



Caracterización de la dinámica de vacantes en aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma del sistema NiMnGa

MEMORIA

presentada para optar al grado de Doctor por la UPV/EHU
por

David Mérida Sanz

Dirigida por
Dr. Fernando Plazaola Muguruza

Leioa, 20 de Junio del 2016

Departamento de Electricidad y Electrónica
Elektrika eta Elektronika Saila

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Materiales activos	3
1.2. Transformación martensítica	5
1.3. Aleaciones Ni-Mn-Ga	6
1.3.1. Descripción general	8
1.3.2. Fases de alta temperatura	8
1.3.3. Fase martensítica	10
1.4. Influencia de la composición	11
1.5. Influencia del orden atómico	12
1.6. Objetivos y estructura de la tesis	14
2. Técnicas experimentales	17
2.1. Preparación de las muestras	17
2.1.1. Elaboración de las aleaciones	17
2.1.2. Tratamientos térmicos	18
2.1.2.1. Homogeneización	19
2.1.2.2. Templado	19
2.1.2.3. Recocidos	19
2.1.3. Preparación de la muestra	20
2.2. Técnicas de Caracterización	21
2.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido	21
2.2.2. Calorimetría Diferencial de barrido (DSC)	23
2.2.2.1. Descripción general del equipo experimental	23
2.2.2.2. Transformaciones de fase y procesos estudiados en el DSC	25
2.2.3. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)	26
2.3. Espectroscopía de aniquilación de positrones	28
2.3.1. Descubrimiento del positrón	28
2.3.2. Aniquilación del positrón	29
2.3.3. Espectroscopía de tiempos de vida por aniquilación de positrones	30
2.3.4. Descomposición de espectros PALS	35
2.3.5. Modelo de atrapamiento	36

2.3.5.1.	Atrapamiento de positrones	36
2.3.5.2.	Modelo cinético de atrapamiento	37
2.3.5.3.	Modelo de una trampa	38
3.	Caracterización física y medidas PALS en recocido isócrono en NiMnGa	41
3.1.	Composición y microestructura	43
3.1.1.	Clasificación de las muestras	43
3.1.2.	Determinación de la microestructura de las muestras	44
3.2.	Caracterización de la transformación martensítica y magnética	46
3.2.1.	Calorimetría diferencial de barrido	46
3.2.2.	Medidas magnéticas	48
3.3.	Medidas PALS en recocidos isócronos	52
3.3.1.	Medidas PALS en muestras con $T_M \geq T_C$	54
3.3.1.1.	Descomposición de espectros	57
3.3.2.	Medidas PALS en muestras $T_M < T_C$	60
3.3.3.	Cálculo de la concentración de vacantes	62
3.4.	Resumen y conclusiones	66
4.	Simulación de la dinámica de vacantes en tratamientos térmicos	69
4.1.	Desarrollo del modelo	70
4.1.1.	Ecuaciones para tratamientos isoterms “ideales”	72
4.1.2.	Ecuaciones para tratamientos isócronos “ideales”	72
4.1.3.	Determinación de la evolución de C_V durante una rampa de calentamiento lineal	73
4.2.	Determinación de la evolución de C_V	75
4.3.	Análisis teórico de la C_V	81
4.3.1.	Influencia de C_0	82
4.3.2.	Influencia de S_V y E_F	83
4.3.3.	Influencia de $\frac{n}{\nu}$ y por analogía de β	86
4.3.4.	Influencia de E_M	86
4.4.	Resumen y conclusiones	89
5.	Caracterización de NiMnGa y comparación con las medidas experimentales	91
5.1.	Determinación de los 5P en muestras con $T_M > T_C$	92
5.1.1.	Estrategia para la determinación de los 5P	92
5.1.2.	Medidas experimentales en la determinación de los 5P en muestras con $T_M > T_C$	94
5.1.3.	Determinación de los 5P en muestras con $T_M > T_C$	97
5.1.3.1.	Muestras P1 y M1	97
5.1.3.2.	Muestra P2	99

5.1.4.	Efecto de T_M en la determinación de los 5P para muestras con $T_M > T_C$	100
5.1.5.	Discusión de los valores obtenidos	104
5.1.5.1.	Concentración inicial de vacantes C_0	104
5.1.5.2.	Distancia hasta sumideros, $\frac{n}{\nu}$	105
5.1.5.3.	Energía de migración, E_M	106
5.1.5.4.	Energía de formación de vacantes, E_F y factor entrópico, S_V	106
5.2.	Comparación entre recocidos isócronos simulados y medidos	108
5.3.	Comparación entre evolución de vacantes y picos	110
5.4.	Resumen y conclusiones	113
6.	Estudio de muestras con $T_M < T_C$	115
6.1.	Constantes elásticas y energías de migración y formación	116
6.2.	Determinación de $\frac{n}{\nu}$ y S_V compatibles con recocidos isócronos	120
6.2.1.	Estudio de la muestra con $T_M < T_C$	120
6.2.2.	Estudio de la muestra con $T_M \simeq T_C$	123
6.2.3.	Discusión de los valores obtenidos	124
6.3.	Resumen y conclusiones	124
7.	Conclusiones finales	127

Capítulo 1

Introducción

El gran desarrollo que la ciencia de materiales ha experimentado en los últimos años hace posible un nuevo enfoque en lo que a sensores y actuadores respecta. Se trata de la utilización de los denominados “materiales inteligentes”. Estos son materiales capaces de responder a cambios en su entorno mediante variaciones reversibles y controladas de alguna de sus propiedades físicas. Por ejemplo, los materiales piezoeléctricos, los materiales magnetostrictivos y las aleaciones con memoria de forma [1, 2, 3, 4], presentan un cambio de forma macroscópica bajo campos eléctricos, magnéticos y variación de temperatura, respectivamente.

En el caso de las aleaciones con memoria de forma (SMA) se produce una variación en la forma macroscópica al aumentar la temperatura por encima de cierto valor. Esta temperatura depende fuertemente de la composición [5], lo que permite controlar la temperatura de transformación, es decir, se puede hacer que el material actúe por encima de una temperatura determinada variando la composición.

Además si las aleaciones SMA son ferromagnéticas pueden presentar ciertas propiedades especiales producto del acoplamiento entre las propiedades estructurales y las magnéticas. Estas son las denominadas aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas (FSMA) [6].

En las FSMA se observa una deformación macroscópica al aplicar un campo magnético. En particular en la aleación $Ni_{48.8}Mn_{48.8}Ga_{21.5}$ monocristalina es donde se han obtenido los mayores valores de deformación inducida por campo; entorno a un 10 % [7]. Esto la convierte en una prometedora candidata en aplicaciones tecnológicas. La deformación macroscópica inducida por la variación de la temperatura en este tipo de aleaciones es debida a una transformación estructural denominada transformación martensítica (MT) [8]. Por lo tanto, la comprensión de ésta transformación y de los factores que la determinan son esenciales a la hora de diseñar materiales acordes con las necesidades tecnológicas.

En el sistema Ni_2MnGa la temperatura de transformación varía de 200 K [9] para la muestra estequiométrica a más de 800 K para muestras ricas en Ni y Mn [10]. Con lo que la composición es uno de los parámetros a tener en cuenta

de cara a la aplicación de estos materiales. Como la muestra estequiométrica Ni_2MnGa transforma a muy baja temperatura no es práctica desde un punto de vista tecnológico. Al aumentar la concentración de Ni o Mn la temperatura de transformación aumenta, por esta razón las muestras fuera de la estequiometría son las de mayor interés tecnológico. Sin embargo, se ha reportado que las muestras no estequiométricas presentan problemas tales como la aparición de precipitados [10].

A temperaturas superiores a las de la transformación martensítica, la aleación Ni_2MnGa presenta una estructura ordenada a segundos vecinos, $L2_1$. Sin embargo, al elevar la temperatura a temperaturas superiores a unos 1000 K, hay una transformación a una estructura ordenada a primeros vecinos, B2, (ver figura 1.4). En la estructura B2 las posiciones de los átomos de Mn y Ga son indistintas. Al someter el material a tratamientos térmicos por encima de 1000 K los átomos de Mn y Ga pueden ocupar posiciones que no corresponden a la estructura $L2_1$ ordenada, con lo que el grado de orden atómico disminuye (se entiende como mayor grado de orden atómico aquel que corresponde al ordenamiento a segundos vecinos $L2_1$ y el de menor grado el correspondiente a posiciones indistintas de Mn y Ga; estructura B2). Se ha observado que la temperatura de transformación martensítica varía para muestras de idéntica composición pero distinto grado de orden, inducido por tratamientos térmicos [11, 12]. De esta manera el tratamiento térmico al que la muestra ha sido sometida es un factor a tener en cuenta de cara a futuras aplicaciones.

La temperatura de transformación martensítica puede cambiar incluso al tratar la muestra a temperaturas moderadas. Este es el fenómeno conocido como estabilización de la martensita [13], el cual puede estar relacionado con procesos de ordenamiento atómico [14].

Para que todos los procesos anteriormente mencionados se produzcan es necesario que tenga lugar la difusión atómica, esto es, que los átomos migren de una posición a otra en el sólido. En el caso de la formación de precipitados ricos en Ni, átomos de Ni han de migrar desde la matriz hasta los precipitados. En los procesos de ordenamiento los átomos han de reconfigurarse para alcanzar las configuración de mayor orden.

Por otro lado, en el Ni-Mn-Ga la auto-difusión mediada por vacantes es el proceso energéticamente más favorable [15, 16, 17]. Por lo que un completo conocimiento de la difusión atómica requiere de una correcta comprensión de la dinámica de vacantes en el Ni-Mn-Ga.

La espectroscopia por aniquilación de positrones ha demostrado ser una técnica adecuada para el estudio las vacantes [18, 19]. En particular en aleaciones metálicas esta técnica ha demostrado ser fundamental en la comprensión de la dinámica de vacantes y su influencia en las propiedades de estos materiales [20]. Esta técnica permite determinar la concentración de vacantes y midiendo esta concentración tras diversos tratamientos térmicos es posible determinar el valor de parámetros tales como la energía de formación y de migración de las vacantes. Estas medidas permiten una completa caracterización de la dinámica de vacantes en las aleaciones estudiadas.

En la literatura correspondiente al sistema Ni_2MnGa se observa una cons-

tante referencia a las vacantes como responsables de la difusión atómica y de procesos de ordenamiento y variación en la temperatura de transformación martensítica [13, 14, 15]. Sin embargo, hasta la fecha no se ha realizado un estudio sistemático de la evolución de la concentración de vacantes en el sistema Ni_2MnGa . Cuestiones tan concretas como la concentración de vacantes retenidas durante el temple y su evolución a lo largo de tratamientos térmicos eran desconocidas. El presente trabajo pretende responder a estas cuestiones mediante un estudio exhaustivo de la dinámica de vacantes en aleaciones de NiMnGa empleando para ello la espectroscopia de aniquilación de positrones.

1.1. Materiales activos

Los materiales activos son aquellos que presentan una variación en alguna de sus propiedades físicas ante un estímulo externo. Un ejemplo de materiales activos son los materiales piezoeléctricos que responden a la presencia de campos eléctricos variando su forma macroscópica [1, 2]. Este cambio en la forma de los materiales piezoeléctricos viene dado por el desplazamiento de los iones del material en presencia de un campo eléctrico. Otra familia de materiales activos son los magnetostrictivos, que responden mecánicamente ante un campo magnético. Un ejemplo de material magnetostrictivo es el Terfenol-D [3]. Éste puede presentar deformaciones de hasta un 0.1% en presencia de un campo magnético. Todos los materiales magnetostrictivos que se usan en la actualidad tienen valores limitados de deformación, de entre 0.1 y 0.2%. Sin embargo, tanto los materiales magnetostrictivos como los piezoeléctricos pueden ser usados por su breve tiempo de respuesta en un amplio rango de frecuencias.

Entre los materiales activos, aquellos que responden a un estímulo externo con un cambio de su forma macroscópica, como los piezoeléctricos y los magnetostrictivos, son de especial interés tecnológico ya que pueden usarse como sensores y actuadores simultáneamente. Para su posible aplicación tecnológica han de tenerse en cuenta factores como su funcionalidad, fiabilidad, robustez...etc. Con lo que un conocimiento básico de sus propiedades físicas es fundamental. En la actualidad están en desarrollo una gran variedad de materiales activos.

Otro grupo interesante, entre los materiales activos, es aquel que presenta el efecto de memoria de forma (Shape Memory Alloys, SMA). Entre estos destaca el Nitinol (aleación de Ni-Ti) por su utilidad en aplicaciones comerciales. Este efecto, el de memoria de forma, fue descubierto en 1951 en una aleación de Au-Cd [21], aunque fue a partir del descubrimiento del Nitinol [22] cuando se comenzó a estudiar de forma más extensa. Otras aleaciones con memoria de forma son Au-Cd, Ag-Cd, Cu-Al-Ni, Cu-Zn y Cu-Zn-Al.

El interés en estos materiales se basa en su capacidad de recuperar su forma macroscópica original, tras ser deformados, al calentar el material por encima de cierta temperatura. Este es el denominado efecto de memoria de forma. Las aplicaciones potenciales en tecnología son muy amplias. Sin embargo, en la práctica se enfrentan a varios problemas en su implementación tecnológica. Uno de ellos es la limitada respuesta en frecuencia, esto es, para que se de el cambio de forma es necesario calentar el material y esto requiere de un tiempo

mayor que en el caso de los piezoeléctricos o los materiales magnetostrictivos respondiendo a un campo aplicado.

Además, los SMA presentan la propiedad conocida como superelasticidad, esto es, pueden sufrir grandes deformaciones recuperables, para algunos de ellos de hasta el 10 %.

Dentro de la familia de materiales con memoria de forma están las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma (Ferromagnetic Shape Memory Alloys, FSMA). Estos materiales además del mencionado efecto de memoria de forma son ferromagnéticos, lo que posibilita un acople entre las propiedades mecánicas y magnéticas [6, 8, 23, 24]. Los FSMA comenzaron a ser ampliamente estudiados en los años 90 del siglo pasado. Entre ellos destaca el compuesto intermetálico tipo Heusler Ni_2MnGa , con el que se inició el camino en la investigación de los FSMA [25]. En los últimos tiempos se han desarrollado una gran variedad de FSMA. Entre ellos destacan los sistemas Fe-Ni-Co-Ti [26], Fe-Pd [27, 28], FePt [29, 30], Ni-Mn-Al [31] Co-Ni-Al [32], Co-Ni-Ga [33, 34], Co_2NbSn [35] y Fe-Ni-Ga [36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43]. Y más recientemente las aleaciones metamagnéticas [44] como el NiMnIn, NiMnSb y NiMnSn [45, 46, 47].

En los FSMA el control de la deformación puede realizarse tanto mediante la aplicación de un campo magnético, como mediante la aplicación de una tensión o la variación de la temperatura [25]. El hecho de que el material se deforme en fase martensita al aplicar un campo magnético es el conocido efecto de deformación inducido mediante campo magnético (Magnetic Field Induce Strain, MFIS). Este efecto se ha observado en aleaciones como Fe-Pd y Ni-Mn-Ga donde se han obtenido valores para la deformación de 0.5 % y 10 %, respectivamente para campos aplicados de 1 Tesla [7, 48]. Estas deformaciones pueden llegar a ser 30 veces superiores a las que se observan en materiales magnetostrictivos.

La figura 1.1 muestra la comparación de la relación deformación-frecuencia para varios materiales activos. Las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma (FSMA) cubren un amplio rango de deformación y frecuencia, lo cual las convierte en firmes candidatas para su aplicación en dispositivos.

El campo magnético que se utiliza para controlar la forma de las FSMA puede aplicarse sin contacto directo con respuestas en frecuencia de milisegundos [4], frente a las aleaciones de memoria de forma convencional (SMA), que requieren de transmisión de calor, con el subsiguiente aumento del tiempo de respuesta. Además, los FSMA presentan valores mucho mayores en la deformación que los materiales piezoeléctricos y magnetostrictivos. Por lo tanto, los FSMA reúnen los grandes valores de deformación de los SMA con la respuesta corta (milisegundos) de los piezoeléctricos o los magnetostrictivos.

