direcció  $y$ . La Fig. 7. 3 mostra algunes de les corbes esforç-deformació realitzades sota esforç de tensió. En sotmetre la mostra, en estat comprimit, a un esforç de tensió en la direcció  $z$  s'indueix la orientació de l'eix  $c$  en l'esmentada direcció  $-z$ , amb la qual cosa la mostra pateix un allargament al voltant d'un 12 %, valor de deformació proper al valor teòric, que és d'aproximadament un 15 % (paràmetres de xarxa estimats per TEM:  $a_{\text{bct}}=0.27$  nm i  $c_{\text{bct}}=0.32$  nm). Això significa que s'arriba a un sistema aproximadament monovariant. Deixant de banda que l'esforç crític en la primera reorientació a la que es sotmet l'aliatge és força elevat -en aquest cas d'uns 30 MPa- els següents cicles de reorientació, entre el segon i el cinquè, presenten un aspecte molt similar amb un esforç crític al voltant de 17 MPa. Posteriorment, per efecte del ciclatge, l'esforç crític de reorientació disminueix fins a uns 12 MPa, i a més, el pendent del 'plateau' augmenta. Val a dir que la realització d'assaigs de reorientació és important, no només com a entrenament de la mostra, si no també per a poder disposar de corbes esforç-deformació

reproductibles a partir de les quals poder, entre altres coses, la càrrega addicional que s'haurà d'aplicar, posteriorment, en els assaigs de reorientació per camp magnètic.

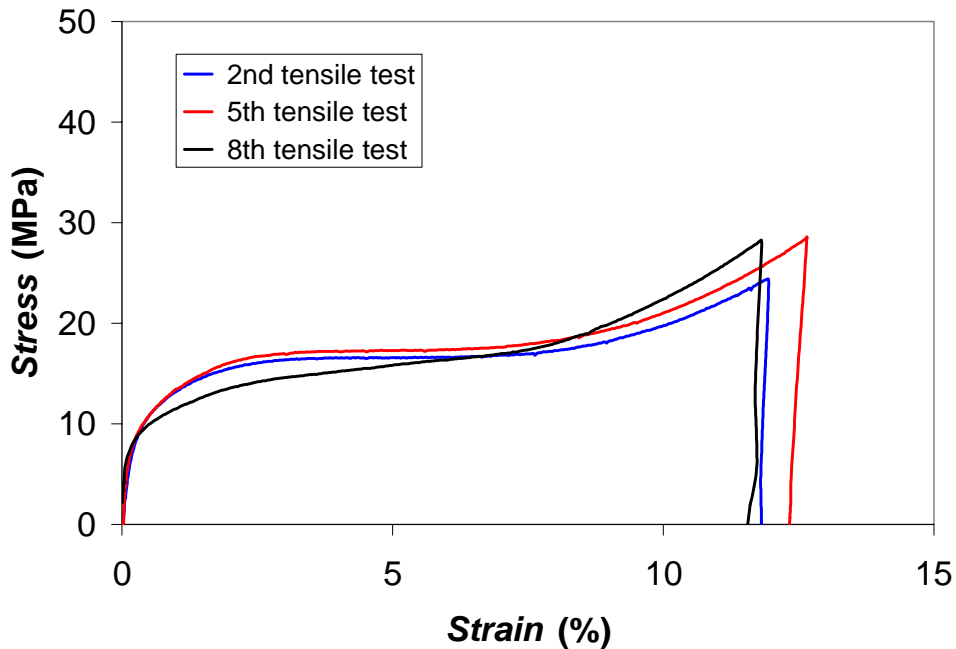


Fig. 7. 3 Algunes de les corbes de reorientació sota tensió en fase martensita

La Fig. 7. 4 mostra algunes de les corbes esforç-deformació sota esforç de compressió. En aquest cas es poden induir dues variants amb igual probabilitat a priori, amb l'eix  $c$  alineat amb les direccions  $x$  o  $y$ . Com es pot apreciar, l'esforç crític per a iniciar la reorientació també disminueix en acumular cicles, és a dir, a mesura que la mostra s'educa. D'aquesta manera en el tercer cicle l'esforç crític és d'aproximadament 27 MPa, mentre que en les corbes cinquena i novena, l'esforç per a iniciar la reorientació és al voltant de 20 MPa. Val la pena notar que l'esforç crític de reorientació és notablement més elevat quan es realitza sota compressió que sota tensió.

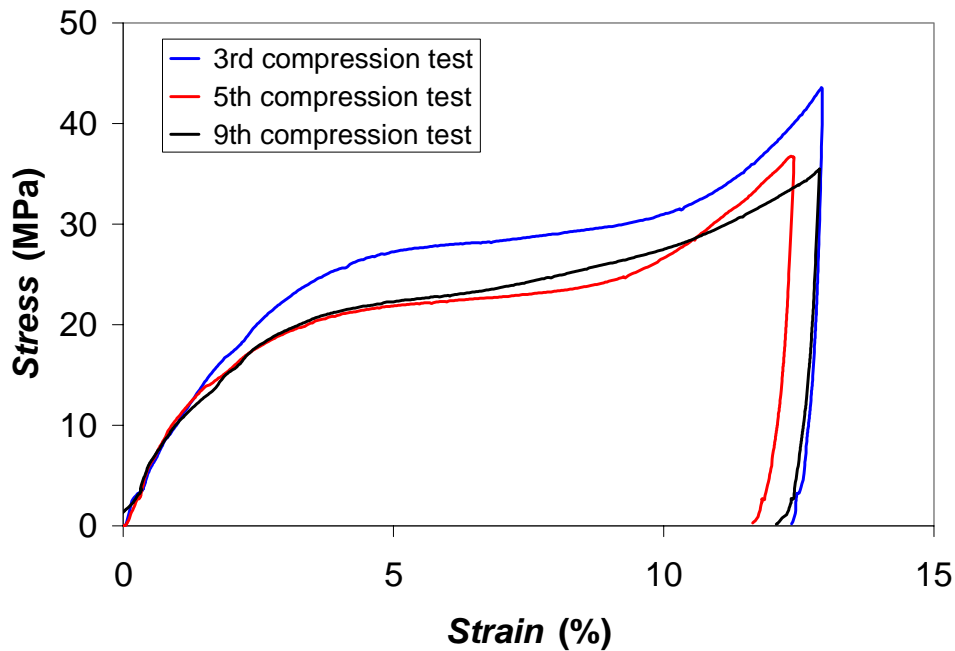


Fig. 7. 4. Algunes de les corbes de reorientació sota compressió en fase martensita

Després de reorientar en mode de compressió, en mesurar la secció de la zona central de la mostra s'observa que existeix un eixamplament d'aproximadament un 14 % en la direcció  $y$ , i una reducció del 6% en la direcció  $x$  la qual cosa significa que en aquesta zona central de la mostra es genera una sistema aproximadament monovariant induint la orientació de l'eix  $c$  en la direcció  $y$ . No és així en les zones properes als caps/extrems de la mostra, en les que, existeixen dues variants (eix  $c$  orientat en les direccions  $x$  o bé  $y$ ). Aquesta situació, en la que la majoria de variants es troben orientades amb l'eix  $c$  segons la direcció  $y$ , afavoreix que el possible allargament sota camp magnètic sigui més gran. La formació de la regió aproximadament monovariant després d'efectuar la reorientació sota compressió es va confirmar mitjançant microscòpia òptica.

### 7.3.2 Caracterització mitjançant microscòpia òptica

Les imatges de microscòpia òptica (Fig. 7. 5) mostren clarament l'evolució de la distribució de les variants de martensita en funció de l'estat de reorientació. Cal indicar que la tensió mecànica ha estat aplicada en la direcció horitzontal de les imatges i el



camp magnètic en la direcció perpendicular al pla de la imatge. Afegir també, que la superfície de la mostra es va polir per microscòpia òptica abans de fer els cicles mecànics. Després dels cicles no es va tornar a repolir per a no distorsionar l'estructura de variants. Per això surten algunes taques de brutícia en algunes imatges.

La imatge *a* de la Fig. 7. 5, corresponen a l'estat inicial – no reorientat- en el qual coexisteixen diferents grups de variants que acomoden la deformació. En reorientar sota esforç de tensió la mostra es deforma entre un 12 % i un 14 %; tenint en compte que la deformació màxima teòrica en tensió és del 15 %, es pot preveure que la mostra estarà en la forma monovariant. La imatge *b* de la Fig. 7. 5 ho confirma. La mostra presenta un sistema pràcticament monovariant amb l'eix *c* orientat en la direcció horitzontal de la imatge. A continuació, després de reorientar en compressió (Fig. 7. 5 *c* i *d*), amb una deformació d'un 12-14 %, a la part central de la mostra (la part més clara) és forma un sistema monovariant en el que l'eix *c* queda orientat en la direcció perpendicular al pla de la imatge. En les zones més properes als caps de la mostra es forma un sistema bivariant, en el que coexisteixen variants orientades amb l'eix *c* en la direcció perpendicular al pla de la imatge amb variants orientades amb l'eix *c* en la direcció vertical de la imatge. Aquestes últimes variants no seran susceptibles de ser orientades pel camp magnètic, tal i com està dissenyat l'equip d' MFIS utilitzat. Finalment, partint de la forma comprimida (Fig. 7. 5 *c* i *d*) per l'acció del camp magnètic es produeix una reorientació parcial de les variants. En les imatges *e* i *f* de la Fig. 7. 5, en la part central de la mostra s'observen unes fines línies verticals que no existien en la imatge *f*, i que corresponen a la formació d'algunes variants amb l'eix *c* orientat en la direcció *z* de la mostra. Es possible també, que les variants susceptibles de ser reorientades pel camp de la zona propera als caps de la mostra es reorientin parcialment, ja que les tensions internes causades a prop dels caps de la mostra podrien facilitar aquest procés.

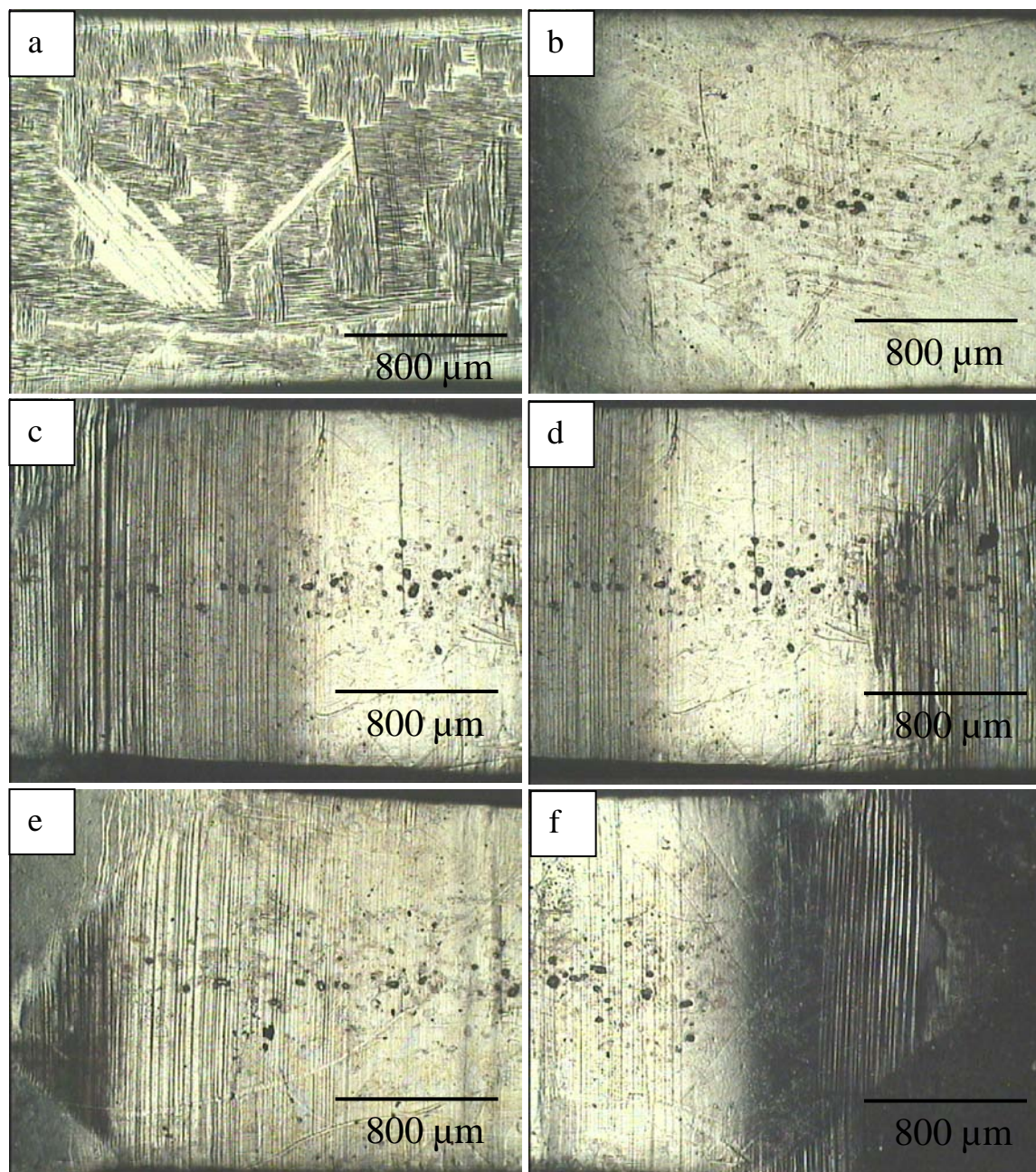


Fig. 7. 5. Imatges de microscòpia òptica de la mostra en diferents estats: 'a' i 'b' en l'estat inicial; 'c' i 'd' reorientada en tracció; 'e' i 'f' reorientada en compressió; i 'g' i 'h' reorientada parcialment per camp magnètic.

### 7.3.3 Inducció de la deformació per camp magnètic

Per tal de promoure la deformació induïda per camp magnètic, es va partir de la mostra deformada en compressió, amb l'eix 'c' orientat en la direcció  $x$  o  $y$ . Atès que l'esforç de reorientació és excessivament elevat per a poder ser assolit íntegrament per l'acció del camp magnètic, es va aplicar un esforç assistent de tensió d'aproximadament 16.3 MPa -valor just per sota la tensió crítica de reorientació-, en la direcció  $z$  amb la fi d'afavorir el procés de reorientació, ja que l'esforç equivalent que genera el camp no supera els 2 ò 3 MPa. Tot i que la càrrega aplicada és de 19.2 MPa, s'estima que l'esforç efectiu que el sistema genera sobre la mostra és d'uns 16.3 MPa aproximadament, a causa de les pèrdues per fregament que s'estimen en un 20 % (L'estimació de les pèrdues per fregament es va realitzar a partir dels assaigs indicats en les Fig. 7. 9 i Fig. 7. 10, com es comenta més endavant).

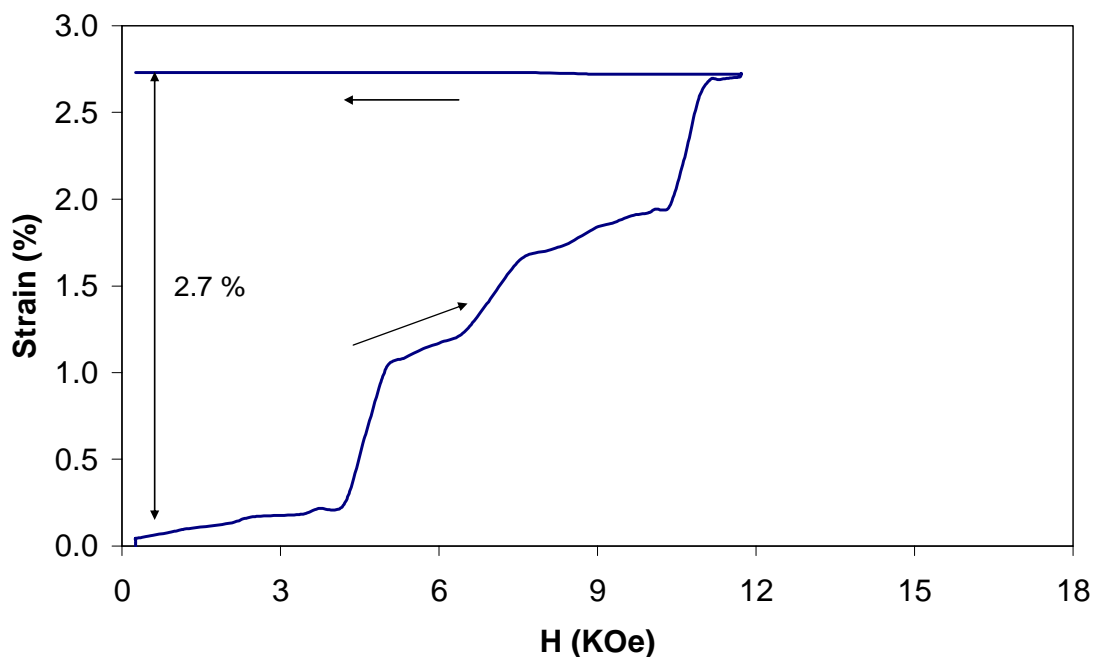


Fig. 7. 6 Deformació de l'aliatge induïda per camp magnètic , assistida per una tensió mecànica de 16.3 MPa.

Aplicant un camp magnètic en la direcció  $y$  es provoca que el pla de fàcil imantació, el pla  $a$ - $b$  inicialment perpendicular, s'orienti en la direcció  $y$ , amb la qual cosa l'eix  $c$ , l'eix llarg, passa a orientar-se en la direcció  $z$ , generant un allargament de la mostra. En aquest cas la deformació enregistrada és d'un 2.7 % per a un valor de

camp magnètic d' 11 kOe, aproximadament (Fig. 7. 6). La corba de reorientació de variants per camp magnètic presenta un aspecte poc regular en el que s'observen tres salts de deformació.

La corba esforç-deformació de reorientació de variants sota tensió (Fig. 7. 7) prèvia a la reorientació per camp magnètic permet analitzar el comportament de magnetostricció de l'aliatge. Si es considera que l'esforç realitzat pel camp magnètic equival, per exemple, a 1 MPa, la deformació que es pot esperar entre 16.3 MPa (esforç mecànic) i 17.3 MPa (esforç mecànic + esforç magnètic) seria d'un 3.0 % (entre els punts 2.2 % i 5.2 %). Però és important notar que el 'plateau' corresponent a la reorientació presenta un pendent molt baix fins a deformacions del 6-7%. D'aquesta manera si l'esforç que realitza el camp magnètic no és d'1.0 MPa si no de 0.9 o de 1.1 MPa -17.2 i 17.4 MPa d'esforç total, respectivament-, aleshores la deformació que es pot esperar oscil·la entre 1.7 i 3.9 %. Tot això significa que, en aquest cas, és molt difícil pronosticar el grau de deformació, ja que no és coneix amb total certesa quin és l'esforç mecànic que el sistema genera sobre la mostra, i tampoc es coneix amb exactitud l'esforç magnètic que el camp efectua sobre l'aliatge. Però, d'altra banda es demostra que el procés de reorientació per camp magnètic s'ajusta –tant en els valors de tensions com de deformacions- al de reorientació per esforç [ref 16].

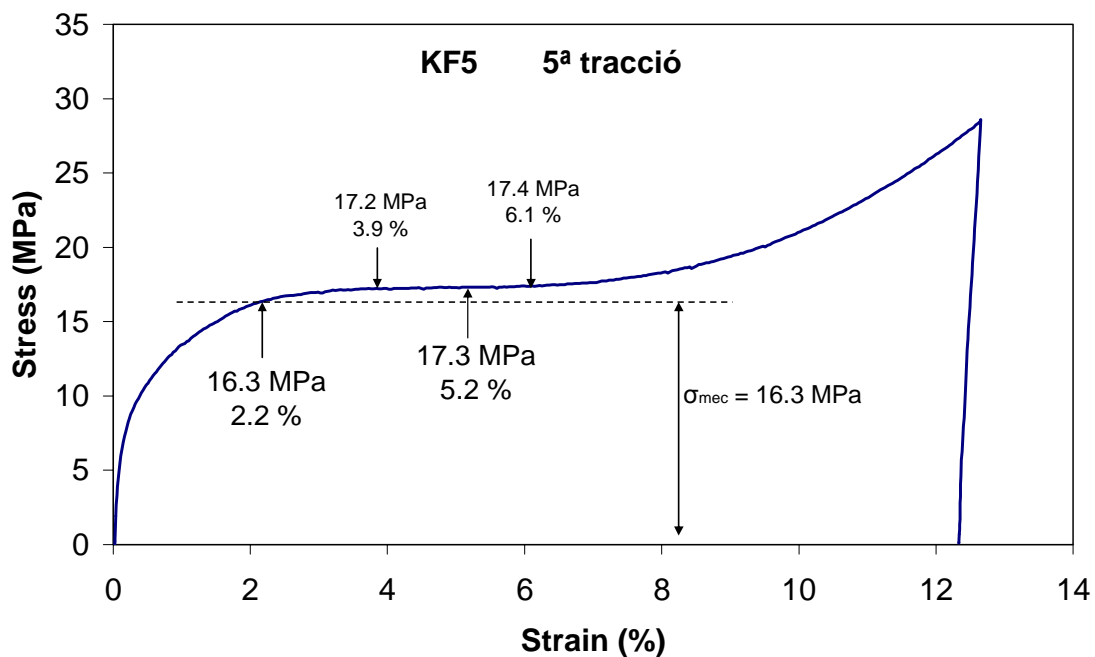


Fig. 7. 7. Corba esforç-deformació corresponent a la reorientació de variants sota tracció.