Sin embargo, las FSMA presentan problemas mecánicos de cara a su aplicabilidad, tales como la fragilidad de las aleaciones intermetálicas investigadas hasta el momento. Este problema se ha intentado abordar mediante la reducción del tamaño de grano o mediante la presencia de fases secundarias en los contornos de grano [50].

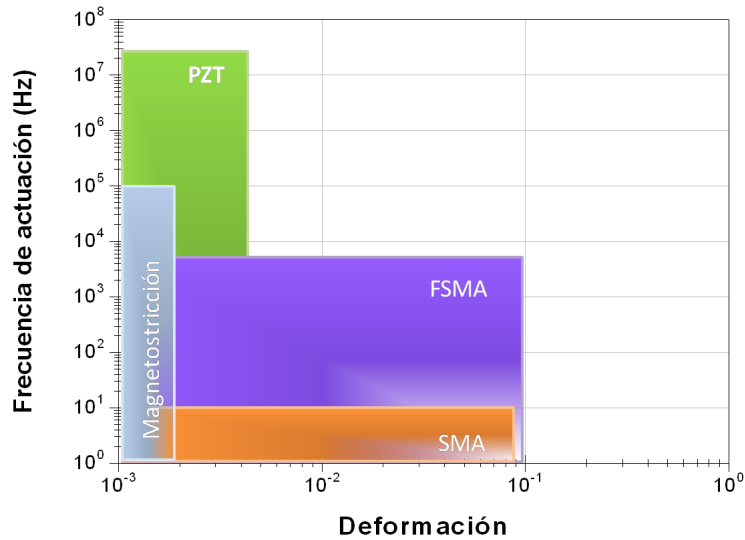


Figura 1.1: Deformación en función de la frecuencia de actuadores para varios materiales activos [49].

1.2. Transformación martensítica

El fenómeno de la memoria de forma, tanto magnética como convencional, está fundamentado en la transformación de fase denominada transformación martensítica. Se caracteriza por ser una transformación estructural de la fase austenita, que presenta alta simetría (cubica), a la fase martensita con menor simetría (tetragonal u ortorrómbica). Con lo que la fase martensita puede presentarse en tres orientaciones equivalentes. A cada una de estas tres orientaciones se la denomina variante. La figura 1.2 muestra dos variantes de martensita de las tres posibles. Estas variantes tienden a orientarse de forma tal que unas compensan las deformaciones de otras dando lugar a una deformación macroscópica pequeña. A la frontera entre dos variantes con direcciones cristalograficas distintas se le denomina macla.

A la transformación de fase austenita a fase martensita que se produce al enfriar se la denomina “transformación directa”, mientras que a la transformación de fase martensita a fase austenita que se produce al calentar se la denomina “transformación inversa”.

La transformación martensítica es una transformación homogénea de la red de primer orden, displaciva, sin difusión y está dominada por un mecanismo de cizallamiento. Siendo una transformación de primer orden ambas fases coexisten en equilibrio termodinámico durante la transformación y, por lo tanto, existe una interfase entre ambas. Además, al ser displaciva no se produce difusión atómica durante la misma y los desplazamientos atómicos están coordinados y son menores a la distancia interatómica. Al producirse la transición de fase el cambio en la estructura cristalográfica se da mediante un cambio homogéneo en la red, constituido por un cizallamiento, que resulta ser el responsable del

cambio de forma macroscópico.

Durante la transformación se produce un cambio de volumen, este produce una tensión entre las dos fases que puede acomodarse o no en la matriz, dependiendo de la elasticidad de esta. En base a esta diferencia en elasticidad pueden clasificarse las transformaciones martensíticas como termoelásticas y no-termoelásticas (o tipo burst).

Las transformaciones martensíticas no-termoelásticas, o tipo burst, se producen de forma repentina, produciéndose una gran cantidad de martensita con una pequeña variación en la temperatura. La transformación va acompañada de una gran variación en el volumen, lo que produce una gran deformación plástica en la austenita y a la no reversibilidad de la misma. Al calentar, la transformación inversa no se produce por el retroceso de las interfases, sino por la nucleación de austenita en la matriz de martensita, por lo que no se recupera la orientación original. Las transformaciones tipo burst son típicas en aceros y en aleaciones basadas en hierro.

Las transformaciones martensíticas termoelásticas se caracterizan por producirse mediante el crecimiento continuo de la fase martensítica en la matriz austenítica durante el enfriamiento desde fase austenita. Además la fase martensítica se acomoda en el cristal sin que se produzca deformación plástica irreversible, con lo que es totalmente reversible. Para que este acomodo pueda tener lugar la diferencia entre los parámetros de red de alta y baja simetría no puede ser muy grande. En este tipo de transformaciones la martensita se forma mediante nucleación y crecimiento durante el enfriamiento. Al continuar con el enfriamiento la nucleación previa crece mientras otras nucleaciones de martensita aparecen y crecen. Si se detiene el enfriamiento este proceso se detiene, reanudándose al reanudarse el enfriamiento. Posteriormente, al calentar se produce la transformación inversa mediante el retroceso de las interfases austenita-martensita formadas durante la transformación directa. De esta manera las nucleaciones de martensita desaparecen en el orden inverso al que aparecieron. De esta manera se recupera la orientación original de la estructura de la austenita durante la transformación inversa.

La figura 1.3 muestra una micrografía de una de las aleaciones de Ni-Mn-Ga estudiadas en este trabajo. En esta imagen se observa con claridad las variantes de martensita y la estructura de maclas.

1.3. Aleaciones Ni-Mn-Ga

En esta sección se describe la estructura y principales propiedades de las aleaciones Ni-Mn-Ga. Este sistema ha sido el primero con memoria de forma magnética estudiado y en el que mayor deformación inducida por campo se ha reportado hasta la fecha [7]. Estos dos hechos lo convierten en el sistema más estudiado y en el candidato idóneo para cualquier estudio fundamental dentro de la familia de aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma.

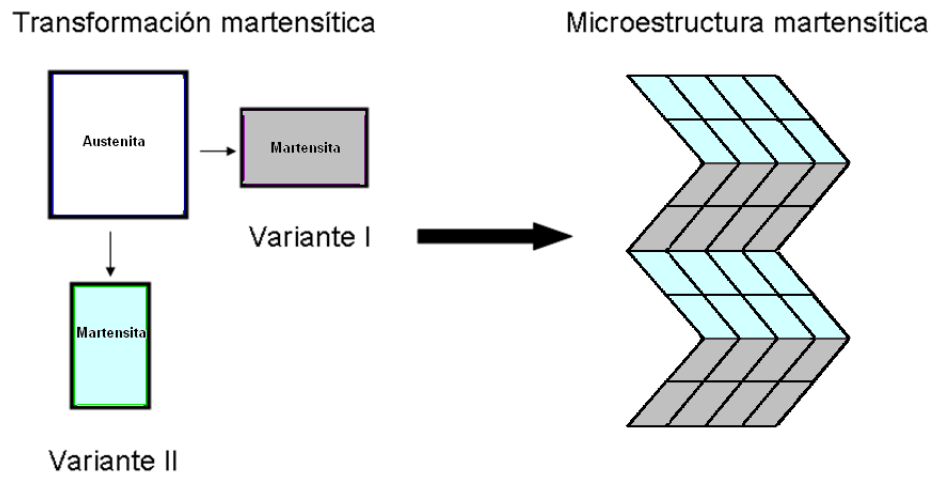


Figura 1.2: Esquema de la formación de variantes cristalográficamente equivalentes de martensita, a partir de la estructura de alta simetría de la austenita, y formación de la microestructura martensítica [51].

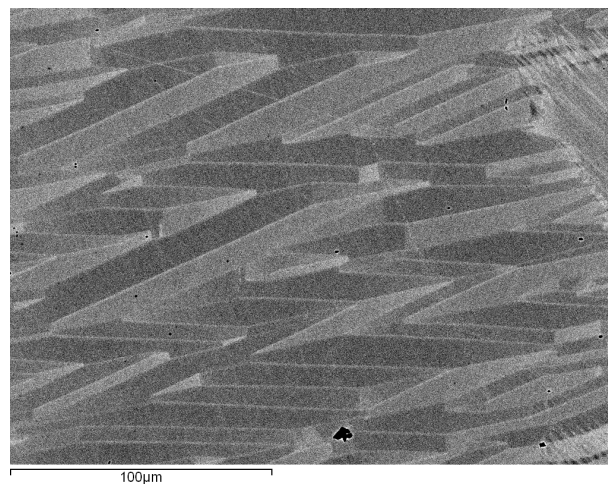


Figura 1.3: Micrografía de una muestra de $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22}$ donde se puede apreciar las distintas variantes de martensita y la estructura de maclas.

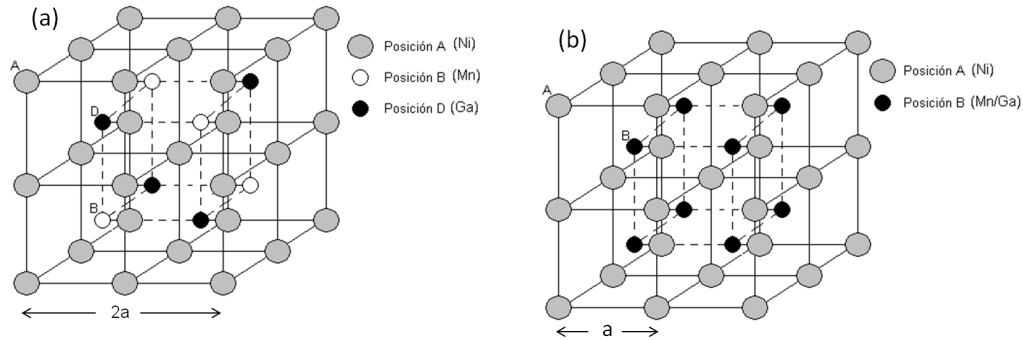


Figura 1.4: a) Estructura Heusler ($L2_1$) del Ni_2MnGa : el Ni ocupa posiciones A, el Mn posiciones B y el Ga posiciones D. b) Estructura B2, con ordenamiento atómico a primeros vecinos, en la que hay únicamente dos sub-redes diferentes, las posiciones A ocupadas por Ni y las posiciones B ocupadas indistintamente por Mn y Ga.

1.3.1. Descripción general

Las aleaciones Heusler son compuestos intermetálicos ternarios con composición X_2YZ , donde X suele ser un metal de transición, Y habitualmente es Mn y Z es un metal de las columnas IIA, IVA o VA. Estas aleaciones presentan estructura tipo $L2_1$ (grupo espacial $Fm\bar{3}m$), con orden a segundos vecinos y han despertado un gran interés desde su descubrimiento en 1903 [52].

En 1960 se constató que la aleación estequiométrica Ni_2MnGa presenta la estructura $L2_1$ típica de las aleaciones Heusler y pasó a formar parte de esta familia de aleaciones [53].

La figura 1.4 a) muestra la estructura Heusler ($L2_1$) del Ni_2MnGa : el Ni ocupa posiciones A, el Mn posiciones B y el Ga posiciones D.

A partir de ese momento se realizaron numerosos estudios [54, 55, 56] entre los que destaca el estudio publicado en 1984 que descubrió que el Ni_2MnGa exhibe una transformación martensítica desde la estructura $L2_1$ a una estructura tetragonal a 200 K [9]. En 1996 Ullako et al. [24] confirmaron experimentalmente la conversión de variantes mediante campo magnético aplicado.

1.3.2. Fases de alta temperatura

El Ni_2MnGa solidifica directamente desde el estado líquido a una estructura ordenada a primeros vecinos B2 (grupo espacial $Pm\bar{3}m$) a 1340 K [57, 58]. En la estructura B2 los átomos de Ni se sitúan en el centro de los cubos, cuyos vértices son ocupados por átomos de Mn y Ga indistintamente, tal y como se muestra en la figura 1.4 b). Lo habitual en las aleaciones Heusler es solidificar en una estructura A2 [59], en la cual los átomos de los tres elementos se sitúan indistintamente en cualquiera de las tres posiciones que se muestran en la figura 1.4 a). Sin embargo, las aleaciones Ni-Mn-Ga solidifican directamente en la estructura B2. Según cálculos realizados por Overholser et al. [57] esto es

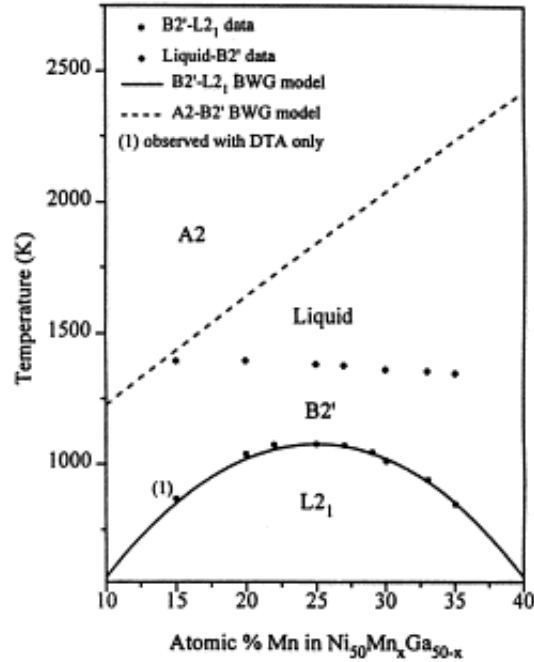


Figura 1.5: Diagrama de fase para aleaciones $Ni_{50}Mn_xGa_{50-x}$, con $15 < x < 35$. La fase B2 se designa fase B2' en este trabajo [57].

debido a que la temperatura de ordenamiento $A2 \rightarrow B2$ es mayor a la temperatura de solidificación. Al enfriar esta tiene lugar un ordenamiento a segundos vecinos, $B2 \rightarrow L2_1$, típicamente entre 100 K y 1100 K [57, 58, 60].

La figura 1.5 muestra el diagrama temperatura-composición para aleaciones $Ni_{50}Mn_xGa_{50-x}$, con $15 < x < 35$ [57]. Los ajustes analíticos del ordenamiento $A2 \rightarrow B2$ y $B2 \rightarrow L2_1$ se realizaron según el modelo Bragg-Williamns-Gorski [57].

Tal y como se muestra en la figura 1.4 el ordenamiento a segundos vecinos hace que el parámetro de red de la estructura $L2_1$ sea el doble que el de la estructura B2. En el caso de la aleación estequiométrica, Ni_2MnGa , el parámetro de red es $a=0.5825$ nm [9]. El valor del parámetro de red varía tanto con la temperatura como con la composición [61, 62].

Además de las dos fases mencionadas, en algunas aleaciones del sistema Ni-Mn-Ga se ha reportado otra fase de alta temperatura previa a la transformación martensítica. A esta fase que aparece entre la fase austenita y la martensita se la denomina fase intermedia o fase premartensítica [63, 64, 65, 66].

Otro parámetro importante en estas aleaciones es la temperatura de ordenamiento ferromagnético o temperatura de Curie, T_C . En el caso de la aleación estequiométrica Ni_2MnGa esta temperatura es 376 K [9]. Para esta aleación el momento magnético se encuentra principalmente en los átomos de Mn, con un valor de $4.14\mu_B$ [9, 62], aunque el Ni también tiene una pequeña contribución inferior a $0.43\mu_B$ [9, 67].

1.3.3. Fase martensítica

Por debajo de la temperatura de ordenamiento $B2 \rightarrow L2_1$ la muestra estequiométrica Ni_2MnGa exhibe una transformación martensítica termoelástica desde la fase austenita a una fase martensita. La temperatura a la cual sucede esta transformación martensítica puede variar para muestras no estequiométricas entre 4 K y 600 K dependiendo de la composición de la muestra [68, 69].

La primera transformación martensítica estudiada en el sistema Ni_2MnGa corresponde a la aleación estequiométrica. Se encontró que esta sucedía a 202 K y que sus parámetros de red eran $a=b=0.5920$ nm y $c=0.5566$ nm ($c/a=0.94 < 1$) [9]. Medidas de difracción de rayos-X posteriores confirmaron que la estructura martensítica esta formada por una distorsión tetragonal de la red cúbica (con $c/a < 1$). La figura 1.6 muestra la relación entre las estructuras austenítica cúbica y martensítica tetragonal.