Atès que no es coneix amb certesa quin és l'esforç efectiu que el sistema genera sobre la mostra, cal considerar la possibilitat de que l'esforç sigui més elevat del que s'estima amb la qual cosa la reorientació observada seria causada per fluència –per excés de tensió mecànica- i no per l'acció del camp magnètic. Com s'ha vist en la Fig. 7. 3, a mesura que la mostra es sotmet a més cicles de reorientació, la tensió crítica per a iniciar el procés de reorientació disminueix, i el pendent del 'plateau' augmenta. Aquesta major sensibilitat de la deformació amb l'esforç permetrà avaluar de forma més acurada l'efecte del camp sobre l'aliatge.

Després de realitzar la vuitena reorientació mecànica sota tensió –cicle que es mostra a la Fig. 7. 3-, es va comprimir la mostra per, a continuació, sotmetre l'aliatge a l'acció del camp magnètic. La tensió mecànica aplicada en aquest experiment és de 14.0 MPa. En aquest cas la deformació assolida és d'un 1.5 % per a un valor de camp magnètic d' 11 kOe, aproximadament (Fig. 7. 8).

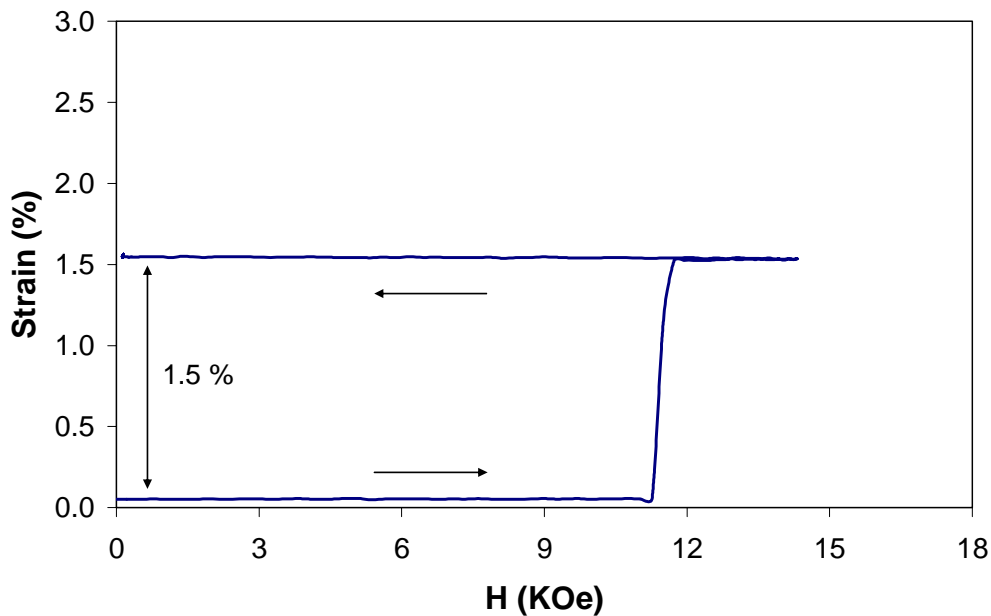


Fig. 7. 8. Deformació de l'aliatge induïda per camp magnètic, assistida per una tensió mecànica de 14.0 MPa.

En diferents mesures realitzades la deformació provocada per l'acció del camp varia entre 1.1 i 1.5 %. D'aquesta forma es demostra que la capacitat de reorientació de variants per aplicació d'un camp magnètic extern en l'aliatge  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ , té una reproductibilitat acceptable. Val la pena notar, que l'inici del procés de reorientació és molt abrupte, la qual cosa pot generar dubtes sobre si el salt de deformació observat és causat per acció del camp magnètic, o bé per deformació espontània/fluència per efecte la tensió mecànica aplicada.

Per a poder establir analogies entre l'efecte de l'esforç del camp magnètic i un esforç mecànic es varen dur a terme assaigs en el propi equip de MFIS, en el que l'aportació extra d'esforç, per a poder reorientar, és de tipus mecànic en comptes de magnètic. L'experiment es va realitzar col·locant un pes inicial –del mateix ordre que en els assaigs amb camp magnètic- i a continuació s'anava incrementant el pes mitjançant l'addició d'un líquid a cabal constant i conegut. Aquests assaigs permeten avaluar quin és l'efecte del camp magnètic sobre l'aliatge en els cicles de MFIS, estudiats prèviament. La Fig. 7. 9 mostra tres de les mesures realitzades. En una de les mesures, es va posar un pes nominal inicial de 16.5 MPa –el mateix que en les mesures de MFIS-, i a continuació es va anar afegint pes de forma continua. Contràriament al que s'esperava la mostra no es va deformar gradualment, si no que en assolir un esforç de 26.4 MPa va donar un salt de deformació d'un 7.2 %. En un segon assaig, es va aplicar una tensió inicial de 18.6 MPa. De la mateixa manera que en el cas anterior, la mostra no va deformar gradualment a mesura que augmentava la tensió. A una tensió de 22.8 MPa es va provocar una petita pertorbació mecànica en l'equip de mesura, amb la qual cosa la mostra va deformar, de forma abrupta, assolint un 4.9 %. En una tercera mesura, amb una tensió inicial de 15.9 MPa, es va provocar una pertorbació en assolir un esforç de 17.8 MPa, causant així un salt de deformació d'un 1.2 %.

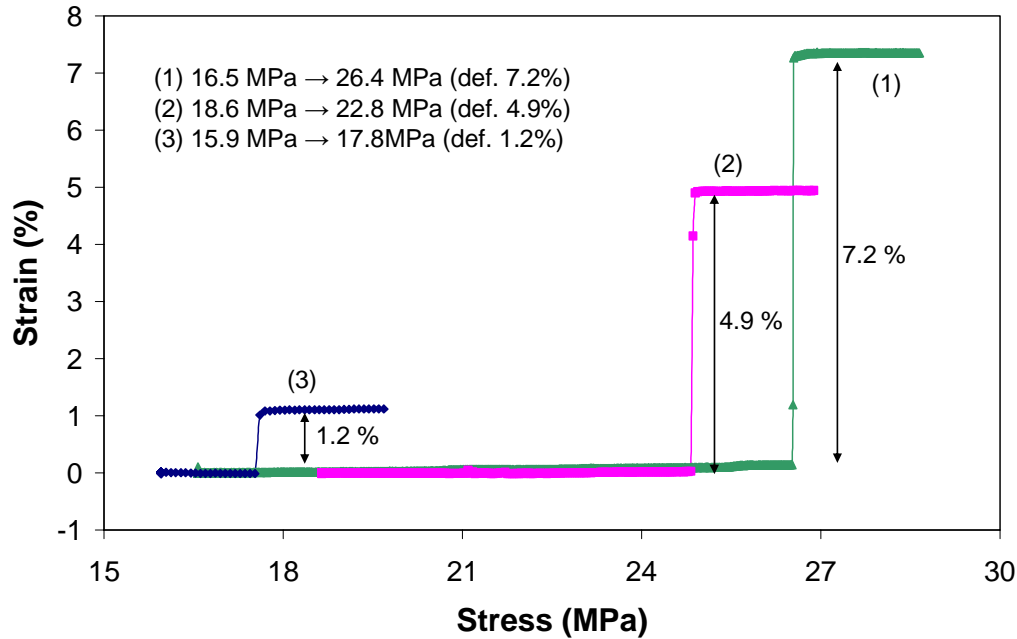


Fig. 7. 9. Mesures esforç-deformació realitzades en l'equip d'MFIS.

Val la pena notar que el comportament de deformació-esforç d'aquests assaigs –en control per esforç-, amb un salt de deformació abrupte, és molt diferent al comportament de la mateixa mostra en els processos de reorientació duts a terme amb la màquina universal d'assaigs –en control per deformació-, en la que la mostra deforma amb la tensió de manera gradual. Sembla que hi ha dues causes que justifiquen aquest comportament. D'una banda, en l'equip d'MFIS el fregament –sobretot l'estàtic- és important, de manera que, a més de disminuir la tensió efectiva sobre la mostra, dificulta la cinètica de deformació. D'altra banda, en realitzar l'assaig sota control per esforç, succeeix que, tot i que la tensió augmenta progressivament, l'aliatge no es deforma, entrant així, en una situació d'instabilitat termodinàmica. Quan l'esforç és suficientment elevat, o bé quan hi ha una pertorbació sobre el sistema, es superen els anclatges de fregament –tant extern del l'equip de mesura, com intern de la pròpia mostra- i la mostra es deforma de manera abrupta, assolint un grau de deformació no superior al que li correspon segons la tensió exercida –comparant amb la corba de reorientació de la màquina d'assaigs-.

Malgrat que la cinètica de la reorientació és molt diferent en els dos equips de mesura utilitzats, per a un mateix valor d'esforç les deformacions assolides són equivalents –dins del marge d'error experimental-. En la Fig. 7. 10 es representa mitjançant línies discontinües els camins d'esforç deformació seguits en els assaigs mecànics en l'equip MFIS, sobre una corba de reorientació de variants –en tensió– enregistrada en la màquina d'assaigs Dy30.

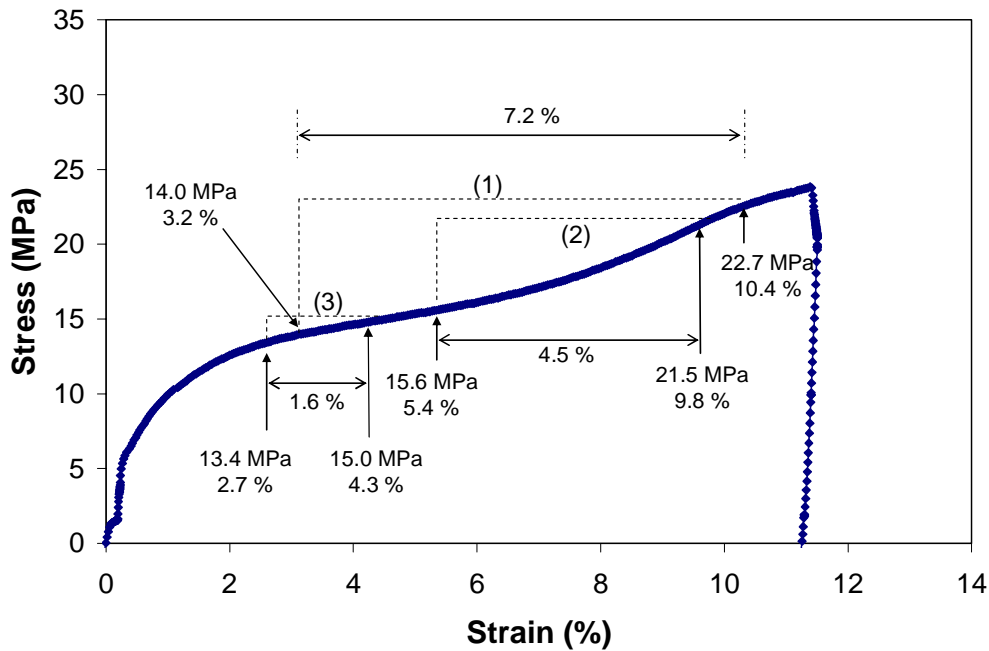


Fig. 7. 10. Procés de reorientació de variants sota esforç de tensió.

Establint una comparació entre la corba de reorientació en tensió de la màquina d'assaigs Dy30 ( Fig. 7. 10) i els assaigs de reorientació realitzats en l'equip d'MFIS (Fig. 7. 9) s'ha fet una estimació de les pèrdues per fregament en l'equip d'MFIS. Les deformacions obtingudes en els assaigs de la Fig. 7. 9 es varen ajustar sobre el 'plateau' de reorientació de la Fig. 7. 10 (suposadament sense fricció). D'aquesta manera es va establir que les tensions indicades en la corba de reorientació (Fig. 7. 10) equivalen a un 80% de les tensions inicials i finals dels assaigs realitzats en l'equip d'MFIS (indicades en el requadre de la Fig. 7. 9). És a dir, els esforços efectius de les mesures en l'equip d'MFIS són un 80 % de l'esforç nominal. Així doncs, s'estima que el fregament en l'equip d'MFIS causa una disminució de la tensió aplicada d'un 20 %.



A partir d'aquesta consideració, en la Fig. 7. 10 s'indiquen sobre la corba de la màquina d'assaigs, les tensions inicial i final –a les que s'ha observat el salt de deformació- dels assaigs en l'equip d'MFIS. Idealment, la deformació mesurada sobre la corba hauria de coincidir amb els salts de deformació de l'equip d'MFIS. La deformació corresponent a la mesura (1) –entre tensions efectives de 14.0 i 22.7 MPa-, d'un 7.2 %, és la mateixa en ambdós casos. En la mesura (2) –entre tensions efectives de 15.6 i 21.5 MPa-, la deformació estimada sobre la corba de reorientació és d'un 4.3 %, mentre que en l'equip MFIS és d'un 4.9 %. En la mesura (3) –entre tensions efectives de 13.4 i 15.0 MPa- la deformació estimada sobre la corba de reorientació és d'un 1.6 %, mentre que en l'equip MFIS és d'un 1.2 %. D'aquesta forma és demostra que els salts de deformació observats en l'equip d'MFIS s'ajusten prou bé –no són molt majors- al que correspon segons la corba de reorientació de la màquina d'assaigs. En conseqüència es demostra també que les deformacions observades en les mesures en camp magnètic, són causades per l'acció del camp pròpiament, i no per fluència causada per la tensió.

En qualsevol cas cal dir que si la tensió mecànica aplicada és excessivament elevada –per exemple, quan es correspongui a un punt intermedi del 'plateau' de reorientació- sí s'observa fluència causada per la tensió. En alguns assaigs realitzats sota una tensió de 19.8 MPa, tenen lloc salts de deformació –d'aproximadament un 1 % cadascun d'ells- fins i tot durant la baixada de camp magnètic, que es justifiquen pel fenomen de fluència. Així doncs, cal ajustar molt acuradament la tensió mecànica aplicada i situar-se just a l'inici del 'plateau' per evitar aquesta deformació espontània.

Utilitzant la mateixa corba de la Fig. 7. 10 es pot estimar la tensió equivalent generada pel camp magnètic sobre la mostra (*magneto-stress*). Tenint en compte que la tensió mecànica externa efectiva aplicada en les mesures de magnetostricció és d'uns 14.0 MPa, i que la deformació obtinguda en aquests assaigs és d'un 1.2-1.5 %, la tensió magnètica efectiva addicional que efectua un camp d' 1.1 T és d'entre 1 i 1.1 MPa aproximadament.

### 7.3.4 Compliment de les condicions físiques de la magnetostricció

Existeixen dues condició necessàries per a que un aliatge amb memòria de forma pugui ser deformat per acció d'un camp magnètic pel mecanisme de reorientació de variants. Una de les condicions consisteix en que l'energia d'anisotropia magnetocristal·lina de l'aliatge,  $\Delta E_{mag}$ , ha de ser igual o major a l'energia necessària per a la reorientació de les variants,  $\Delta E_{reor}$ , [ref 17], és a dir:

$$\Delta E_{mag} \geq \Delta E_{reor} \quad (eq. 7.1)$$

Per a poder confirmar que l'equació 7.1 es compleix, cal determinar el valor dels dos termes. El primer terme,  $\Delta E_{mag}$ , correspon a l'energia magnètica disponible per al procés de reorientació. El segon terme,  $\Delta E_{reor}$ , en aquest cas fa referència únicament a la contribució del camp magnètic en el total de l'energia de reorientació (entre el punt 1 i el punt 2 de la corba esforç-deformació de la Fig. 7. 11), és a dir, obviant la contribució efectuada per la tensió mecànica externa aplicada en l'experiment.

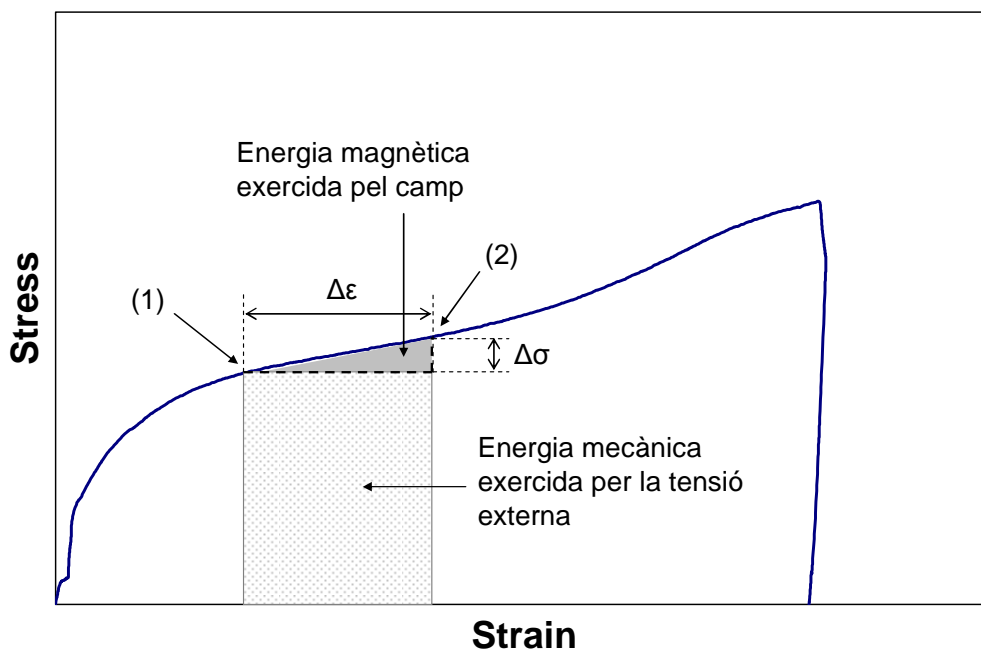


Fig. 7. 11. Representació esquemàtica de les contribucions magnètica i mecànica en el procés de reorientació de variants sota camp magnètic.

A la Fig. 7. 11 es representa esquemàticament l'àrea que correspon a cada una d'aquestes contribucions. Val la pena notar que la major part de l'energia utilitzada en la reorientació és de tipus mecànic.

La contribució magnètica d'energia en la reorientació –l'àrea de sota la corba esforç-deformació que s'indica en la Fig. 7. 11- en aquest cas es pot aproximar a l'equació 7.2,

$$E_{reor} \approx \frac{1}{2} \cdot \Delta\varepsilon \cdot \Delta\sigma \quad (eq. 7.2)$$

On, d'acord amb els resultats experimentals,  $\Delta\varepsilon$  pren un valor de 0.015 (1.5 % de deformació) i s'estima que  $\Delta\sigma$  val 1 MPa.