Por otro lado, la presencia de cuatro satélites entre las reflexiones principales de la red tetragonal indican una superestructura modulada con un periodo de cinco celdas unidad [25, 70, 71]. A esta estructura se la designa martensita 5M. La figura 1.7 a) muestra los rayos-X de una muestra de Ni-Mn-Ga con modulación 5M. Las flechas indican los cuatro picos extra asociados con la modulación 5M. En trabajos posteriores se han reportado otras martensitas con modulaciones 7M. Además de estos dos tipos de estructura Martynov et al. [70] reportaron una estructura tetragonal sin modulación atómica con una relación entre los parámetros de red $c/a > 1$. La figura 1.7 b) muestra un esquema de la modulación sinusoidal propuesta por Martynov [70].

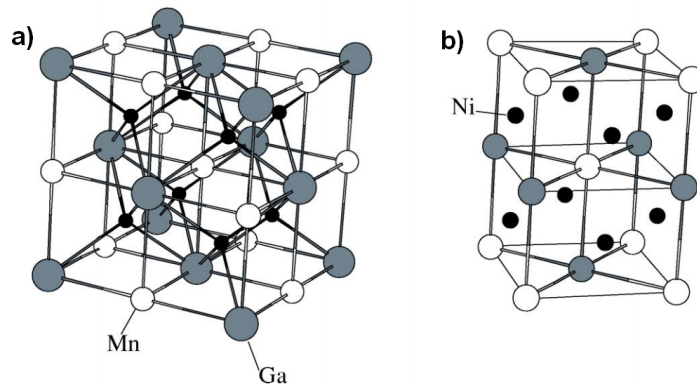


Figura 1.6: Estructura austenítica en el Ni-Mn-Ga y estructura martensítica tetragonal de la citada aleación [72].

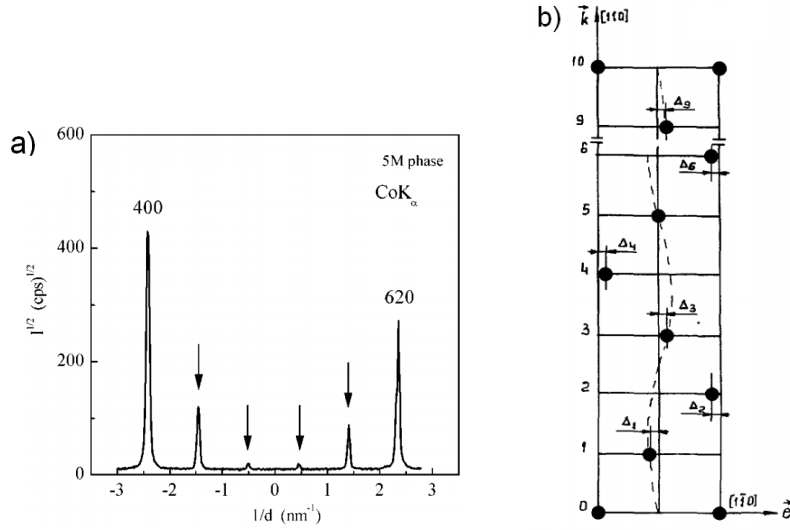


Figura 1.7: a) Distribución de intensidad en el espacio recíproco para una muestra con modulación 5M [71]. Las flechas indican los cuatro picos extra asociados con la modulación 5M. b) Esquema de la modulación sinusoidal propuesta por Martynov [70].

1.4. Influencia de la composición

En el sistema Ni_2MnGa la transformación martensítica no solo tiene lugar en la muestra estequiométrica, sino también en un amplio rango de composiciones fuera de la estequiometría [73, 74, 75, 71]. La dependencia de la temperatura de transformación martensítica y la temperatura de Curie en función de la composición ha sido objeto de un amplio estudio [76, 77, 78, 79]. Además, la propia estructura martensítica y la aparición o no de fase intermedia, también depende de la composición [71].

V.A. Chernenko relacionó en 1.999, por primera vez, la temperatura de transformación martensítica de las aleaciones de Ni-Mn-Ga con el número de electrones en la banda de conducción por átomo, e/a [80]. Esto permite simplificar notablemente el diagrama de fases de estas aleaciones ternarias. Desde ese momento el análisis de diversas propiedades del Ni-Mn-Ga han sido realizadas en función de e/a .

Para el cálculo de e/a en el sistema Ni_2MnGa , como en otras aleaciones Heusler, se considera que cada átomo contribuye con los electrones de valencia [80, 81]. De esta forma el Ni (con $3d^84s^2$) aporta 10 electrones por átomo, el Mn (con $3d^54s^2$) contribuye con 7 y el Ga (con $4s^24p^1$) contribuye con 3. Estos electrones son los que contribuyen en el Ni-Mn-Ga a la banda de conducción.

La figura 1.8 muestra la variación de la temperatura de transformación martensítica y de Curie en función de la concentración de electrones en la banda de conducción por átomo, e/a . Se puede observar que la temperatura de transformación martensítica aumenta notablemente en función de e/a , mientras que la temperatura de Curie disminuye ligeramente. Ambas temperaturas

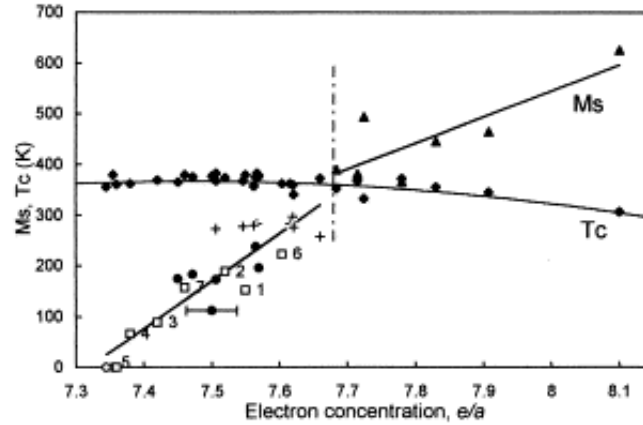


Figura 1.8: Variación de las temperaturas de transformación martensítica y de Curie en función de la concentración de electrones en la banda de conducción por átomo, e/a [80].

de transformación coinciden para un valor de $e/a=7.7$. El valor de la pendiente que relaciona e/a con la temperatura de transformación difiere para valores e/a superiores a 7.7 e inferiores. Con lo que se pueden diferenciar dos familias de compuestos de Ni-Mn-Ga: 1) aquella para la que $e/a < 7.7$ y, por lo tanto, la temperatura de transformación martensítica es inferior a la temperatura de Curie y 2) aquella para la que $e/a > 7.7$ y, por lo tanto, la temperatura de transformación martensítica es superior a la temperatura de Curie. En los múltiples estudios realizados en los últimos años en torno al efecto de la composición en las propiedades físicas del sistema Ni_2MnGa se han observado resultados compatibles con los mostrados en la figura 1.8.

Además de la temperatura de transformación se ha establecido que la mayoría de propiedades físicas en el sistema Ni-Mn-Ga dependen de la composición a través de e/a . De este modo, tanto la entalpía como la entropía de transformación aumentan linealmente con e/a (ver figura 1.9), como sucede con la temperatura de transformación [68, 82, 83]. También se ha establecido una dependencia en la composición para magnitudes físicas tales como la imanación de saturación [79], la anisotropía magnetocristalina [74] y la tetragonalidad de la estructura martensítica [75]. Sin embargo, en estos casos la dependencia con e/a no es inequívoca debido a que las variaciones en la concentración de Mn influyen en el subsistema magnético formado por los átomos de Mn. Todos estos estudios permiten establecer una relación entre la composición y las propiedades estructurales y magnéticas [73].

1.5. Influencia del orden atómico

El ordenamiento a segundos vecinos $L2_1$ requiere de una proporción 2-1-1 entre los átomos de Ni, Mn y Ga, respectivamente. Esto solo sucede en la muestra estequiométrica. Al alejarse de la estequiometría el orden químico disminuye y este desorden afecta a las propiedades estructurales y magnéticas

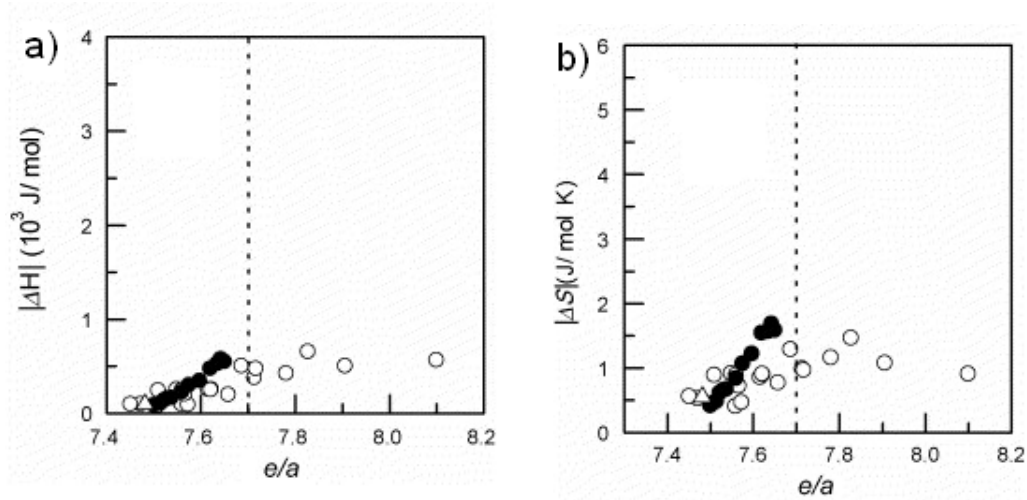


Figura 1.9: Variación de a) entalpía y b) entropía en función de la concentración de electrones en la banda de conducción por átomo, e/a [83]. Los círculos llenos corresponden a los datos de [82] y los círculos huecos corresponden a datos de [68].

de estas aleaciones.

El desorden químico asociado a la composición es característico de una composición concreta. Sin embargo, mediante tratamientos térmicos es posible que este desorden a segundos vecinos sea incluso mayor. En el caso de las aleaciones del sistema Ni-Mn-Ga, Soltys estudio el efecto del desorden térmico [84, 85]. En estos trabajos demostró que el grado de desorden era mayor en muestras templadas desde 1073 K que en aquellas que han sido enfriadas lentamente desde esta temperatura. Kreissl et al. [86] estudiaron los efectos de la temperatura de templado en la temperatura de transformación y de Curie. En particular compararon dos muestras, una templada desde 1273 K y otra templada desde 1073 K [86]. Por otro lado, Hodosa et al. caracterizaron la relación entre el grado de orden atómico y las propiedades térmicas de diversas aleaciones del sistema Ni-Mn-Ga (estequiométricas, ricas y pobres en Mn) [87]. Por su parte, Sánchez-Alarcos et al. comprobaron que el grado de orden $L2_1$ disminuye al aumentar la temperatura de templado y que tanto la temperatura de transformación como la de Curie también varían [11, 12]. En estos trabajos se llevan a cabo tratamientos a temperaturas moderadas observándose una variación en las temperaturas de transformación a lo largo de los mismos. En estos trabajos se observa una diferencia notable entre aquellas muestras que transforman por debajo y por encima de la temperatura de Curie.

Por otro lado Erdelyi et al. [15] establecieron que el mecanismo difusión atómica mediado por vacantes era el más probable en las aleaciones del sistema Ni-Mn-Ga. Con lo que la dinámica de vacantes determina la difusión atómica y, por lo tanto, el reordenamiento atómico.

A pesar de la importancia de la dinámica de vacantes en los procesos de difusión atómica necesario para el ordenamiento ésta no ha sido estudiada sistemáticamente en las aleaciones Ni-Mn-Ga. Una correcta comprensión de la

dinámica de vacantes es necesaria para una adecuada comprensión del proceso de ordenamiento que tanto influye en la temperatura de transformación martensítica. Llevar a cabo este estudio de una manera sistemática es el objetivo del presente trabajo.

1.6. Objetivos y estructura de la tesis

En base a lo expuesto en este capítulo, los principales objetivos de este trabajo son:

- Estudiar la concentración de vacantes presentes en aleaciones del sistema Ni-Mn-Ga.
- Estudiar la dinámica de vacantes en aleaciones del sistema Ni-Mn-Ga; esto es, la variación de la concentración de vacantes en función del tratamiento térmico aplicado a la muestra.
- Simular el comportamiento de la dinámica de vacantes con la temperatura en función de parámetros microscópicos.
- Determinar la dinámica de vacantes en función de la composición de la muestra.
- Estudiar la relación entre la dinámica de vacantes y el pico exotérmico DSC de ordenamiento atómico.

El trabajo se ha estructurado en siete capítulos.

En el capítulo 2 se presentan las técnicas experimentales que se han utilizado, haciendo especial hincapié en la espectroscopia por tiempos de vida de aniquilación de positrones (PALS).

El capítulo 3 presenta la caracterización general de las muestras. Se determinan las temperaturas de transformación estructural y magnética mediante medidas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y medidas magnéticas (VSM). Seguidamente se presentan las medidas PALS en muestras sometidas a tratamientos térmicos. Estas medidas ponen de relieve la necesidad de un modelo matemático adecuado para calcular la variación en la concentración de vacantes en función de los tratamientos térmicos.

En el capítulo 4 se presenta un modelo basado en parámetros microscópicos para determinar la evolución de la concentración de vacantes en tratamientos térmico en el sistema Ni-Mn-Ga.

El capítulo 5 presenta las medidas de la concentración de vacantes para algunas de las muestras, a partir de las cuales se obtienen los parámetros físicos que describen la evolución de la concentración de vacantes. Mediante estos valores se simulan tratamientos térmicos y se compara con las medidas experimentales.

En el capítulo 6 se estima la variación de los valores de las energías de formación y migración de vacantes en función de la estequiometría y se relacionan estos con las medidas realizadas.

Finalmente, en el capítulo 7 se resumen los resultados y conclusiones de este trabajo.

Capítulo 2

Técnicas experimentales

En este capítulo se presentan las técnicas experimentales que se han utilizado a lo largo de esta tesis. En la primera sección se describen las técnicas utilizadas para la fabricación y preparación de las muestras. Dentro de esta sección también se describen los distintos tratamientos térmicos a los que se han sometido las muestras y los hornos que se han utilizado para los mismos. En la segunda sección se describen las técnicas de caracterización: análisis composicional (EDX), análisis calorimétrico (DSC) y medidas magnéticas (VSM). En la tercera sección se hace una breve introducción a la técnica más importante que se ha utilizado en esta tesis, la Espectroscopia por Tiempo de Vida de Aniquilación de Positrones (PALS de sus siglas en inglés, Positron Anihilation Lifetime Spectroscopy).

2.1. Preparación de las muestras

Todas las aleaciones policristalinas estudiadas en la presente tesis han sido elaboradas en el Laboratorio de Materiales del Departamento de Física de la Universidad Pública de Navarra. Las muestras monocristales han sido suministrados por la empresa GoodFellow.

2.1.1. Elaboración de las aleaciones

Todas las muestras policristalinas han sido elaboradas en un horno de arco Edmund Bühler MAM-1 (ver figura 2.1), a partir de los elementos puros en atmósfera inerte de argón. Este horno utiliza el arco eléctrico, regulable en intensidad, que se produce entre un electrodo móvil y el material a fundir. La tensión de voltaje se suministra a los electrodos mediante un transformador que regula el voltaje. Al acercar el electrodo a una clavija de wolframio situada sobre el crisol se genera un arco eléctrico con el que se puede alcanzar una temperatura de 4000°C, capaz de fundir los materiales puros situados en el crisol.

Mediante la técnica de horno de arco se obtienen lingotes policristalinos composicionalmente no homogéneos. Sin embargo, si la masa de la aleación



Figura 2.1: Horno de arco Edmund Bühler MAN-1.

es pequeña ($m < 10\text{g}$), refundir varias veces el lingote puede asegurar un alto grado de homogeneidad.