En el present estudi, l'energia magnètica es pot considerar igual a la constant d'anisotropia magnèticocristal·lina,  $K_u$ , ja que el camp magnètic s'aplica en la direcció normal al pla de fàcil imantació [ref 15][ref 18][ref 19]. En l'aliatge Ni<sub>49</sub>Fe<sub>18</sub>Ga<sub>27</sub>Co<sub>6</sub> el valor de  $K_u$  és de  $1.15 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$  [ref 15], que equival a 0.115 MPa. Així doncs, donant valors numèrics, es comprova que la l'equació 7.1 es compleix.

$$0.115 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3} > \frac{1}{2} \times 0.015 \times 1 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3} = 0.075 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3} \quad (eq. 7.3)$$

L'altra condició per a que sigui possible la magnetostricció, consisteix en que l'esforç de cisalla magnètic,  $\tau_{mag}$ , ha de ser igual o superior a l'esforç de cisalla mecànic,  $\tau_{reor}$ . En aquest cas el  $\tau_{mag}$  es pot calcular amb una certa precisió:

$$\tau_{mag} = \frac{K}{s} = \frac{0.115 \text{ MPa}}{0.314} = 0.37 \text{ MPa} \quad (eq. 7.4)$$

On el *twinning shear*,  $s$ , es calcula a partir dels paràmetres de xarxa de la martensita (valors d' $a$  i  $c$ , expressats en nanòmetres, foren determinats mitjançant difracció d'electrons –TEM-), en aquests cas de la martensita no modulada 2M.

$$s = \frac{1 - \left(\frac{c}{a}\right)^2}{\left(\frac{c}{a}\right)} = \frac{1 - \left(\frac{0.272}{0.318}\right)^2}{\left(\frac{0.272}{0.318}\right)} = 0.314 \quad (\text{eq. 7.5})$$

Mentre que per a la tensió de cisalla mecànica,  $\tau_{\text{mec}}$ , es pot fer un càlcul a partir d'una estimació de la tensió uniaxial de reorientació,  $\Delta\sigma$ , obtinguda en la corba esforç-deformació de reorientació en fase martensita i que s'estima en 1 MPa. Segons els eixos de la fase austenítica, la direcció d'aplicació del camp és la [010], el pla de macla és el (011) i la direcció del maclat és la [011]. Per tant, els angles  $\phi$  –angle que formen la direcció d'aplicació del camp magnètic amb la normal al pla de macla- i  $\lambda$  –angle que formen la direcció d'aplicació del camp magnètic amb la direcció del maclat- són de 45 °. Aleshores, tenint en compte el factor d'Schmidt, l'esforç resultant és el següent,

$$\tau_{\text{reor}} = \Delta\sigma \cos \phi \cos \lambda = \frac{1}{2} \Delta\sigma \approx 0.5 \text{MPa} \quad (\text{eq. 7.6})$$

Tot i que el valor de  $\tau_{\text{mec}}$  és major que el de  $\tau_{\text{mag}}$ , els valors són similars –cal recordar que  $\tau_{\text{mec}}$  és sols una estimació-. D'aquesta manera, sembla que l'esforç de cisalla exercit pel camp magnètic sobre l'aliatge és aproximadament equivalent a la tensió de cisalla necessària per reorientar.

Segons el resultat de l'equació 7.3, l'energia magnètica disponible és molt superior a l'energia utilitzada en la reorientació –obviant l'energia que aporta la tensió mecànica addicional-. El fet que la tensió màxima que pot realitzar el camp magnètic en la mostra és d'aproximadament 0.4 MPa -equació 7.5-, indica que la única manera d'aprofitar l'energia magnètica disponible (augmentar l'àrea per sota de la corba  $\sigma$ - $\epsilon$ ) seria generant grans deformacions. Però per que això fóra possible el pendent del 'plateau' de reorientació hauria de ser molt baix, per que així l'increment d'esforç necessari fos inferior a la tensió màxima que pot realitzar el camp magnètic.

## 7.4 Conclusions

El present treball mostra la possibilitat de que un estructura martensítica no modulada,  $L1_0$ , com es el cas de l'aliatge  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ , es deformi (elongació) per l'acció d'un camp magnètic, assistida per un esforç mecànic en condicions de tensió. Orientant les variants en la direcció adequada, el camp magnètic genera una tensió mecànica sobre el pla de fàcil imantació, el pla  $a$ - $b$ , que provoca una alineació d'aquest pla en la direcció  $y$ , amb la qual cosa l'eix  $c$ , l'eix llarg, passa a orientar-se en la direcció  $z$ , generant un allargament de la mostra.

Educant l'aliatge mitjançant cicles de tensió i de compressió, de forma alterna, s'aconsegueix crear un zona aproximadament monovariant amb l'eix  $c$  disposat perpendicularment a la direcció d'aplicació de la tensió i paral·lel a la direcció assignada com a  $y$ , en la que posteriorment s'aplica el camp magnètic. Aplicant un camp magnètic d' 14 kOe s'assoleixen deformacions de fins al 2.7 %. El grau d'MFIS assolit depèn del grau d'enduriment del procés de reorientació. S'ha determinat experimentalment que l'esforç que efectua el camp equival a un esforç mecànic d'aproximadament 1 MPa.

Els valors de deformació obtinguts mitjançant aquest mètode queden lluny del màxim teòric, d'aproximadament el 15 % -cal recordar que només una de les variants amb l'eix  $c$  horitzontal és reorienta-, però obren la possibilitat de que les estructures martensítiques no modulades puguin tenir aplicabilitat sota condicions de tensió.

## Referències

[ref 1] K. Ullakko, J.K. Huang, C. Kanter, V.V. Kokorin, R. C. O'Handley, *Large magnetic-field-induced strains in Ni<sub>2</sub>MnGa single crystals*. Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 1966-1968.

[ref 2] J. Pons, E. Cesari, C. Seguí, F. Masdeu, R. Santamarta *Ferromagnetic shape memory alloys: Alternatives to Ni–Mn–Ga*. Mat Sci and Eng A 481-482 (2008) 57-65.

[ref 3] A. A. Likhachev, K. Ullakko. *Magnetic-field-controlled twin boundaries motion and giant magneto-mechanical effects in Ni–Mn–Ga shape memory alloy*. Phys. Lett. A 275 (2000) 142-151.

[ref 4] V.A. L'vov, S.P. Zagorodnyuk and V.A. Chernenko. *A phenomenological theory of giant magnetoelastic response in martensite*. Eur. Phys. J. B 27 (2002) 55-62.

[ref 5] T. Kakeshita, T. Fukuda and T. Takeuchi. *Magneto-mechanical evaluation for twinning plane movement driven by magnetic field in ferromagnetic shape memory alloys*. Mat. Sci. Eng. A 438-440 (2006) 12-17.

[ref 6] S. J. Murray, M. Marioni, S. M. Allen, R. C. O'Handley and T. A. Lograsso. *6% magnetic-field-induced strain by twin-boundary motion in ferromagnetic Ni–Mn–Ga*. Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 886-888.

[ref 7] A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska, and K. Ullakko. *Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase*. Appl. Phys. Lett. 80, 1746 (2002).

[ref 8] J. Pons, V.A. Chernenko, R. Santamarta, E. Cesari. *Crystal structure of martensitic phases in Ni–Mn–Ga shape memory alloys*. Acta Mat. 48 (2000) 3027-3038.

[ref 9] O. Heczko, L. Straka, K. Ullakko, *Relation between structure, magnetization process and magnetic shape memory effect of various martensites occurring in Ni-Mn-Ga alloys*. J. Phys. IV France 111 (2003) 959-962.

[ref 10] K. Oikawa, T. Ota, Y. Sutou, T. Ohmori, R. Kainuma, K. Ishida. *Magnetic and Martensitic Phase Transformations in a  $\text{Ni}_{54}\text{Ga}_{27}\text{Fe}_{19}$  Alloy*. Mater. Trans. 43 (2002) 2360-2362.

[ref 11] K. Oikawa, T. Ota, T. Ohmori, Y. Tanaka, H. Morito, A. Fujita, R. Kainuma, K. Fukamichi, K. Ishida. *Magnetic and martensitic phase transitions in ferromagnetic Ni-Ga-Fe shape memory alloys*. Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 5201-5203.

[ref 12] R. Santamarta, J. Font, J. Muntasell, F. Masdeu, J. Pons, E. Cesari, J. Dutkiewicz. *Effect of ageing on the martensitic transformation of Ni-Fe-Ga alloys*. Scripta Mat. 54 (2006) 1105-1109.

[ref 13] H. Morito, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma, K. Ishida, and K. Oikawa. *Magnetic-field-induced strain of Fe-Ni-Ga in single-variant state*. Appl. Phys. Lett. 83, 4993-4995 (2003) .

[ref 14] H. Morito, K. Oikawa, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma, K. Ishida and T. Takagi. *Effects of partial substitution of Co on magnetocrystalline anisotropy and magnetic-field-induced strain in NiFeGa alloys*. J. Mag. Mag. Mat. 290-291 (2005) 850-853.

[ref 15] Morito, H.; Fujita, A.; Oikawa, K.; Ishida, K.; Fukamichi, K.; Kainuma, R. *Stress-assisted magnetic-field-induced strain in Ni-Fe-Ga-Co ferromagnetic shape memory alloys* Applied Physics Letters 90 062505 (2007).

[ref 16] F. Masdeu, J. Pons, E. Cesari,<sup>1</sup>S. Kustov, and Y. I. Chumlyakov. *Magnetic-field-induced strain assisted by tensile stress in  $L1_0$  martensite of a Ni-Fe-Ga-Co alloy*. Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 152503 .

[ref 17] Heczko, O. and Straka L. *Temperature dependence and temperature limits of magnetic shape memory effect*. Journal of applied physics. Vol 94, num 11 (2003) 7139.

[ref 18] Okamoto, N.;Fukuda, T.; Kakeshita, T. *Temperature dependence of rearrangement of martensite variants by magnetic field in 10M, 14M and 2M martensites of Ni–Mn–Ga alloys*. Mat. Sci. and Eng. A, 481-482 (2008) 306-309.

[ref 19] H. Shima, K. Oikawa, A. Fujita, K. Fukamichi, K. Ishida, S. Nakamura, T. Nojima. *Magnetocrystalline anisotropy energy in  $L1_0$ -type CoPt single crystals*. J. Mang. & Magn Mat. 290-291 (2005) 566-569.



# Capítol 8

## Conclusions generals

La presència de precipitats de fase  $\gamma$  afecta de forma notable el comportament mecànic dels aliatges policristal·lins Ni-Fe-Ga. Els precipitats de fase  $\gamma$  tenen diferents efectes depenent de la seva ubicació: intergranular o intragranulars. Els aliatges lliures de precipitats intergranulars, o bé amb un contingut molt baix, mostren una gran fragilitat a causa de la reduïda cohesió entre grans adjacents. Els precipitats intergranulars milloren la cohesió entre grans, causant un augment de la ductilitat de l'aliatge. A mesura que augmenta el contingut d'aquestes partícules, la deformació associada a la transformació disminueix i l'enduriment del 'plateau' de transformació esdevé més elevat. La presència de precipitats intragranulars redueix de forma més important la fracció de volum d'austenita susceptible de transformar a martensita. A més, a causa de canvis de composició, existeix una regió al voltant dels precipitats no susceptible de transformar en el mateix domini de temperatures que la resta de la

matriu. Les partícules situades a l'interior del gra provoquen la formació de plaques de martensita de dimensions reduïdes, com a conseqüència de l'acomodació elàstica dels camps de tensions inhomogènies al voltant dels precipitats. Tot això dóna lloc a una disminució en la deformació macroscòpica associada a la transformació. Els precipitats intragranulars causen, també, un augment del mòdul elàstic de l'austenita i un increment en l'enduriment durant la transformació martensítica induïda per esforç o la reorientació de variants.

L'entrenament de les mostres inherent al ciclatge superelàstic en compressió condueix a l'efecte doble memòria, amb una deformació associada entre el 0.7 i l' 1.1 %. Mitjançant ciclatge termomecànic, s'assoleixen deformacions en doble memòria més elevades, de fins a 1.7 % en l'aliatge B-T2, encara que és possible que la raó d'aquestes grans deformacions en doble memòria sigui l'acumulació d'un nombre major de cicles en ciclatge termomecànic que en compressió simple. El grau de deformació en l'efecte doble memòria depèn del nombre de cicles mecànics acumulats, així com de la distribució de precipitats. En els aliatges A-T2 i B-T2 –amb uns 20 cicles-, la deformació és inferior a l'aliatge C-T6 –amb uns 40 cicles-. I, com s'observa en els cicles esforç-deformació, la deformació disminueix en augmentar la quantitat de precipitats intragranulars.

Els cicles mecànics a compressió tenen altres efectes sobre la transformació martensítica induïda per temperatura. Les dislocacions creades al voltant dels precipitats donen lloc a una disminució de la histèresi entre un 20 i un 30 %, respecte de l'estat inicial. D'altra banda, els elevats esforços assolits en els cicles de compressió –superiors a 450 MPa- generen un camp inhomogeni d'esforços residuals que provoquen un eixamplament del domini de temperatures de transformació. Finalment, la martensita retinguda en els aliatges que contenen precipitats intragranulars condueix a una disminució del calor mesurat en el pic de la transformació martensítica.

Com és d'esperar, l'esforç crític per a iniciar la transformació augmenta en augmentar la temperatura d'assaig -en compressió simple-, mentre que la temperatura crítica d'inici de la transformació augmenta amb l'esforç extern aplicat –en ciclatge termomecànic-. En ambdós tipus d'assaigs, els aliatges estudiats presenten una dependència lineal de l'esforç crític amb la temperatura tant sota compressió simple com en ciclatge termomecànic, dins els dominis de temperatura i esforç estudiats,

respectivament. Els valors de les constants de Clausius-Clapeyron són el punt on es troben les diferències més significatives entre els dos tipus d'assaigs. L'origen d'aquestes diferències radica en el mètode de determinació de les esmentades constants. Com s'ha vist, el mètode utilitzat en el cas dels assaigs de compressió simple dona un valor de la constant menor als valors reals. En el cas del ciclatge termomecànic, la determinació de la constant de Clausius-Clapeyron és un dels punts més problemàtics, ja que el valor depèn molt del criteri utilitzat. En qualsevol cas, existeix una dependència directa del valor de la constant de Clausius-Clapeyron amb la distribució de precipitats, ja que en augmentar la quantitat de precipitats intragranulars augmenta el valor de la constant.

En els aliatges que no contenen precipitats intragranulars, l'entrenament sota ciclatge termomecànic promou la formació de nous grups de variants d'acord amb el sentit de l'esforç aplicat. En les mostres no entrenades en la majoria de grans s'hi troben sistemes amb quatre variants que s'autoacomoden. En canvi, en la mostra ciclada s'observa un elevat nombre de grans amb dominis de variants orientades en diferents direccions, adaptant-se a la deformació dels grans veïns quan la mostra és sotmesa a esforç. Aquests diferents grups de variants normalment venen delimitats per les fronteres de gra dels grans veïns i són els causants de l'efecte doble memòria. A nivell estructural, tant en compressió simple com en ciclatge termomecànic, amb la transformació martensítica es generen un elevat nombre de dislocacions individuals o combinades (superdislocacions), com a conseqüència de que la fase matriu es troba en estat ordenat.

L'estudi de monocristalls permet determinar certes propietats en funció de la orientació cristal·lina amb la qual cosa és possible establir correlacions amb dades teòriques de manera acurada. L'aliatge monocristal·lí  $\text{Ni}_{51.5}\text{Fe}_{21.5}\text{Ga}_{27}$ , de baixa temperatura de transformació ( $M_s$ , entre 160 i 210 K, depenent del grau d'ordre) presenta un comportament superelàstic en un ample domini de temperatures, en el que existeix una dependència lineal de l'esforç crític amb la temperatura d'assaig, amb unes constants de Clausius-Clapeyron al voltant de  $3.5 \text{ MPa}\cdot\text{K}^{-1}$  per a les mostres orientades en [100] i d'uns  $2.5 \text{ MPa}\cdot\text{K}^{-1}$  quan la càrrega s'aplica en la direcció [110]. S'ha trobat que l'interval de treball en el que es possible obtenir comportament superelàstic perfecte sense induir deformació plàstica, és d'aproximadament 160 K per damunt d' $M_s$ , en aplicar l'esforç en la direcció [100].

El grau d'ordenament de la matriu sembla tenir un efecte apreciable en la forma dels cicles mecànics. Els cicles mecànics corresponents a les mostres amb baix grau d'ordenament  $L2_1$ , presenten un 'plateau' amb un enduriment més elevat que la mostra amb alt grau d'ordenament  $L2_1$ . L'altre diferència a destacar, és que la mostra amb alt grau d'ordenament  $L2_1$  presenta una histèresi substancialment superior a les de baix grau d'ordenament  $L2_1$ .

Un dels punts més rellevants de l'estudi d'aquest monocristall és el de la dependència de la deformació associada a la transformació martensítica induïda per esforç amb la temperatura. Aquest fenomen es deu a la variació de la tetragonalitat (relació  $c/a$ ) de l'estructura cristal·lina. D'acord amb aquesta afirmació, la relació  $c/a$  es fa més propera a 1 (menys tetragonalitat) a mesura que el material s'escalfa, en conseqüència la deformació associada a la transformació martensítica disminueix. La variació de deformació amb la temperatura determinada experimentalment és de  $0.025 \% \cdot K^{-1}$ , que coincideix perfectament amb els estudis de dependència de la tetragonalitat (relació  $c/a$ ) amb la temperatura, realitzats en la martensita tèrmica 10M d'un aliatge Ni-Mn-Ga.

En les mostres orientades en  $[100]$  s'ha observat l'efecte de la deformació plàstica en la deformació en doble memòria. Tenint en compte que el nombre de cicles sota compressió (cicles d'entrenament) és aproximadament el mateix, la deformació en doble memòria hauria de ser semblant en totes les mostres. Però el resultat és que a les mostres que han arribat a deformar plàsticament durant el ciclatge, la deformació en doble memòria es redueix a una quarta part, o fins i tot s'elimina totalment l'efecte doble memòria en el cas que la deformació plàstica sigui molt severa.

A partir de l'estudi mitjançant TEM s'ha determinat que les dislocacions creades per ciclatge superelàstic tenen un vector de Burgers del tipus  $\mathbf{b} = \frac{1}{2}\langle 100 \rangle$  i línia de dislocació  $\mathbf{u} = \langle 111 \rangle$  ò  $\langle 100 \rangle$  respecte de la cel·la  $L2_1$ . L'estudi indica, també, que aquestes dislocacions es generarien per deformació plàstica de la martensita com a conseqüència dels esforços interns generats durant la transformació.

Amb l'addició de Co al sistema Ni-Fe-Ga es produeixen algunes variacions en el comportament superelàstic de l'aliatge. En monocristalls  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  la constant de

Clausius-Clapeyron d'aproximadament  $2.5 \text{ MPa}\cdot\text{K}^{-1}$  en orientació [100], un valor sensiblement diferent al dels aliatges ternaris Ni-Fe-Ga. A més la dependència de la deformació de transformació amb la temperatura, de  $0.013 \text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$ , difereix bastant del sistema Ni-Fe-Ga.

Un aspecte molt interessant de l'aliatge  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  és la gran deformació en doble memòria que s'assoleix després de realitzar un nombre relativament baix de cicles superelàstics. S'obtenen valors de 5.6 % de deformació, que corresponen al 100% de la deformació induïda en els cicles d'entrenament. El nombre de cicles necessaris per a educar la mostra és d'uns 18 cicles. En canvi, per ciclatge termomecànic, s'assoleix un a deformació màxima del 3% en doble memòria, és a dir un 60 % de la deformació total, en aproximadament setze cicles.

És molt destacable la notable reducció de l'esforç de reorientació en martensita que experimenten les mostres amb doble memòria en comparació amb altres tractaments com per exemple l'aplicació de cicles de reorientació en compressió i tensió de manera alterna. Segons l'estudi realitzat, en la corba de reorientació es forma un tram d'un 2 % de deformació amb un esforç màxim de 2 MPa. Això significa que s'aconsegueix que la mobilitat dels plans de macla sigui molt elevada en aquest domini d'esforços. Aquest fet és especialment interessant si es té en compte que la martensita no modulada  $L1_0$  és una fase de molt difícil mobilitat en comparació amb les martensites modulades 10M i 14M.

En una mostra que presenta doble memòria, es pot establir que els processos de reorientació mecànica en fase martensítica i de deformació induïda tèrmicament sota càrrega opositora semblen ser equivalents en termes d'esforç. D'aquesta manera, a partir de la corba de reorientació es podria predir quina seria la deformació en un cicle termomecànic sota una tensió antagònica coneguda. Així doncs, tot i que la reorientació en martensita i la transformació sota esforç des d'austenita són processos de diferent naturalesa, existeix una correlació entre ells. L'aliatge  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  educat a doble memòria és capaç de realitzar un treball màxim durant la transformació directa austenita  $\rightarrow$  martensita de  $2.3\cdot 10^5 \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$ , unes tres vegades superior al treball que és capaç de realitzar un aliatge amb memòria de forma base Cu (Cu-Zn-Al).