Debido a las altas temperaturas que se alcanzan en el horno de arco en ocasiones se puede producir una pérdida de manganeso por evaporación, lo que puede provocar que la composición real de la muestra difiera ligeramente de la nominal y dificulte la repetitividad en la elaboración de las muestras. Por otro lado, durante el primer fundido se puede producir pérdida de material de forma no controlada, que puede derivar en desviaciones en la composición. Para acotar estos problemas la composición real de todas las muestras ha sido comprobada mediante EDX tras la elaboración de las mismas.

2.1.2. Tratamientos térmicos

Puesto que el proceso de solidificación de los lingotes en el horno de arco es direccional y no homogéneo y, dada la gran influencia de la composición en las propiedades estructurales de las aleaciones del sistema Ni-Mn-Ga, en la mayoría de los casos ha sido necesario someter a los lingotes a tratamientos térmicos de alta temperatura para conseguir una homogeneidad composicional adecuada. Por otro lado, todas las muestras han sido sometidas a tres tipos de tratamientos térmicos: 1) recocido a alta temperatura seguido de un enfriamiento rápido (templado), 2) sucesivos recocidos a temperaturas moderadas (recocidos isócronos) y 3) envejecimientos a temperatura constante y tiempos cada vez mayores (recocidos isoterms).

El primer tratamiento se ha utilizado, por un lado, para partir de una situación inicial reproducible y, por otro, para estudiar los defectos puntuales producidos térmicamente a altas temperaturas. El segundo tipo de tratamiento térmico, el recocido isócrono, se ha utilizado para relajar la estructura, suministrando energía al material de forma controlada para medir la eliminación de

los defectos producidos térmicamente. Por último el recocido isoterma permite observar la evolución de los defectos producidos durante el templeado de forma más controlada, al ser el tiempo que la muestra está a cierta temperatura la única variable a tener en cuenta al estudiar la evolución del sistema. De esta forma se ha podido determinar el comportamiento térmico de los defectos producidos durante el temple.

2.1.2.1. Homogeneización

El tratamiento de homogeneización de las aleaciones recién fundidas ha consistido, en todos los casos, en un tratamiento a 1273 K durante 24 horas en un horno convencional. A esta temperatura tanto los elevados coeficientes de difusión como la gran concentración de vacantes facilitan la difusión atómica, lo que conduce a un alto grado de homogeneidad composicional. Para evitar la desgasificación, los tratamientos de homogeneización se han realizado con las muestras encapsuladas en ampollas de cuarzo en las que, previamente, se hace vacío y, posteriormente, se introduce una pequeña presión de argón de 500 mbar.

2.1.2.2. Templeado

Una vez homogeneizadas y antes de cada serie de medidas las muestras han sido recocidas durante 30 minutos a 1173 K y templeadas en una mezcla de hielo y agua a 273 K en un horno vertical de vacío. Este tratamiento térmico de templeado nos permite partir de la misma condición inicial conocida y reproducible, para cada muestra y cada serie de medidas. Para llevar a cabo este templeado se ha construido un horno vertical cuyo esquema se muestra en la figura 2.2. Este equipo consiste en un horno vertical atravesado por un tubo de cuarzo, dentro del cual se sitúa la muestra colgada de un alambre (hilo de Kanthal) que cuelga de un pasador. Al tirar del pasador la muestra cae al baño térmico situado en la parte inferior del tubo. Por otro lado el tubo está conectado a un sistema de vacío y a una salida de gas inerte (argón) que permite trabajar en una atmósfera controlada, evitando así la oxidación de la muestra durante los tratamientos térmicos. Este control de las condiciones del tratamiento y el hecho de que la velocidad de enfriamiento sea siempre la misma (a igual dimensión de muestra) hacen que este diseño garantice la reproducibilidad de los templeados.

2.1.2.3. Recocidos

Se han realizado dos tipos de recocidos: 1) isotermos y 2) isócronos. Los recocidos isotermos consisten en mantener la muestra a una temperatura determinada y medir la evolución de determinada propiedad en función del tiempo. Por otro lado, los recocidos isócronos consisten en calentar y enfriar la muestra a un ritmo constante (en el caso de este trabajo 10 K/min) a temperaturas sucesivamente elevadas en las que la muestra se mantiene el mismo intervalo de tiempo y medir a temperatura ambiente la evolución de determinada propiedad

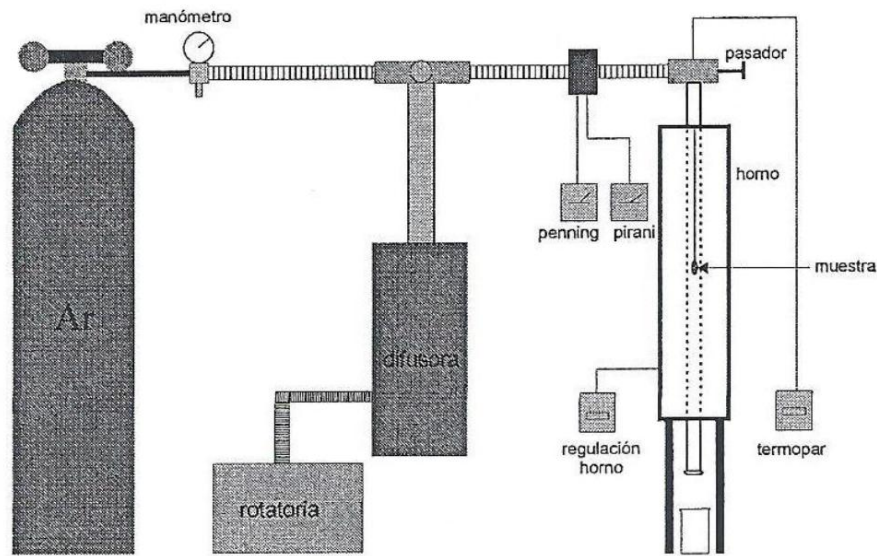


Figura 2.2: Esquema del horno vertical utilizado para llevar a cabo los templados y los tratamientos térmicos de recocidos isotermos [88].

tras cada uno de estos ciclos. En este caso la variable es la temperatura máxima a la que ha llegado la muestra tras cada ciclo de calentamiento-enfriamiento. En el procedimiento seguido en nuestros experimentos la muestra comienza a enfriarse nada más llegar a la temperatura consignada, esto es, la muestra siempre pasa el mismo tiempo a la temperatura máxima, por lo tanto, a este tipo de recocido le denominaremos recocido isócrono.

La figura 2.3 a) muestra la evolución de la temperatura para un tratamiento térmico isotermo como el descrito para el caso de $T=573$ K y un intervalo de tiempo de 300 s, antes de enfriar la muestra de nuevo a temperatura ambiente. La figura 2.3 b) muestra la evolución temporal en el caso de un único ciclo de calentamiento-enfriamiento de un recocido isócrono con rampas de calentamiento y enfriamiento de 10 K/min.

La figura 2.4 muestra el horno Mila-5000 en el que se han relajado los recocidos isotermos e isócronos. Se trata de un horno de lamparas infrarrojas que permite un excelente control de los tratamientos térmicos en atmósfera inerte de argón.

2.1.3. Preparación de la muestra

Una vez sintetizada y homogeneizada la muestra ha sido necesario adecuar la geometría (el tamaño, forma y superficie) de la misma a las necesidades experimentales de los equipos de medida.

A pesar de la atmósfera inerte en el que se realizan los tratamientos térmicos de homogeneización siempre se da una oxidación superficial de las muestras.

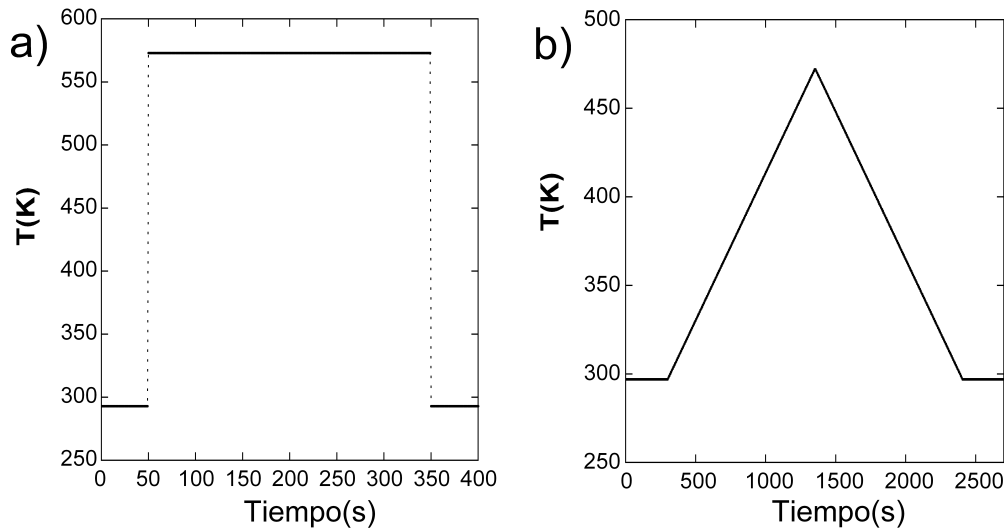


Figura 2.3: Temperatura en función del tiempo para: a) un tratamiento térmico isoterma a 573 K de 300s y b) un recocido isócrono con rampas de calentamiento y enfriamiento de 10 K/min.

Para evitar problemas durante la medida se realiza un desbastado eliminando los restos de óxido o cualquier otra impureza superficial. Esta primera preparación de las muestras se ha realizado con papel de lija Struers de SiC de grano 320.

Una vez lijados, los lingotes se han cortado en pequeños discos mediante una sierra de disco de diamante de baja velocidad de marca Buehler. Los pequeños discos fueron pulidos, con papel de lija Struers de SiC de grano 800, para asegurar una superficie adecuada para las medidas positrónicas. Estas medidas requieren que estos discos tengan una superficie mínima de 1cm x 1cm, y un grosor mínimo de un milímetro.

Porciones más pequeñas fueron cortadas de estos discos para las medidas de calorimetría DSC y de caracterización composicional EDX.

En el caso de las muestras monocristalinas los cortes se han llevado a cabo con una máquina de electro-erosión para conseguir un corte más cuidadoso. Por último, después de cada tratamiento térmico, templado, recocido o envejecimiento, se ha vuelto a pulir ligeramente la superficie de la muestra, con papel de lija Strueger de 800, para evitar cualquier eventual efecto de oxidación superficial.

2.2. Técnicas de Caracterización

2.2.1. Microscopia Electrónica de Barrido

En un microscopio electrónico un haz de electrones incide sobre la muestra en estudio. A partir de la interacción entre este haz y la muestra es posible extraer información tanto topológica como composicional de la muestra en



Figura 2.4: Horno de lamparas de infrarrojo Mila-5000.

estudio. Al ser la longitud de onda asociada al haz de electrones inferior a la longitud de onda de la luz visible la microscopia electrónica permite una mayor resolución que la microscopio óptica convencional.

La microscopia electrónica de barrido proporciona una completa caracterización microestructural de la superficie de las muestras a partir del haz incidente de electrones. Este haz de electrones ioniza electrones de la muestra, con lo que esta emite electrones propios. A estos electrones se los denomina electrones secundarios. La emisión de estos electrones secundarios es muy dependiente del ángulo entre el haz incidente y la superficie de la muestra, con lo que proporcionan gran información topológica de la superficie de la muestra. Por otro lado, algunos de los electrones del haz son retrodispersados elásticamente por el material. A estos electrones se los denomina electrones retrodifundidos. Tanto la intensidad de estos electrones retrodifundidos como la distribución angular de estos proporcionan información sobre el número atómico del material y la inclinación local de la superficie, con lo que a partir de su análisis se puede obtener contraste composicional (esto es, diferentes señales para fases con distinta composición) y topográfico (diferencias de orientación entre granos de una fase o entre distintas fases con la misma composición).

Además de electrones secundarios, electrones Auger y electrones retrodispersados, el haz incidente induce rayos-X emitidos por la muestra. Estos rayos-X son característicos del elemento que los emite. De esta forma, estos rayos-X permiten un análisis composicional de la muestra. A este análisis composicional se le denomina EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy).

En el presente trabajo se han utilizado dos microscopios. El primero de ellos un microscopio electrónica de barrido JEOL JSM-6400 perteneciente a los Servicios Generales de la Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsiti-



Figura 2.5: Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6400.

tatea (SGIker). El segundo un microscopio electrónico de barrido perteneciente al Departamento de Electricidad y Electrónica de la citada universidad.

2.2.2. Calorimetría Diferencial de barrido (DSC)

2.2.2.1. Descripción general del equipo experimental

La calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimeter, DSC) es una técnica de estudio termoanalítico en la que se mide la diferencia de calor que se ha de aportar a la muestra en estudio y a una referencia en rampas térmicas o isotermas. Si la muestra experimenta una transformación de fase o una reacción química durante la rampa, el aporte de calor requerido a dicha muestra varía. Si el proceso es exotérmico se requerirá un aporte menor de calor en la muestra que en la referencia, mientras que si el proceso es endotérmico el aporte de calor en la muestra será mayor que en la referencia. Por lo tanto, mediante esta técnica es posible detectar las diferentes transformaciones de fase que experimenta un material así como determinar las temperaturas a las que tienen lugar.

El equipo que se ha empleado para realizar las medidas de este trabajo es un DSC comercial, modelo TAQ2000 [89]. En la figura 2.7 se muestra una ilustración de la sección vertical de parte del calorímetro. El equipo consiste en una pequeña celda de medida unida a un horno de plata que la rodea y que forma el cuerpo del calorímetro. El sistema de medida se detalla en la figura de la derecha. Éste consta de un cuerpo de *constantán* (aleación de Cu y Ni) con dos plataformas elevadas separadas en las que se colocan la muestra a medir y la referencia. La celda está permanentemente ventilada por un gas de purga previamente precalentado. Las plataformas están conectadas a la base mediante tubos de paredes finas que crean una resistencia térmica entre

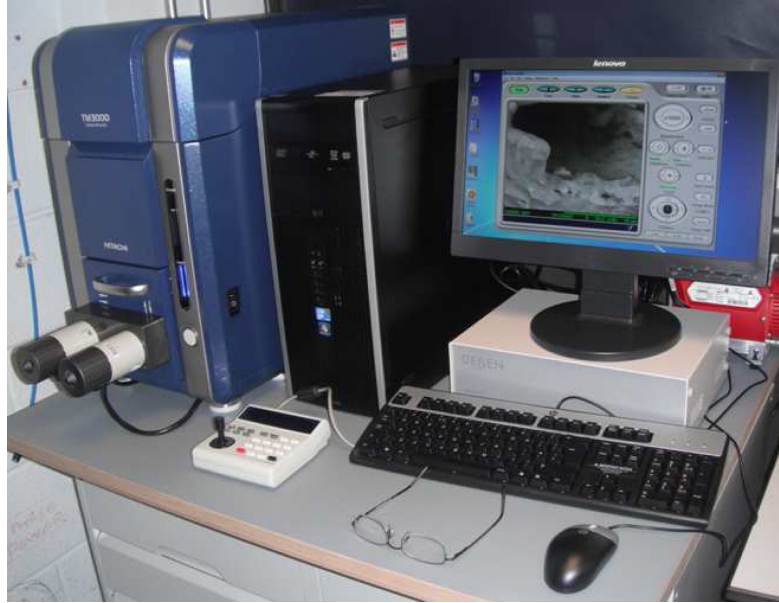


Figura 2.6: Hitachi-TM3000-Scanning-Electron-Microscope.

las plataformas y la base. En la parte inferior de estas plataformas hay un disco termopar de *cromel* (aleación de Ni y Cr) que mide las temperaturas de la muestra y de la referencia. Por otro lado, situado de forma simétrica entre ambas plataformas, se encuentra un termopar de *cromel/constantán* que actúa independientemente como sensor de medida y como controlador del horno.

Para esta disposición de la celda de medida, el cálculo de la diferencia de flujo de calor entre la muestra y la referencia se realiza mediante la ley de Fourier para la conducción térmica, que establece que $q = \Delta T/R$, donde q es el flujo de calor, ΔT es la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia y R es la resistencia térmica en el disco termoeléctrico que les suministra el calor. La expresión que se obtiene para el flujo de calor es [89]:

$$q = -\frac{\Delta T}{R_r} + \Delta T_0 \left(\frac{R_r - R_m}{R_r R_m} \right) + (C_r - C_m) \frac{dT_m}{dt} - C_r \frac{d\Delta T}{dt} \quad (2.1)$$

donde ΔT es la diferencia entre la temperatura de la muestra (T_m) y la de referencia (T_r), ΔT_0 la diferencia entre la temperatura de la base (T_0) y la temperatura de la muestra, $R_{r/m}$ es la resistencia térmica de la referencia/muestra y $C_{r/m}$ la capacidad térmica de la referencia/muestra.