En el present treball s'ha mostrat la possibilitat de que una estructura martensítica no modulada,  $L1_0$ , com es el cas de l'aliatge  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ , es deformi en elongació per l'acció d'un camp magnètic, amb l'assistència d'un esforç de tensió. Orientant les variants en la direcció adequada, el camp magnètic genera una tensió mecànica sobre el pla de fàcil imantació, el pla  $a-b$ , que provoca una alineació d'aquest pla en la direcció del camp, amb la qual cosa l'eix  $c$ , l'eix llarg, passa a orientar-se en una direcció perpendicular al camp, generant un allargament de la mostra. Aplicant un camp magnètic d' 14 kOe s'assoleixen deformacions de fins al 2.7 %. A partir d'aquesta mesura, i juntament amb altres assaigs complementaris, s'ha determinat experimentalment que l'esforç que efectua un camp de 14 kOe equival a un esforç mecànic d'aproximadament 1 MPa, en aquest aliatge. Aquest resultat permet considerar la martensita no modulada com també útil en aplicacions d'actuació magnètica.

# APÈNDIX 1

## Calibratge de la màquina d'assaigs

### Zwick Z100

Les corbes esforç-deformació presentades en els diferents capítols d'aquest treball s'han obtingut a partir de les mesures de força i desplaçament de la màquina d'assaigs Zwick Z100. Les dades de força es mesuren mitjançant una cel·la de càrrega, que permet mesurar fins a 100 kN. D'altra banda, els valors de desplaçament s'han efectuat a partir de les dades de desplaçament dels travessers de la màquina d'assaigs. Lògicament, en realitzar un esforç els travessers també pateixen una certa deformació elàstica. Malgrat que aquesta deformació elàstica és molt petita en tant per cent, la llargària del travesser és d'aproximadament 1 m, de forma que la deformació total que pateixen els travessers pot ser de l'ordre de  $10^2$   $\mu\text{m}$  per als esforços utilitzats en les

mesures dels aliatges estudiats en el present treball. La deformació que mesura la màquina correspon a la suma de la deformació de la mostra més la dels travessers, no únicament a la deformació de la mostra. Atès que la deformació dels travessers no és menyspreable en comparació amb la deformació de la mostra, és necessari fer una correcció dels valors de deformació que s'obté de la màquina d'assaigs.

Realitzant un assaig en blanc, és a dir, una compressió dels travessers, permet conèixer quina és la deformació que pateixen per a cada valor d'esforç (Fig. A1). Fent un promig de diverses mesures, s'obté que la deformació dels travessers de la màquina és de 52700 N/mm.

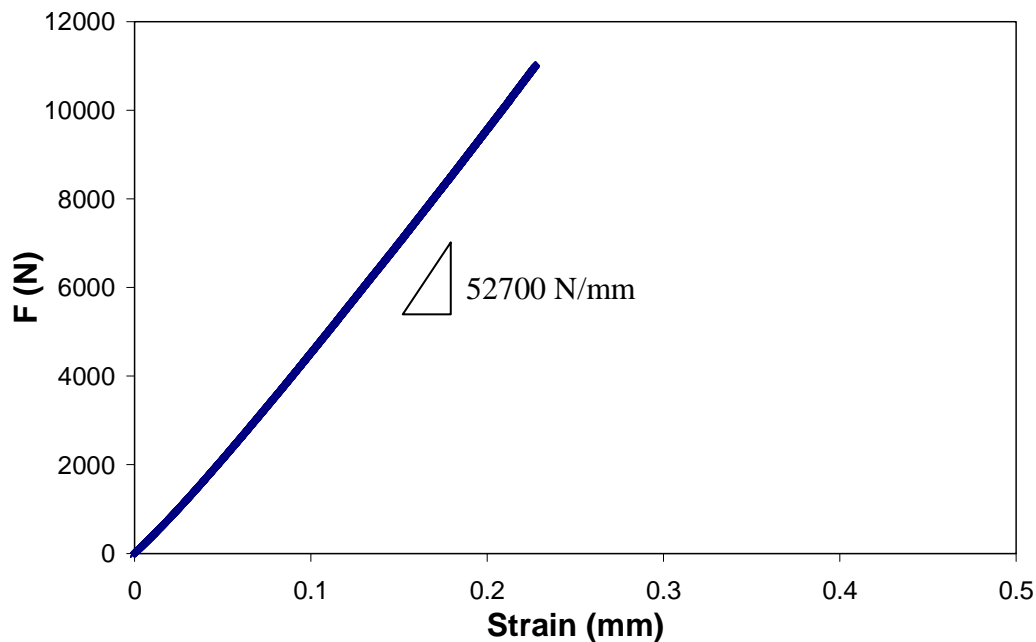


Fig. A1 Corba esforç-deformació corresponent a un assaig en blanc de la màquina d'assaigs Zwick Z100.

A partir d'aquesta dada, per a obtenir el valor de deformació utilitzat en les corbes F- $\epsilon$  per a cada valor d'F,  $\epsilon_{\text{mostra}}$ , es resta la deformació causada pels travessers,  $\epsilon_{\text{màquina}}$ , de la deformació total mesurada (mostra i travessers),  $\epsilon_{\text{total}}$ , per a cada valor d'esforç (equació 1). On la deformació dels travessers es determina a partir del quocient entre la força, F, i el factor de correcció obtingut prèviament (52700 N/mm).



$$\varepsilon_{mostra} = \varepsilon_{total} - \varepsilon_{màquina} = \varepsilon_{total} - \frac{F}{52700} \quad (eq. 1)$$

D'altra banda s'han enregistrat mesures esforç-deformació en la mateixa màquina d'assaigs, mesurant la deformació amb un sensor LASER extern i l'esforç amb la cel·la de càrrega de la pròpia màquina d'assaigs. Amb el sensor LASER es mesura únicament la deformació de la mostra, i no la deformació també dels travessers.

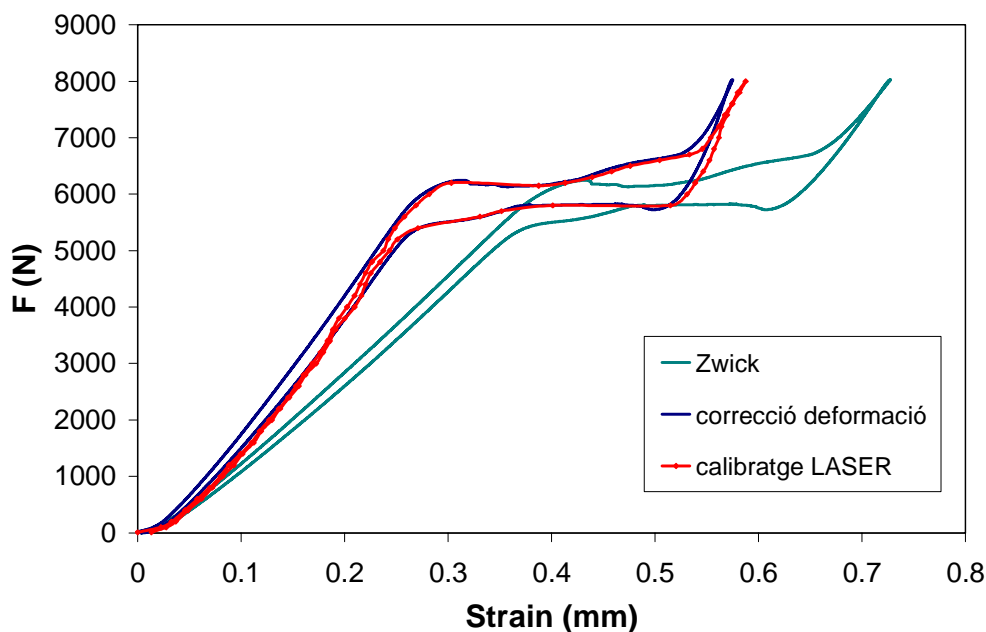


Fig. A2 Corbes esforç-deformació corresponents a una mostra  $Ni_{51.5}Fe_{21.5}Ga_{27}$  monocristal·lina en la direcció [100] a 120K per damunt d' $M_s$ , en mode compressió. El gràfic permet comparar entre la corba de la màquina Zwick, la corba corregint la deformació i la corba mesurant la deformació amb un sensor LASER extern.

Com es pot apreciar en el la figura A2, corregint la deformació per a cada valor d'esforç s'aconsegueix corregir el pendent de la zona elàstica en fase austenítica. A partir de la corba de la màquina el mòdul elàstic és de 10 GPa, mentre que corregint la deformació amb l'equació 1 el mòdul augmenta fins a 16 GPa. La quantitat de

deformació associada al 'plateau' no varia en aplicar la correcció, ja que en mantenir l'esforç constant no hi ha variació de deformació –elàstica- dels travessers.

En comparar la corba corregida amb la corba LASER, s'observa que els 'plateaus' corresponents a la transformació pràcticament es superposen. On sí s'observen variacions és en la zona elàstica de l'austenita. Tot i que la transformació comença en el mateix punt de deformació, el camí que segueixen ambdues corbes és lleugerament diferent. Així com en la corba amb correcció de deformació el camí és pràcticament lineal, en el calibratge LASER el procés de càrrega i descàrrega és presenta una curvatura més pronunciada. Prenent la corba LASER com a patró, la correcció de la deformació es pot considerar com a vàlida per a esforços d'aquest ordre. Aquesta major curvatura del calibratge LASER, causa que a esforços menors a 4000-5000 N existeix una petita desviació –cap a deformacions més grans- del calibratge LASER front a la corba corregida, tal i com mostren les figures A3 i A4. Cal afegir que en realitzar assaigs de reorientació en fase martensítica, la deformació romanent mesurada amb un pern micromètric coincideix perfectament amb la deformació romanent de la corba esforç-deformació mesurada per la màquina d'assaigs.