En esta expresión el primer término es el equivalente a la expresión del flujo de calor en un DSC convencional. Sin embargo, este término no tiene en cuenta el flujo de calor desde el sensor y entre el sensor y la muestra.

El segundo, tercer y cuarto término de la ecuación dan cuenta de las diferencias de resistencia, capacidad y velocidad de calentamiento entre la muestra y la referencia, respectivamente. Tanto el segundo como el tercer término tienen una mayor influencia en aquellas regiones del termograma en las que la

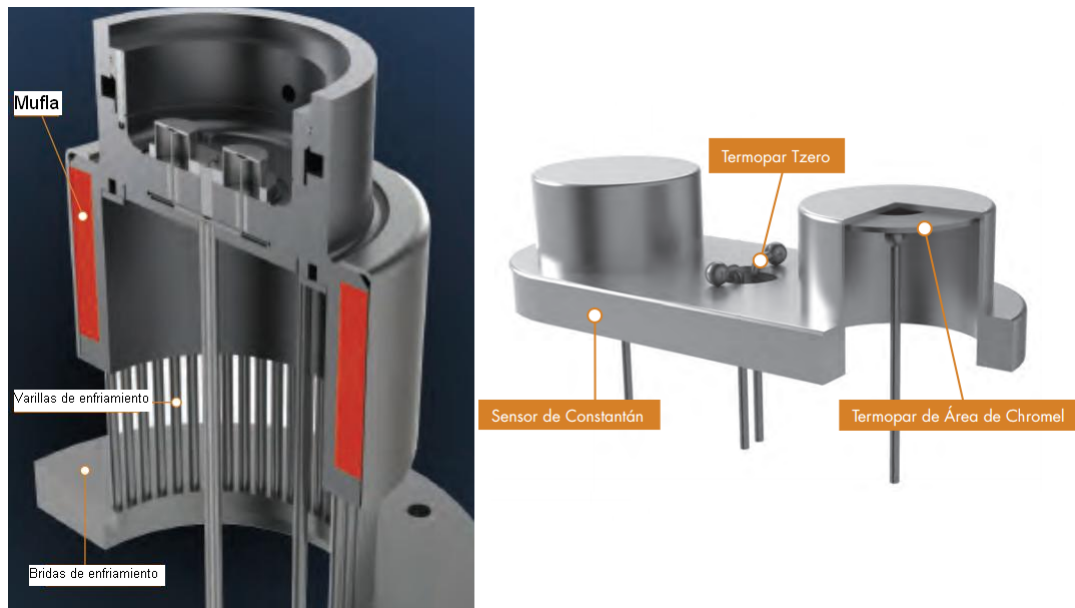


Figura 2.7: Ilustración de la sección vertical del calorímetro DSC empleado (TAQ2000). La imagen de la derecha muestra en detalle el sistema de medida y control [89].

capacidad calorífica de la muestra es la contribución predominante al flujo de calor, mientras que, el cuarto término tiene una influencia mayor en los procesos entálpicos, como las transformaciones de fase.

Para las medidas que se muestran en este trabajo se ha utilizado el sistema de enfriamiento LNCS (Liquid Nitrogen Cooling System), que enfría la celda con nitrógeno líquido proveniente de un tanque presurizado y permite medir de forma continua entre 93 K y 673 K.

2.2.2.2. Transformaciones de fase y procesos estudiados en el DSC

Por la sencillez en la preparación de las muestras, la rapidez del proceso de medida y la inmediata interpretación de los resultados, el equipo DSC se ha usado de manera sistemática para realizar una determinación de las temperaturas de transformación de fase (tanto estructural como magnética) de todas las aleaciones estudiadas.

La transformación martensítica es una transformación de fase de primer orden y, por lo tanto, presenta coexistencia de fases y un calor latente asociado. Esto hace que la transformación sea fácilmente detectable mediante la técnica DSC ya que ésta dará lugar a un pico en los termogramas. Del análisis del pico obtenido es posible obtener la temperatura de transformación. En la determinación de esta temperatura, en el presente trabajo se considera la temperatura máxima del pico como temperatura de transformación.

Las transiciones magnéticas paramagnético-ferromagnético y ferromagnético-paramagnético también son detectables (en ocasiones) en las medidas de DSC

debido a que el cambio de entropía magnética provoca un cambio en la capacidad calorífica del material, que se refleja en un cambio en la línea base del termograma DSC.

Por último, esta técnica también permite la detección y el análisis de procesos exotérmicos de precipitación de fases, ordenamiento atómico, etc, que pueden tener lugar al aumentar la temperatura de algunas aleaciones con memoria de forma ferromagnética y que afectan en gran medida a sus propiedades estructurales y magnéticas.

En la figura 2.8 se muestra un termograma típico de una aleación con memoria de forma ferromagnética en el que se puede observar la posible información extraíble.

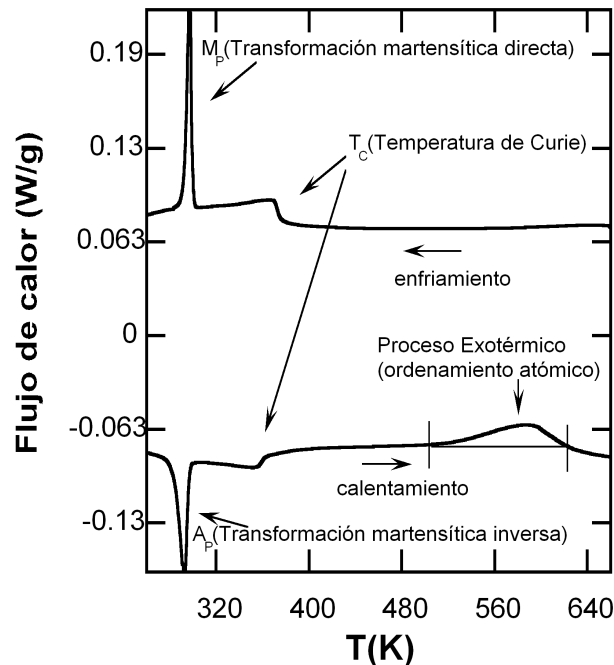


Figura 2.8: Curva de calorimetría DSC de la aleación con memoria de forma ferromagnética $Ni_{49.9}Mn_{27.7}Ga_{22.4}$.

2.2.3. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

Las medidas magnéticas presentadas en este trabajo han sido realizadas en el "Servicio General de Medidas Magnéticas" de la UPV/EHU.

El principio de la magnetometría de muestra vibrante es medir la fuerza electromotriz que induce una muestra ferromagnética cuando está vibrando a una frecuencia constante, en presencia de un campo magnético estático uniforme, H , creado entre los polos de un electroimán. Para ello, la muestra se coloca en un pequeño portamuestras localizado en el final de una varilla ensamblada en un transductor electromecánico, que genera una vibración sinusoidal. El movimiento del transductor se controla a través de un amplificador de corriente

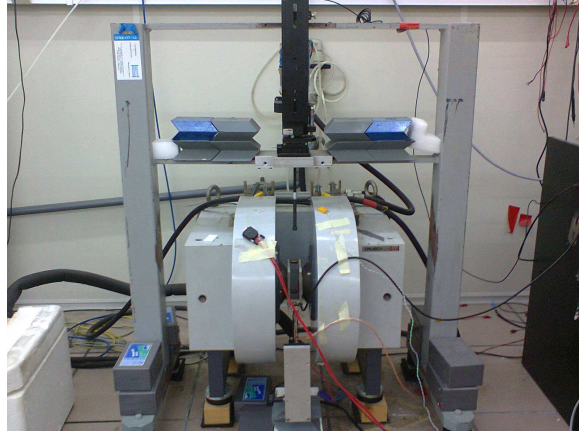


Figura 2.9: Equipo de medida VSM.

activo mediante un oscilador a una frecuencia determinada.

La figura 2.9 muestra el equipo de medida utilizado para realizar la medida. La muestra se sitúa entre los dos electroimanes al final de la varilla vibrante. La muestra vibra a lo largo del eje Z perpendicular al campo magnético constante, produciendo una variación en el flujo magnético que atraviesa la bobina detectora.

De acuerdo con la ley de Faraday, la fuerza electromotriz inducida en una bobina, V_{fem} , es proporcional a la variación temporal del flujo magnético que pasa a través de ella:

$$V_{fem} = -N \frac{d\Phi}{dt} \quad (2.2)$$

donde N es el número de espiras de la bobina, Φ el flujo magnético y t el tiempo [90, 91].

Si A es el área transversal de la bobina detectora, la inducción magnética, B puede escribirse como sigue:

$$B = \frac{\Phi}{A} \quad (2.3)$$

Por lo tanto,

$$V_{fem} = -NA \frac{dB}{dt} \quad (2.4)$$

Si la muestra vibra con un movimiento sinusoidal se induce una señal eléctrica sinusoidal en el interior de una bobina de detección, que presentará la misma frecuencia de vibración y su amplitud será proporcional al momento magnético, la amplitud y la posición relativa de la muestra con respecto al sistema de bobinas detectoras.

Por tanto, la amplitud del voltaje inducido es proporcional a la amplitud del momento magnético de la muestra:

$$V_{fem} \propto fm_0G(z) \quad (2.5)$$

con $G(z)$ una función que define la dependencia de V_{fem} con respecto a la posición de la muestra. Esencialmente, el VSM mide la diferencia de la inducción magnética entre una región del espacio con la muestra y otra sin muestra, permitiendo el cálculo del momento magnético, m .

Los magnetómetros de muestra vibrante se utilizan de forma habitual para la determinación de las propiedades magnéticas de una gran variedad de materiales. Las ventajas de este tipo de magnetómetros residen en un diseño flexible que combina una alta sensibilidad, con un montaje rápido y variable de la muestra.

2.3. Espectroscopía de aniquilación de positrones

La espectroscopia de tiempos de vida de aniquilación de positrones (PALS, en sus siglas en ingles) es una técnica que ha demostrado su utilidad en el estudio de defectos con volúmenes libres: defectos tipo vacante, dislocaciones, etc. Es una de las pocas técnicas que detecta vacantes de forma directa [20]. En esta sección se exponen los fundamentos del PALS.

2.3.1. Descubrimiento del positrón

En 1928 Paul Dirac analizó la existencia de un “electrón de carga positiva”. En este trabajo conjeturó que las funciones de onda correspondientes a dicha partícula y al electrón no podían superponerse entre si, ya que esto implicaría que se observaría un cambio espontaneo del estado de carga del electrón, algo que no se observaba. Con lo que concluyó que debían de tratarse de dos series de funciones de onda independientes [92].

En 1930 Dirac postula su teoría de los “huecos” según la cual se puede entender el positrón como la falta de un electrón negativo en un “mar infinito de electrones” [93]. La teoría de Dirac también predice que un electrón y un positrón pueden aniquilarse mutuamente. Según la teoría de “huecos” de Dirac esta aniquilación podía entenderse como un electrón cayendo en el “hueco” del “mar de electrones”. De esta forma, tanto el electrón como el “hueco” que es el positrón, desaparecen, emitiendo radiación gamma.

En la década de los años 30 se llevaron a cabo diversos experimentos utilizando cámaras de niebla de Wilson. En éstas cámaras se estudiaba la interacción entre la materia y la radiación cósmica. Aplicando un campo magnético era posible distinguir entre partículas de carga positiva y negativa. Además mediante el estudio de la traza dejada por la partícula era posible determinar la masa y energía de la misma. En 1932 Anderson, durante el estudio de una fotografía de una cámara de niebla, obtiene la primera evidencia experimental de la existencia de una partícula con misma masa y cantidad de carga que el electrón, pero de carga opuesta [94].

En la figura 2.10 se muestra la fotografía en una cámara de niebla en

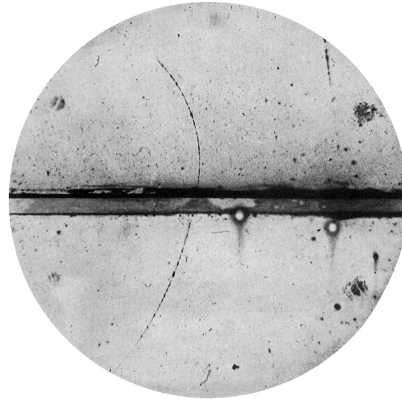


Figura 2.10: Primera fotografía que confirma la existencia del positrón. Realizada en una cámara de niebla por C.D. Anderson [94].

la que por primera vez se identifica un positrón por Carl David Anderson. Un campo perpendicular a la imagen curva la trayectoria de la partícula que deja el trazo. Una lámina de plomo de 6 mm separa la mitad superior y la inferior. Al atravesar esta lámina la partícula pierde velocidad con lo que el radio de curvatura disminuye. Al ser el radio de curvatura mayor en la parte inferior que en la superior se concluye que la partícula que deja el trazo tiene que haber atravesado la lámina de abajo hacia arriba. Según la fuerza de Lorentz una partícula positiva moviéndose en un campo magnético como el descrito moviéndose de en la dirección indicada se curvaría como se observa en la imagen, mientras que una negativa se curvaría en la dirección contraria. Por lo que se deduce que la partícula que ha dejado este trazo ha de ser positiva, pero con igual masa que el electrón. Se trata de una observación meramente experimental, Anderson no estaba al tanto de la teoría de Dirac y no fue hasta 1939 que se demostró que la partícula observada por Anderson era la predicha por Dirac. Desde ese momento queda confirmada la existencia del positrón.

2.3.2. Aniquilación del positrón

En la aniquilación entre un positrón y un electrón se han de conservar el momento lineal, el angular, la paridad, la energía y la carga eléctrica. Esto es, a partir de la observación del proceso de aniquilación es posible obtener información sobre el estado del par positrón-electrón en el momento de la aniquilación.

El modo más probable para la aniquilación de un positrón y un electrón es mediante la producción de dos fotones, siendo la probabilidad del siguiente modo más probable (el correspondiente a la creación de tres fotones) de solo un 0.3 %. La figura 2.11 muestra el diagrama de Feynman correspondiente a la aniquilación de un positrón y un electrón con la creación de dos fotones gamma. En el sistema de referencia del centro de masas del par positrón-electrón cada uno de los dos fotones tendrá una energía de 511 KeV.

En 1930 Dirac calculó la probabilidad de aniquilación por unidad de tiempo

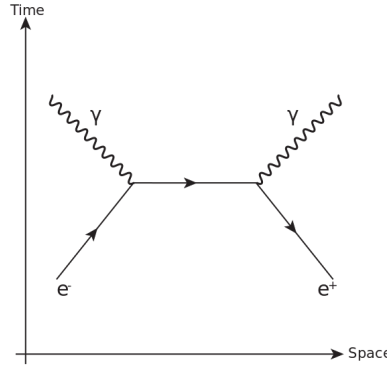


Figura 2.11: Diagrama de Feynman de la aniquilación de un positrón y un electrón, con la producción de dos fotones gamma.

para el caso en el que un positrón se aniquila con un electrón emitiendo dos fotones gamma [95]:

$$\lambda_{2\gamma} = \pi r_0^2 c n \quad (2.6)$$

donde r_0 es el radio clásico de Bohr, c la velocidad de la luz y n la densidad electrónica de electrones del punto donde tiene lugar la aniquilación. Es de subrayar que esta magnitud es independiente tanto de la velocidad del electrón como del tiempo. El inverso de la probabilidad de aniquilación por unidad de tiempo se define como el tiempo de vida del positrón ($\tau = \lambda^{-1}$). A mayor densidad electrónica en el punto donde tiene lugar la aniquilación mayor es la probabilidad de aniquilación y menor el tiempo de vida.