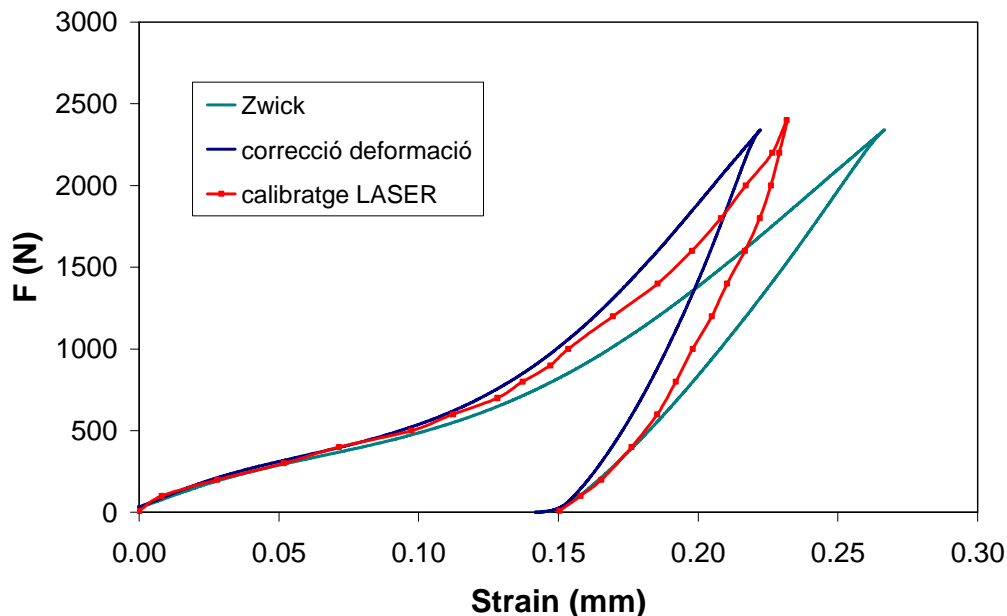


Fig. A3 Corbes esforç-deformació corresponents a una mostra  $Ni_{53}Fe_{18}Ga_{27}$  (aliatge C-T6 dels capítols 3 i 4) policristal·lina per sota d' $M_f$  en mode compressió.

En la figura A4, es mostra un cicle gairebé superelàstic que transcorre per sota dels 1000 N, en el qual el calibratge LASER és més proper a la corba de la màquina que a la corba corregida. Això coincideix amb el fet que la corba de la figura A2, per sota de 1000 N el calibratge LASER és més proper a la corba de la màquina que no pas a la corregida. En qualsevol cas la corba corregida indica una deformació total de 510  $\mu\text{m}$ , per 530  $\mu\text{m}$  de la corba LASER, que significa una diferència del 4% per defecte. La deformació total en la corba de la màquina és de 540  $\mu\text{m}$ , de manera que la diferència respecte de la corba LASER és d'un 2% per excés.

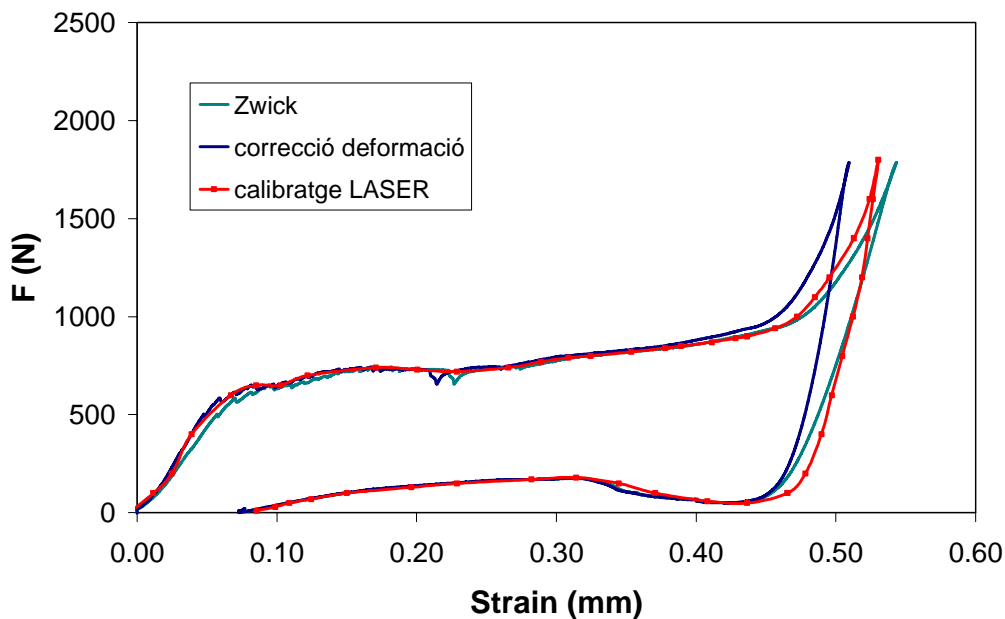


Fig. A4 Corbes esforç-deformació corresponents a una mostra  $\text{Ni}_{51.5}\text{Fe}_{21.5}\text{Ga}_{27}$  monocristal·lina en la direcció  $[100]$  a la temperatura  $A_f$  en mode compressió.

Finalment, es va realitzar un calibratge amb una mostra d'un material més dur per a comprovar la precisió en la determinació del mòdul elàstic (Fig. A5). Les mesures es varen efectuar en el domini de tensions del règim elàstic. En primer lloc es va enregistrar un cicle sota esforç de tensió, utilitzant un extensòmetre per a mesurar la deformació de la mostra (l'extensòmetre només pot ser utilitzat en mostres de no menys de 50 mm de longitud). A partir d'aquest assaig es va determinar que el mòdul elàstic és d'aproximadament 110 GPa. En realitzar un cicle sota compressió, la corba de la màquina d'assaigs presenta una deformació elàstica excessivament elevada, que donaria lloc a un mòdul de Young de 17 GPa. Aplicant la correcció de deformació, la

deformació elàstica decreix –s’elimina la deformació elàstica dels travessers de la màquina- donant lloc a un mòdul elàstic d’uns 125 GPa. Mitjançant el calibratge LASER, el mòdul que s’obté és d’uns 115 GPa. Cal indicar que tant la corba amb la correcció de deformació com la del calibratge LASER no són lineals. Per això els mòduls elàstics indicats s’han determinat a partir dels valors de esforç i deformació màxims. Així doncs, mesurant la deformació mitjançant un extensòmetre, un sensor LASER o corregint la deformació de la màquina d’assaigs, s’obté uns valors de mòdul elàstic molt propers entre ells.

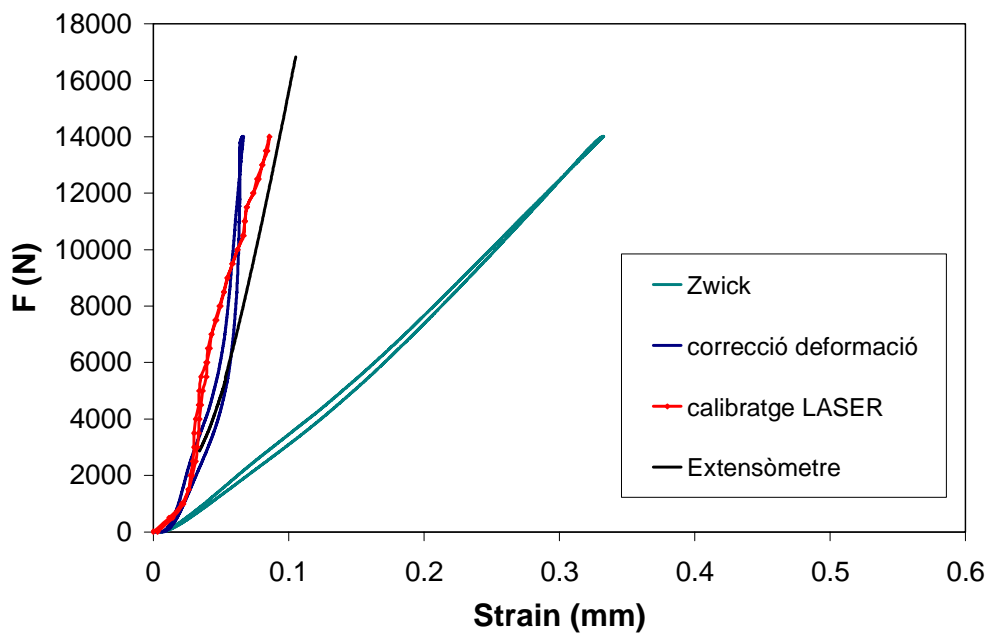


Fig. A5 Corbes esforç-deformació corresponents a una policristal·lina d'acer en mode de compressió mesurant la deformació amb el desplaçament dels travessers i amb un sensor LASER, i en mode de tensió utilitzant un extensòmetre.

Després de totes les mesures realitzades, es considera que la correcció de deformació aplicada en les corbes esforç-deformació que s'inclouen en el present treball són vàlides, és a dir, que l'error comès en mesurar de deformació en les esmentades corbes entra dins un marge acceptable. Cal afegir que en materials tous, com són els aliatges amb memòria de forma, i dels quals se'n pretén mesurar la deformació associada a la transformació, l'error en la mesura de la deformació és menor que en materials durs, ja que la deformació és menys sensible a l'esforç aplicat.

## Articles publicats per l'ator

- F. Masdeu, J. Pons, C. Seguí, E. Cesari, J. Dutkiewicz. *Some features of Ni–Fe–Ga shape memory alloys under compression*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 290-291 (2005) 816-819
- R. Santamarta, J. Font, J. Muntasell, F. Masdeu, J. Pons, E. Cesari, J. Dutkiewicz. *Effect of ageing on the martensitic transformation of Ni–Fe–Ga alloys*. Scripta Materialia, 54 (2006) 1105-1109
- J. Font, J. Muntasell, R. Santamarta, F. Masdeu, J. Pons, E. Cesari, C. Seguí, J. Dutkiewicz. *Effect of ageing in Ni–Fe–Ga ferromagnetic shape memory alloys*. Materials Science and Engineering: A, 438-440 (2006) 919-922
- S. Kustov, F. Masdeu, and E. Cesari. *Mechanomagnetic spectroscopy of phase transitions in ferromagnetic shape memory alloys*. Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 061917
- F. Masdeu, J. Pons, R. Santamarta, E. Cesari, J. Dutkiewicz. *Effect of precipitates on the stress–strain behavior under compression in polycrystalline Ni–Fe–Ga alloys*. Materials Science and Engineering: A, 481-482 (2008) 101-104
- J. Pons, E. Cesari, C. Seguí, F. Masdeu, R. Santamarta. *Ferromagnetic shape memory alloys: Alternatives to Ni–Mn–Ga*. Materials Science and Engineering: A, 481-482 (2008) 57-65
- F. Masdeu, J. Pons, E. Cesari, S. Kustov, and Y. I. Chumlyakov. *Magnetic-field-induced strain assisted by tensile stress in  $L1_0$  martensite of a Ni–Fe–Ga–Co alloy*. Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 152503