2.3.3. Espectroscopia de tiempos de vida por aniquilación de positrones

El tiempo de vida del positrón hace referencia al tiempo que transcurre desde la creación del positrón hasta su aniquilación con un electrón. Esta magnitud pueden ser calculada una vez es conocida la estructura electrónica del material, y por lo tanto la estructura atómica de los alrededores desde los que se aniquila el positrón.

El ritmo de aniquilación λ del positrón, que es el inverso del tiempo de vida τ , es proporcional al solapamiento de las densidades de electrón y positrón [96]:

$$1/\tau = \lambda = \pi r_0^2 \int dr |\Psi_+(r)|^2 n(r) \gamma[n(r)] \quad (2.7)$$

donde r_0 es el radio clásico del electrón, c la velocidad de la luz, $n(r)$ la densidad de electrones y $\gamma[n]$ el factor que da cuenta de la reordenación de la carga eléctrica debido a la presencia de una partícula cargada como es el positrón [96]. En cada estado del positrón este testea una densidad electrónica distinta lo cual conduce a distintos tiempos de vida. Defectos como las vacantes, con

volúmenes libres, actúan como trampas para los positrones, al ser energéticamente favorable la transición de un estado deslocalizado en el material a uno localizado en la vacante. Pero en la vacante la densidad electrónica es menor, luego también es menor la probabilidad de que se aniquile con un electrón, y por lo tanto mayor el tiempo de vida del positrón atrapado en una vacante. Cuanto mayor sea el volumen libre del defecto desde el que se aniquila el positrón mayor es el tiempo de vida del positrón atrapado.

La comparación entre teoría y experimentos nos lleva a la identificación de los defectos que generan el estado localizado con un alto grado de precisión.

Mediante un diseño experimental adecuado es posible medir el tiempo de vida del positrón en un material. A la espectroscopia basada en la medida del tiempo de vida del positrón en un material se la denomina Espectroscopia por Tiempo de Vida de Aniquilación de Positrones (PALS, por sus siglas en inglés).

Para llevar a cabo este tipo de experimentos es necesario un isótopo radioactivo que emita positrones. Esta emisión se da por una desintegración nuclear β^+ . En esta desintegración un protón del núcleo se desintegra en un neutrón, un positrón y un neutrino electrónico.



Los positrones de una desintegración β^+ son emitidos con una distribución continua de energía cuya máximo es E_{Max} (ver figura 2.12).

Por lo tanto, el isótopo utilizado en las medidas PALS, debe ser un emisor β^+ . Además es necesario que en el momento de la emisión del positrón también emita un fotón. Este fotón sirve como señal de “nacimient” del positrón. Por último, es necesario que el emisor tenga una vida útil suficientemente larga. Al tiempo necesario para que la mitad de cierta cantidad de núcleos se desintegren se le designa tiempo de vida medio, $\tau_{1/2}$.

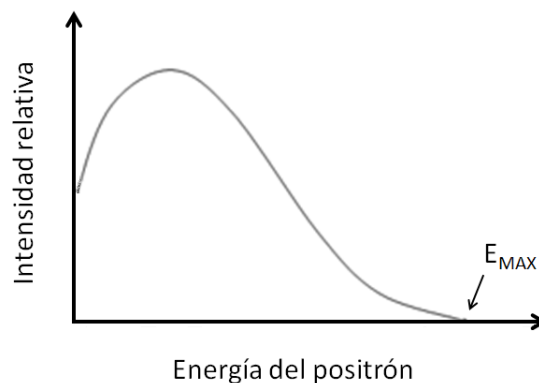


Figura 2.12: Distribución de energía de los positrones emitidos en una desintegración β^+ .

La tabla 2.1 muestra una lista de isótopos radioactivos que cumplen estos

Isotopo	$E_{max}(eV)$	$\tau_{1/2}$
^{22}Na	0.54	2.6 años
^{68}Ge	1.9	270 días
^{58}Co	0.48	71 días
^{64}Cu	0.65	13 horas

Tabla 2.1: Energía máxima y tiempo de vida medio para varios isotopos.

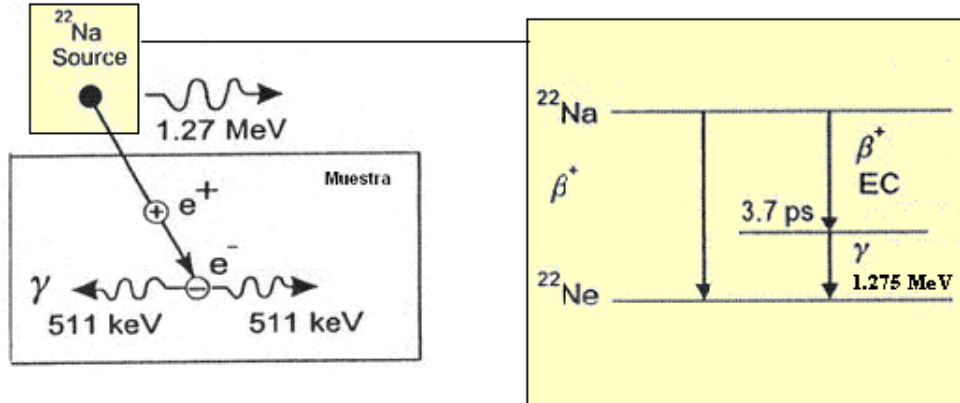


Figura 2.13: Esquema de desintegración del isótopo ^{22}Na y esquema de aniquilación del e^-e^+ con la emisión de dos fotones.

requisitos en la que se incluye la energía máxima a la que se emite el positrón y el tiempo de vida medio de cada uno de estos isótopos.

En este trabajo se ha utilizado ^{22}Na , en el que la emisión del positrón está acompañada de la emisión de un fotón de 1.27 MeV y tiene un tiempo de vida medio de 2.6 años. La figura 2.13 muestra el esquema de desintegración del ^{22}Na . Además la energía de emisión máxima de 0.54 eV es suficientemente elevada como para garantizar una gran penetración dentro del sólido.

El perfil de implantación del positrón proveniente del decaimiento β^+ en la materia depende tanto de la energía de los positrones como de las propiedades del sólido en el que penetran. Este perfil viene dado por la siguiente expresión [97]:

$$p(x) = \alpha e^{-\alpha x}; \alpha = 16 \frac{\rho [g/cm^3]}{E_{max}^{1.4} [MeV]} cm^{-1} \quad (2.9)$$

donde $x[cm]$ es la distancia que ha penetrado el positrón en el interior del material de densidad ρ y E_{max} la energía máxima de la distribución de desintegración β^+ del isótopo utilizado (ver figura 2.12). Para el ^{22}Na ($E_{max}=0.54\text{ MeV}$), la penetración media ($1/\alpha$) en el Ni es de $100\ \mu m$. Esta distancia da una idea del grosor mínimo que ha de tener una muestra para asegurar que todos los positrones emitidos por la fuente se aniquilan en la muestra. Si la muestra medida no fuera varias veces más gruesa que este tamaño parte de los positrones atravesarían la muestra y producirían una señal espuria. Por esta razón en este

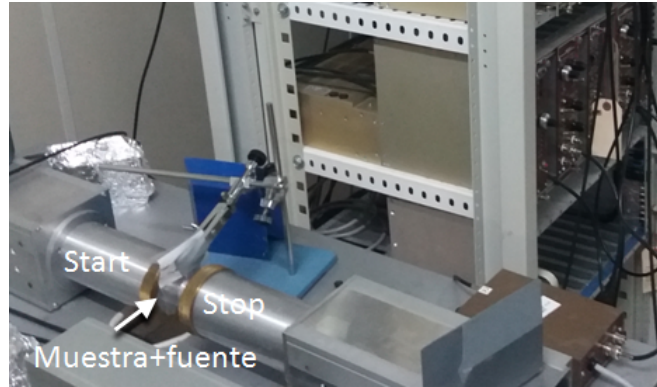


Figura 2.14: Detalle del equipo de medida PALS. En primer plano se pueden observar los dos fotomultiplicadores entre los que se sitúa la muestra.

trabajo todas las muestras han tenido un grosor superior a 1 mm.

Por último, la distancia de penetración media de $100 \mu\text{m}$ asegura que los positrones miden propiedades del material masivo, del bulk.

La figura 2.13 muestra el esquema de aniquilación del e^-e^+ con la emisión de dos fotones. El positrón proveniente de la fuente penetra en el material y difundiéndose en el mismo hasta su eventual aniquilación con la emisión de dos fotones γ .

En las medidas PALS el ^{22}Na no se deposita directamente sobre la muestra, sino que se sitúa entre dos láminas de Kapton selladas. A este objeto lo designamos “fuente de positrones” y es el que proporciona los positrones necesarios para la medida.

La fuente de positrones emite positrones en todas direcciones. Para asegurar que el mayor número posible de los mismos llegan a la muestra la fuente se sitúa entre dos muestras idénticas en una configuración de “sandwich”. Este “sandwich” es el que se sitúa entre los dos fotomultiplicadores del espectrómetro PALS.

La figura 2.14 muestra parte del equipo de medida PALS utilizado en este trabajo. En primer plano se pueden observar los dos fotomultiplicadores entre los que se sitúa la muestra.

En la figura (2.15) se muestra el esquema del equipo de tiempos de vida utilizado en este trabajo. El mismo tiene dos ramas (una denominada “Start” y otra denominada “Stop”), cada una de las cuales consta de un detector plástico de centelleo rápido acoplado a un tubo fotomultiplicador (PM). La rama Start mide las señales asociadas al nacimiento del positrón, mientras que la rama Stop mide las señales asociadas a la aniquilación. La salida del ánodo de cada fotomultiplicador se conecta a un modulo Diff CFD Ortec 633. Este modulo incluye un SCA donde se seleccionan los pulsos. En el caso de la rama Start estos valores se determinan para elegir el fotón de desintegración β^+ (1.27 MeV). En el caso de la rama de “Stop” los valores de discriminación corresponden a la energía del fotón de aniquilación (511 KeV). Los CFD son los que producen la señal de tiempo. La salida del CDF está conectada a un modulo que retarda la

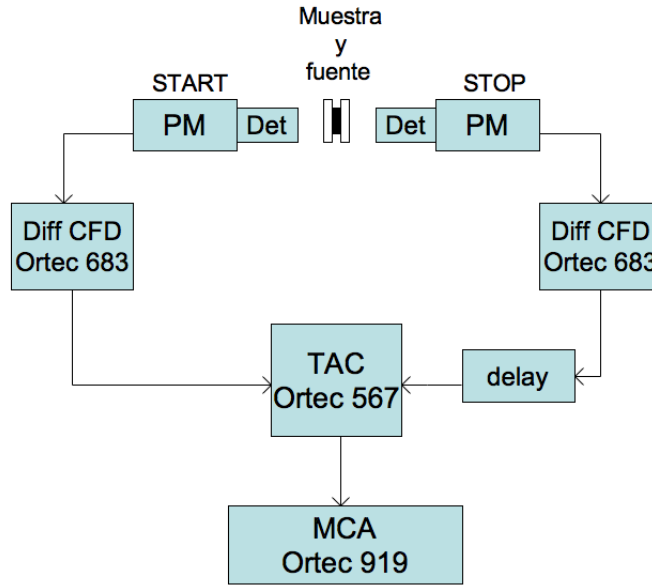


Figura 2.15: Esquema de equipo de tiempos de vida de positrones.

señal (un “delay”). Ambas señales provenientes de los DSC están conectadas a un Convertidor de Tiempo a Amplitud (TAC) que produce una señal digital cuya amplitud es proporcional al retardo temporal entre la llegada de la señal de “Start” y la de “Stop”.

Los pulsos provenientes del TAC se almacenan en una tarjeta muticanal (MCA) situada en un ordenador. De esta manera se recolectan los espectros de aniquilación de positrones. Como criterio en el tiempo de recolección de espectros se ha considerado que cada espectro tenga un mínimo de 10^6 cuentas.

Los espectros de tiempos de vida obtenidos consisten en la convolución entre la curva de resolución del equipo y los decaimientos exponenciales relacionados con los diferentes procesos de aniquilación que se dan tanto en la muestra como en la propia fuente de positrones.

La función resolución de este equipo puede considerarse una gaussiana, con lo que el valor de la resolución del sistema corresponde al ancho a semialtura de esta gaussiana. Para estimar este valor se sitúa entre ambos fotomultiplicadores un emisor de ^{60}Co que emite dos fotones de 1.17 y 1.33 MeV simultáneamente. Ajustando la gaussiana medida es posible determinar la resolución del equipo. La resolución del equipo determinada con el procedimiento descrito es de $\text{FWHM}=220\text{-}250\text{ps}$.

Para calibrar el número de picosegundos que corresponden a cada canal del MCA se realizan medidas utilizando como fuente emisora γ ^{60}Co e introduciendo en la rama Stop retardos conocidos. De esta manera se obtiene una superposición de gaussianas siendo el retardo entre las mismas conocido. Realizando un ajuste lineal de la posición de las gaussianas en función del tiempo de retardo introducido a cada una de ellas se obtienen los picosegundos que corresponden a cada canal. En el caso del equipo utilizado en este trabajo el

valor obtenido es de 25 ps/ch.

2.3.4. Descomposición de espectros PALS

La figura 2.16 muestra el espectro PALS de aluminio medido experimentalmente. Los eventos de aniquilación recolectados en un espectro PALS no solo provienen de aniquilaciones en la muestra en estudio, sino que también provienen de aniquilaciones en la propia fuente de positrones. Con lo que incluso el espectro correspondiente a un material libre de defectos está constituido por varias exponenciales. Una por cada estado desde el que se aniquila el positrón. Estas contribuciones al espectros constituyen los conocidos como “componentes de fuente” y han de ser tenidos en cuenta para una correcta interpretación de las medidas. Al proceso de obtener el tiempo de vida de cada exponencial y su intensidad relativa se le denomina descomposición del espectro.

En este trabajo el análisis de los espectros se ha realizado mediante el programa LT (Kansy, Inst. of Phys. Chem. of Metals. Silesian University, Poland) [98]. Este permite realizar un análisis multicomponente de los espectros medidos considerando la resolución del equipo y sustrayendo los componentes de fuente.

El espectro experimental de la figura 2.16 correspondiente al “sandwich” compuesto por dos láminas de aluminio cubriendo la fuente de positrones consiste en la superposición de tres exponenciales: 1) La exponencial asociada a las aniquilaciones en el propio aluminio, con un tiempo de vida de un tiempo de vida de 166 ps, 2) la exponencial correspondiente a las aniquilaciones en el Kapton y en el propio sodio, con un tiempo de vida de 382 ps y 3) la exponencial corresponde a la aniquilación en la interfase entre la muestra y la fuente, con un tiempo asociado de en torno a 1500 ps [99]. Las dos últimas exponenciales constituyen los “componentes de fuente” que se sustraen para el análisis del espectro correspondiente a la muestra en estudio.

Una vez se han determinados los componentes de fuente estos han de ser sustraídos sistemáticamente del espectro. La información que queda en el espectro tras realizar esta sustracción corresponde totalmente a la muestra medida.

La figura 2.17 muestra tres espectros de tiempos de vida de cobre, aluminio y aluminio deformado en frío a los que se les ha sustraído los componentes de fuente y el fondo como se ha comentado anteriormente [20]. Al estar en escala logarítmica las exponenciales quedan representadas mediante rectas. Se puede apreciar en los distintos espectros tienen diferentes pendientes. La pendiente más pronunciada corresponde al cobre, la siguiente al aluminio, indicando que el tiempo de vida en el aluminio es mayor que en el cobre. Por último, la más larga corresponde al aluminio deformado en frío. Sin embargo, este último consta de dos exponenciales, siendo una de ellas con un valor mayor que en el aluminio sin deformar.

En la figura 2.17 se puede observar que el tiempo de vida asociado al aluminio deformado es mayor que el del aluminio sin deformar. En presencia

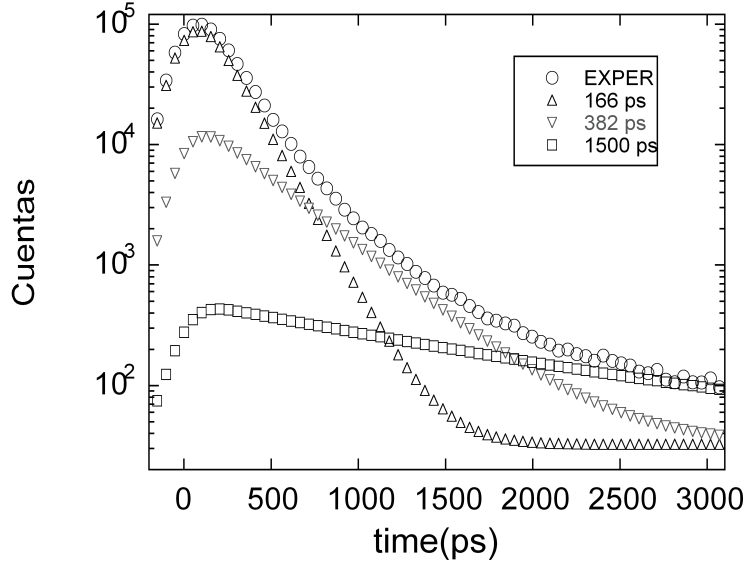


Figura 2.16: Espectro PALS del “sandwich” compuesto por dos láminas de aluminio cubriendo la fuente de positrones ajustado a tres componentes.

de defectos en lugar de una única exponencial se mide una superposición de exponenciales, una por cada estado desde el que se aniquila el positrón. El tiempo característico de cada una de estas exponenciales y su intensidad relativa proporciona información cuantitativa sobre los defectos presentes en el material. De forma que a partir del análisis de los espectros PALS obtenidos es posible determinar el tipo de defectos presentes en diferentes materiales y sus concentraciones. Para establecer una relación cuantitativa entre los tiempos característicos de las exponenciales y sus intensidades con la concentración de defectos es necesario emplear un modelo de atrapamiento.

2.3.5. Modelo de atrapamiento

2.3.5.1. Atrapamiento de positrones

A la transición de un estado libre de Bloch a un estado localizado en un defecto se le llama atrapamiento del positrón. Dicha transición ha de ser suficientemente rápida para que culmine antes de la aniquilación. El ritmo de atrapamiento es la magnitud que determina la concentración y tipo de defectos observables mediante las técnicas de positrones.

El ritmo de atrapamiento de un positrón K en un defecto D es proporcional a su concentración [96]:

$$K_D = \mu_D c_D \quad (2.10)$$

El coeficiente de atrapamiento μ_D depende solo del defecto y de la red, para el Ni es de $1.5 \times 10^{14} \text{s}^{-1}$ [100, 101]. Este valor será el utilizado en este trabajo.

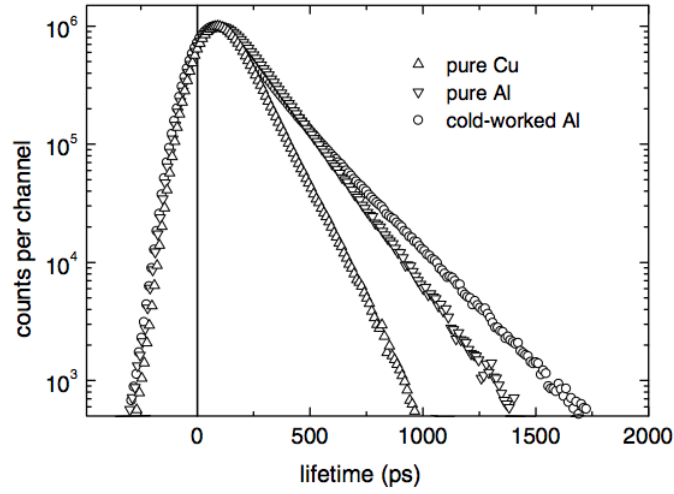


Figura 2.17: Espectro de tiempos de vida de cobre, aluminio y aluminio deformado en frío [20].

2.3.5.2. Modelo cinético de atrapamiento

El proceso de atrapamiento y aniquilación de los positrones queda descrito mediante las ecuaciones cinemáticas. Dado que la termalización del positrón es muy rápido comparado con el atrapamiento y aniquilación el modelo convencional de atrapamiento [102] está basado en las siguientes suposiciones:

- (i) En el instante $t=0$ el positrón se encuentra en un estado libre de Bloch.
- (ii) El ritmo de atrapamiento de los positrones es proporcional a la concentración de defectos C_D : $K_D = \mu_D C_D$.

Supongamos la existencia de N defectos diferentes. La probabilidad del positrón de hallarse en el estado libre será n_B y de estar atrapado en el estado D_j n_{D_j} . Los ritmos de aniquilación en estos estados son λ_B y λ_{D_j} respectivamente. Tenemos así un conjunto de ecuaciones diferenciales lineales ($j=1, \dots, N$):

$$\frac{dn_B}{dt} = -(\lambda_B + \sum K_{D_j})n_B \quad (2.11)$$

$$\frac{dn_{D_j}}{dt} = K_{D_j}n_B - \lambda_{D_j}n_{D_j}; \quad (2.12)$$

donde Σ suma sobre todos los estados D_j de defectos. Las condiciones de contorno serán:

$$n_B(0) = 1, n_{D_j}(0) = 0; \quad (2.13)$$

La probabilidad del positrón de que no se haya aniquilado pasado un tiempo t es:

$$n(t) = n_B(t) + \sum_{j=1}^N n_{D_j}(t) = \sum_{i=1}^{N+1} I_i \exp[-\lambda_i t]; \quad (2.14)$$

donde las constantes de decaimiento λ_i y las intensidades I_i se obtienen resolviendo las ecuaciones anteriores. El espectro de tiempos de vida es la probabilidad de que la aniquilación suceda en el tiempo t :

$$-\frac{dn(t)}{dt} = \sum_{i=1}^{N+1} I_i \lambda_i \exp[-\lambda_i t]; \quad (2.15)$$

con $\sum_{i=1}^{N+1} I_i = 1$. Esta relación es una consecuencia de las ecuaciones 1.7-1.8:

$$-\frac{dn}{dt} |_{t=0} = \lambda_B = \sum_{i=1}^{N+1} I_i \lambda_i; \quad (2.16)$$

Esta última relación es utilizada para testear si una descomposición es compatible con el modelo de atrapamiento.

Al centro de masa del espectro de tiempos de vida se le llama tiempo de vida medio del positrón τ_{av} :

$$\tau_{av} = \int_0^{\infty} dt \cdot t \left(-\frac{dn}{dt}\right) = \int_0^{\infty} dt \cdot n(t) = \sum_{i=1}^{N+1} I_i \tau_i; \quad (2.17)$$

con $\sum_{i=1}^{N+1} I_i = 1$ y $\tau_i = 1/\lambda_i$ es el tiempo de vida del i -ésimo defecto. El tiempo de vida medio es una importante magnitud ya que puede extraerse de las medidas experimentales sin ninguna hipótesis sobre la descomposición.

2.3.5.3. Modelo de una trampa

En muchas ocasiones la descomposición de espectros de la muestra se realiza mediante dos exponenciales. Esto es, se asume que el número de trampas para positrones es solo una. A este modelo de atrapamiento se le conoce como “modelo de una trampa” (one-trap-model, en inglés). Al ser un modelo ampliamente utilizado en general y en el presente trabajo en particular se considerarán las ecuaciones implicadas en el mismo más detalladamente.

Para el caso en el que solo haya un único tipo de trampa, de las anteriores expresiones se obtiene:

$$\tau_1 = \frac{\tau_B}{1 + \kappa_v \times \tau_B} \quad (2.18)$$

$$\tau_2 = \tau_v \quad (2.19)$$

$$I_2 = \frac{\kappa_v}{\frac{1}{\tau_B} - \frac{1}{\tau_v} + \kappa_v} \quad (2.20)$$

Estas ecuaciones resumen el conocido como “modelo de una trampa” (one-trap-model) [103].

Teniendo en cuenta que las magnitudes que se miden experimentalmente son τ_1 , τ_2 y I_2 resulta interesante invertir estas ecuaciones. Invertiendo las ecuaciones 2.18, 2.19 y 2.20 se obtiene:

$$\tau_B = \frac{\tau_1 \times \tau_2}{\tau_1 \times I_2 + \tau_2 \times I_1} \quad (2.21)$$

$$\tau_v = \tau_2 \quad (2.22)$$

$$\kappa_v = I_2 \times \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \right) \quad (2.23)$$

En las aleaciones metálicas, donde el tiempo de vida de los positrones en los defectos tipo vacantes no son muy diferentes unos de otros, el espectro de tiempos de vida se puede descomponer en dos componentes.

El modelo de una trampa se constituye teóricamente bajo la suposición de la existencia de aniquilación del positrón en el bulk y en una única trampa. Este modelo sirve para discriminar la existencia de una o más trampas. Si se determina la existencia de una única trampa el modelo permite determinar la concentración de esta trampa.

Por último, una magnitud de gran importancia es el tiempo de vida medio: $\tau_{av} = I_1 \times \tau_1 + I_2 \times \tau_2$, donde $I_1 + I_2 = 1$. Ya que el tiempo de vida medio puede determinarse con un error de 1 ps. Por esta razón es de gran utilidad para determinar la concentración de vacantes.

A partir de las ecuaciones anteriores se puede calcular directamente la concentración de vacantes a partir del tiempo de vida medio conociendo el tiempo de vida del positrón en el bulk y en la vacante:

$$C_v = \frac{1}{\tau_B \times \mu_v} \times \frac{\tau_{av} - \tau_B}{\tau_v - \tau_{av}} \quad (2.24)$$

Con lo que en los experimentos se determinará la concentración de vacantes a partir del tiempo de vida medio obtenido de los espectros experimentales una vez determinados los tiempos de vida del positrón en la vacante y en el bulk y asegurar la idoneidad del modelo. En el presente trabajo se utilizarán estas ecuaciones para determinar la concentración de vacantes en muestras sometidas a diversos tratamientos térmicos.

Capítulo 3

Caracterización física y medidas PALS en recocido isócrono en NiMnGa

Desde el descubrimiento de la superelasticidad en el NiMnGa [24] se ha realizado un gran esfuerzo por implementar dispositivos prácticos con este material [4]. Propiedades como la deformación inducida por el campo magnético abren la puerta a aplicaciones que relacionan las propiedades magnéticas con las estructurales. Para esta clase de aplicaciones es necesario que la transformación estructural esté por debajo de la temperatura de transición magnética (temperatura de Curie), $T_M < T_C$. Esto es, que la transformación se dé entre dos fases ferromagnéticas. Esto permite un acople entre las propiedades estructurales y magnéticas.

Tal y como se vio en el capítulo 1 la temperatura de Curie en estos materiales (NiMnGa) varía ligeramente con la composición, entre 320 K y 390 K [5]. En cambio, la temperatura de transformación martensítica varía fuertemente con la composición, desde 200 K para la composición estequiométrica hasta 470 K para muestras fuera de la composición estequiométrica. Con lo que la relación entre ambas temperaturas queda principalmente determinada por la composición.

Para la aplicación de dispositivos magnéticos a temperatura ambiente se buscan composiciones que transformen por encima de la temperatura ambiente pero por debajo de la de Curie. En un amplio rango de composiciones es posible establecer una relación lineal entre la temperatura de transformación y el número de átomos de valencia, e/a . Las muestras que transforman por encima de la temperatura ambiente pero por debajo de la temperatura de Curie tienen un valor de e/a entre 7.6 y 7.7. Teniendo en cuenta que los átomos de Ni, Mn y Ga aportan 10, 7 y 3 electrones de valencia, respectivamente, la muestra estequiométrica tiene un valor de e/a de 7.5, transformando a 200 K. Por lo tanto muestras ricas en Ga y pobres en cualquiera de los otros dos elementos llevaría a muestras que transforman a muy baja temperatura o no transforman [69, 68]. Por esta razón, lo habitual en la literatura es encontrar estudios de

muestras ricas en Mn y Ni.

Por otro lado, las aleaciones que transforman por encima de la temperatura de Curie, $T_M > T_C$, han despertado recientemente interés por su posible aplicación para dispositivos de alta temperatura. Estas aleaciones se caracterizan por valores de e/a por encima de 7.7 [69]. Estos valores se consiguen aumentando la concentración de Ni en detrimento de la de Ga. Sin embargo, valores por encima de 60 % en porcentaje atómico de Ni suelen llevar aparejada la aparición de precipitados de una fase rica en Ni que limita o elimina la transformación [10]. En muchos casos estos precipitados no aparecen en la muestra recién templada, sino que aparecen después de sucesivos ciclos térmicos.

En ambas familias se observa la influencia del tratamiento térmico en la temperatura de transformación. Sánchez-Alarcos et al. han mostrado que el desorden retenido durante el templado y la evolución del mismo en tratamientos térmicos posteriores alteran la temperatura de transformación martensítica, en especial en el caso de aquellas muestras que transforman entre dos fases ferromagnéticas, aquellas para las que $T_M < T_C$ [11].

Otro fenómeno a tener en cuenta al pensar en la futura aplicación del NiMnGa, es el fenómeno conocido como estabilización de la martensita, consistente en el aumento de la temperatura de transformación con el tiempo a temperaturas moderadas, observada en el NiMnGa por C. Seguí et al. [13]. En los trabajos en los que aparece este fenómeno se propone el ordenamiento atómico como posible origen del mismo [14].

Por último, la cristalinidad de la muestra es otro factor que limita la aplicabilidad de estos materiales. Los mayores valores de deformación inducida por campo se han obtenido en muestras monocristalinas [24], mientras que los valores encontrados en muestras policristalinas son notablemente menores.

Tanto en los fenómenos de reordenamiento como en los de transporte, es la difusión atómica la que permite el movimiento de los átomos dentro de la fase sólida. La auto-difusión mediada por vacantes es la más favorable energéticamente para el NiMnGa [15]. El objetivo del presente trabajo es caracterizar la dinámica de las vacantes en el NiMnGa para dilucidar el papel de las mismas en procesos difusivos para las diversas composiciones de interés. Por esta razón se ha optado por composiciones que cubran un amplio rango de valores de e/a y que además sean de interés en los fenómenos anteriormente mencionados.

En este capítulo se presenta una caracterización general de las muestras que van a ser estudiadas a lo largo de este trabajo. Estas muestras han sido seleccionadas teniendo en cuenta todos los factores anteriormente planteados. Por una lado se trata de muestras con valores de e/a entre 7.5 y 7.8, con lo que cubren un amplio rango de temperaturas de transformación. Por otro, tres de las muestras estudiadas son monocristalinas, teniendo dos de éstas una muestra policristalina de composición análoga.

En la primera sección se ha determinado la composición de las muestras mediante medidas de EDX, de la cual se calcula la relación e/a . A continuación se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido en las que se aprecia la microestructura de las muestras, tanto las fronteras de granos como las maclas.

	P1	P2	P3	P4	P5	M0	M1	M4
Ni	50.1	52.6	55.3	49.9	53.2	50.0	50.5	50.0
Mn	30.2	26.7	19.6	27.7	20.7	25.0	30.4	28.0
Ga	19.7	20.7	25.1	22.4	26.1	25.0	19.1	22.0
e/a	7.72	7.73	7.66	7.60	7.55	7.50	7.75	7.62

Tabla 3.1: Composición en porcentaje atómico de las ocho muestras estudiadas y el número de electrones de valencia por átomo e/a de cada una de ellas. El error en la composición es de $\pm 0.2\%$, lo cual implica un error de ± 0.04 en e/a.

En una segunda sección se presentan las medidas de DSC y magnéticas, mediante las cuales se determinan la temperatura de transformación martensítica y la temperatura de Curie para cada muestra.

En la tercera sección se muestran las medidas de PALS durante el recocido isócrono en las que se observa la dinámica de vacantes para estas muestras.

3.1. Composición y microestructura

3.1.1. Clasificación de las muestras

En esta sección se presentan las ocho muestras que se estudiarán a lo largo de este trabajo. De éstas, cinco son policristalinas y tres son monocristalinas. Además, dos de las muestras monocristalinas tienen la misma composición que dos de las muestras policristalinas. De esta manera se disponen de dos pares de muestras de idéntica composición pero diferente cristalinidad. En principio esto permitirá determinar la influencia de este factor en la dinámica de vacantes.

La composición de las muestras policristalinas ha sido determinada mediante EDX. Sin embargo, la composición de las muestras monocristalinas ha sido determinada por la empresa suministradora, Goodfellow.

La tabla 3.1 muestra la composición en porcentaje atómico de las ocho muestras y la concentración de electrones en la banda de conducción por átomo, e/a. El error en la composición es de $\pm 0.2\%$, lo cual implica un error de ± 0.04 en e/a.

Las muestras se dividen en dos grupos: Las denominadas por la letra P son muestras policristalinas, mientras las denominadas por la letra M son muestras monocristalinas. La composición de las muestras P1, P2 y P3 se ha elegido para que fuera estequiométrica en Ni, Mn y Ga, respectivamente, teniendo una relación e/a alta, por lo que transforman por encima de la temperatura de Curie, $T_M > T_C$. Las muestras P4 y P5 son las de menor valor de e/a entre las muestras policristalinas. Además ambas transforman por debajo de la temperatura de Curie, $T_M < T_C$. La composición de las muestras P4 y P5 se ha elegido para que sean estequiométricas en Ni y Ga, respectivamente. En el caso de las muestras P2 y P5 no se ha conseguido que sean estequiométricas en Mn y Ga. Esto se debe a las dificultades en la obtención de una composición en concreto durante la síntesis de muestras policristalinas en horno de arco.

Las muestras policristalinas han sido sintetizadas en un horno de arco lo cual ha dificultado el control en la composición, con lo que se observan pequeñas desviaciones con respecto a la composición buscada.

La muestra M0 tiene una composición estequiométrica, siendo la muestra de referencia. Además las muestras M1 y M4 tienen composición cercana que las muestras P1 y P4, respectivamente.

Por lo tanto, los sistemas mencionados (tabla 3.1) cubren un amplio rango de composiciones. Además, el hecho de disponer de dos pares de muestras de similar composición siendo una de ellas policristalina y la otra monocristalina permite estudiar el efecto de la microestructura en la dinámica de vacantes.

3.1.2. Determinación de la microestructura de las muestras

Los fenómenos de memoria de forma y de superelasticidad están relacionados con la presencia de maclas. Por esta razón, es de interés determinar la presencia de estas en las muestras estudiadas.

Con el fin de determinar la microestructura de las muestras policristalinas (tamaño de grano y maclado) se han obtenido imágenes de microscopía electrónica de barrido de todas las muestras policristalinas. La figura 3.1 a) muestra la imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra P1 a 100 aumentos. En la imagen se distinguen con claridad las fronteras de grano dejando de manifiesto la naturaleza policristalina de la muestra. A partir de esta imagen se aprecia con claridad el tamaño de grano de 100-200 μm . Siendo la distancia característica de difusión del positrón durante la vida de éste de 100-500 nm, las fronteras de grano no afectarán las medidas PALS.

En la figura 3.1 b) se presenta la misma muestra a 300 aumentos, en donde se pueden apreciar líneas paralelas en el interior de cada grano, que corresponden a las fronteras de dominios de martensita con distinta orientación cristalográfica, es decir la presencia de maclas. La figura 3.1 c) muestra la misma imagen a 1000 aumentos, en la cual se distingue claramente la estructura de las maclas. La figura 3.1 d) muestra una micrografía a 8000 aumentos, en la cual es posible determinar la distancia entre maclas de alrededor de 1 μm .

Las cuatro micrografías de la muestra P1 que se muestran en la figura 3.1 proporcionan una visión general y concreta de la microestructura de este tipo de muestras, tanto de la naturaleza policristalina de las mismas como de la estructura de maclas. Para las demás muestras se presenta una única imagen de cada muestra.

Las figuras 3.2 a) y b) que corresponden a las muestras P2 y P3, respectivamente, presentan las micrografías electrónicas de barrido a pocos aumentos (50x y 100x), en donde se aprecian claramente las fronteras de grano y la estructura de maclas en el interior de los granos para cada muestra.

La figura 3.3 muestra micrografías de las muestras P4 y P5.

Las muestras P4 y P5 presentan fase austenita, a temperatura ambiente, al contrario que las muestras anteriores que presentan fase martensita a temperatura ambiente. La figura 3.3 a) corresponde a una imagen de la muestra P4, a 500 aumentos. En este caso no se observan maclas, ya que estas son carac-

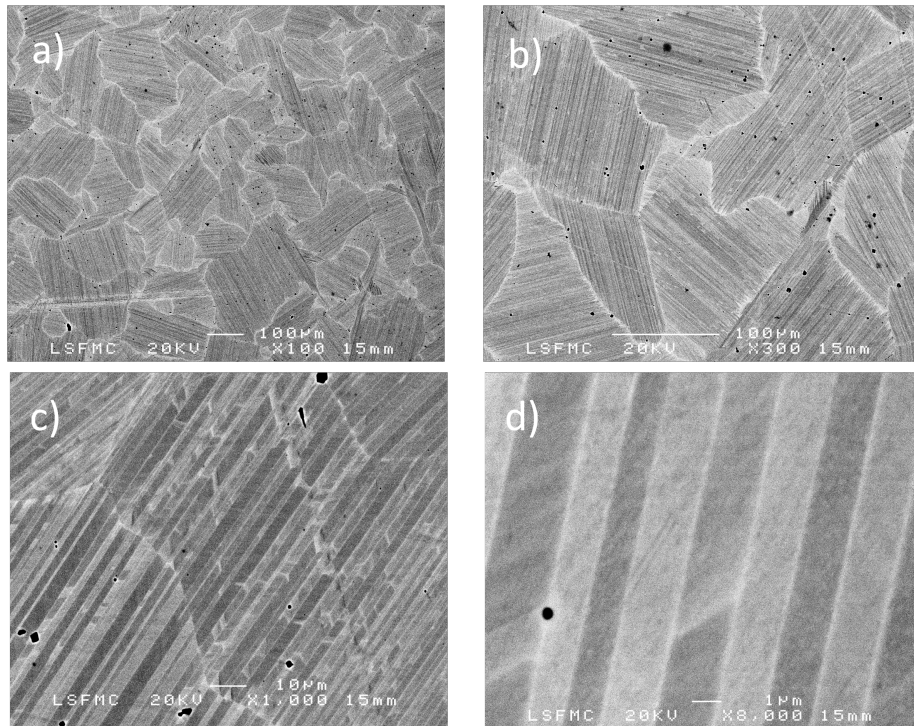


Figura 3.1: Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra P1 a: a) 100 , b) 300, c) 1000 y d) 8.000 aumentos.

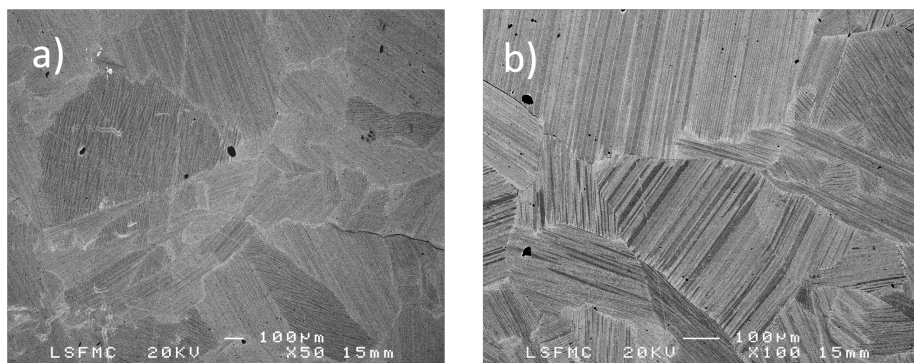


Figura 3.2: Imagen de microscopía electrónica de barrido de a) la muestra P2 a 50 aumentos y b) la muestra P3 a 100 aumentos.

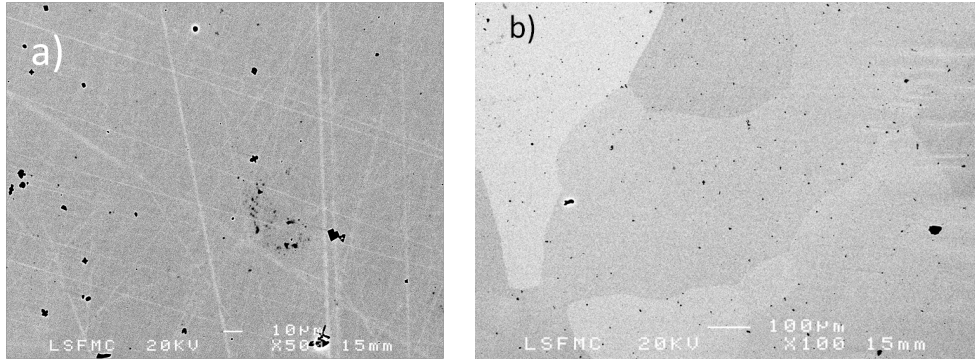


Figura 3.3: Imagen de microscopía electrónica de barrido de a) la muestra P4 a 500 aumentos y b) la muestra P5 a 100 aumentos.

terísticas de la fase martensita. La figura 3.3 b) corresponde a una imagen de la muestra P5 a 100 aumentos. En este caso además de la ausencia de maclas también se pueden apreciar algunas fronteras de grano.

3.2. Caracterización de la transformación martensítica y magnética

Una vez determinadas la composición y la microestructura de las muestras se determinan las temperaturas de las transformaciones martensítica y magnética. Como se ha citado anteriormente, estas temperaturas son las que determinan sus futuras aplicaciones. Como se ha demostrado en investigaciones anteriores la temperatura de transformación, tanto estructural como magnética, depende de la composición [57, 104]. En este trabajo estas temperaturas de transición se han determinado mediante dos técnicas diferentes. Por un lado, mediante calorimetría diferencial de barrido, y por otro lado, en aquellas muestras en las que no ha sido posible obtener la temperatura de Curie a partir de los termogramas, a través de medidas magnéticas VSM. Los resultados obtenidos mediante estas técnicas experimentales se presentan a continuación.

3.2.1. Calorimetría diferencial de barrido

Las medidas calorimétricas son utilizadas habitualmente en la caracterización de temperaturas de transición tanto estructurales como magnéticas en diversos materiales. En este trabajo se han llevado a cabo medidas de calorimetría DSC en un rango de temperatura entre 200 K y 673 K, a una velocidad de calentamiento-enfriamiento de 10 K/min.

En las aleaciones con memoria de forma se da una histéresis en la temperatura de transformación estructural. Esto es, la temperatura de transición *directa*, de austenita a martensita en enfriamiento, y la temperatura de transición *inversa*, de martensita a austenita, en calentamiento, no coinciden. Es por esto que para una satisfactoria caracterización de la transformación mar-

tensítica se miden en calentamiento y en enfriamiento.

La figura 3.4 muestra como ejemplo la curva de calorimetría DSC de la muestra P4 recién templada. Esta muestra corresponde a la familia de muestras para las que $T_C > T_M$. La curva inferior corresponde a la medida en calentamiento, mientras la superior a la curva en enfriamiento. A bajas temperaturas, en torno a 300 K se observa un pico endotérmico en calentamiento y exotérmico en enfriamiento que corresponden a la transformación martensítica inversa, A_P , y directa, M_P , respectivamente. En ambos casos se toma la temperatura del máximo del pico como temperatura de transformación.

Al aumentar la temperatura se puede observar una variación en la línea base en torno a 350 K. Esta variación es debida a una transición del estado ferromagnético al estado paramagnético. En enfriamiento también se observa una variación en la línea base correspondiente a la transición del estado paramagnético al estado ferromagnético.

A esta temperatura se la denomina temperatura de Curie, T_C . Se toma la temperatura a la cual la variación en la línea base es máxima en calentamiento como valor de la temperatura de Curie.

Para muestras con temperatura de transformación martensítica por encima de la temperatura de Curie, $T_M > T_C$, no se producen variaciones tan pronunciadas en la línea base del termograma y por lo tanto es más difícil determinar T_C a partir de los termogramas. En estas muestras se han realizado medidas de magnetometría para determinar sus respectivas temperaturas de Curie.

A temperatura más elevada, entre 510 K y 630 K, se puede observar en calentamiento un amplio pico exotérmico. Este pico sólo se observa en el primer ciclo de calentamiento en muestras templadas y corresponde al proceso de reordenamiento atómico [105].

La figura 3.5 muestra los termogramas DSC de las muestras a) P1, b) M1, c) P2 y d) P3, con $T_M > T_C$, para muestras recién templadas. En estas medidas se han realizado dos ciclos de calentamiento-enfriamiento. En el cuadro interior de las imágenes se muestra un zoom del pico exotérmico que se observa en la primera rampa de calentamiento a alta temperatura. Además, en dichos termogramas se observa un desplazamiento del pico de transformación inversa durante la segunda rampa de calentamiento. Este cambio en la temperatura de transformación A_p es congruente con el observado en la literatura [105].

Para la muestra P3, la figura 3.5 d) muestra que en lugar de un único pico de transformación inversa se observan varios picos en la primera rampa de calentamiento, mientras que durante la segunda rampa de calentamiento hay un solo pico claramente definido. Que la transformación suceda en varios pasos ya ha sido previamente observado para muestras de similar composición [106].

Se puede observar que el pico correspondiente a la muestra monocristalina, M1, figura 3.5 b), es mucho más estrecho que los correspondientes a la muestra policristalina, P1. Este hecho está de acuerdo con la mayor homogeneidad composicional que se tiene en las muestras monocristalinas con respecto a las policristalinas.

La figura 3.6 muestra las curvas DSC de las muestras a) P4, b) M4, c) P5 y

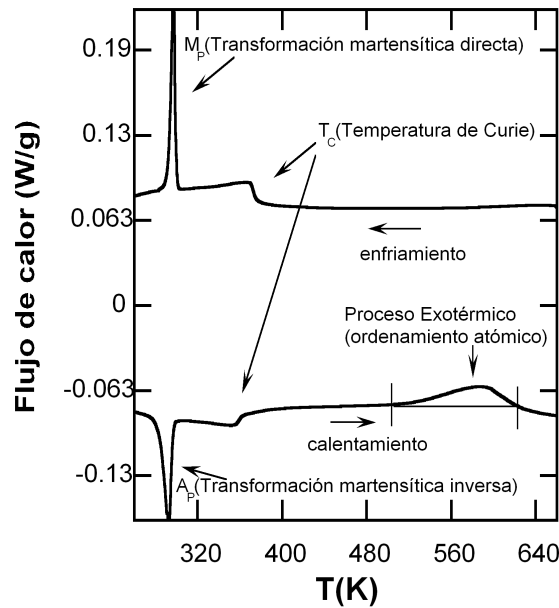


Figura 3.4: Curva de calorimetría DSC para la muestra P4.

d) M0, $T_M < T_C$ recién templadas. Estas curvas corresponden a dos ciclos de calentamiento-enfriamiento. En el cuadro interior se muestra un zoom del pico exotérmico que aparece en la primera rampa de calentamiento correspondiente al reordenamiento atómico. De nuevo se aprecia que los picos correspondientes a muestras monocristalinas, M4 y M0, son mucho más estrechos que aquellos correspondientes a muestras policristalinas, P4 y P5. Como estas muestras tienen $T_M < T_C$ se observa un cambio en la línea base entre 328 K y 385 K correspondiente a la temperatura de Curie. Este cambio no se observa claramente en las muestras anteriores con $T_M > T_C$.

Las temperaturas características determinadas para todas las muestras quedan resumidas en la tabla 3.2. Cabe resaltar que las temperaturas de transformación, tanto directa como inversa, han sido obtenidas de la posición del máximo de los picos. Mientras las temperaturas de Curie de las muestras P4, P5, M0 y M4 corresponden a la temperatura del valor máximo de cambio en la línea base. Para determinar la temperatura de Curie del resto de muestras se han realizado las medidas magnéticas que se detallan en la siguiente sección.

3.2.2. Medidas magnéticas

Como se ha mencionado en el apartado anterior en las muestras en las que la temperatura de transformación martensítica ocurre por encima de la temperatura de Curie, $T_M > T_C$, ésta produce un cambio en la línea base de los termogramas mucho menos apreciable que en las muestras con $T_M < T_C$. Para determinar la temperatura de Curie de estas muestras (P1, P2, P3 y M1) se han medido curvas de imanación en función de la temperatura, curvas

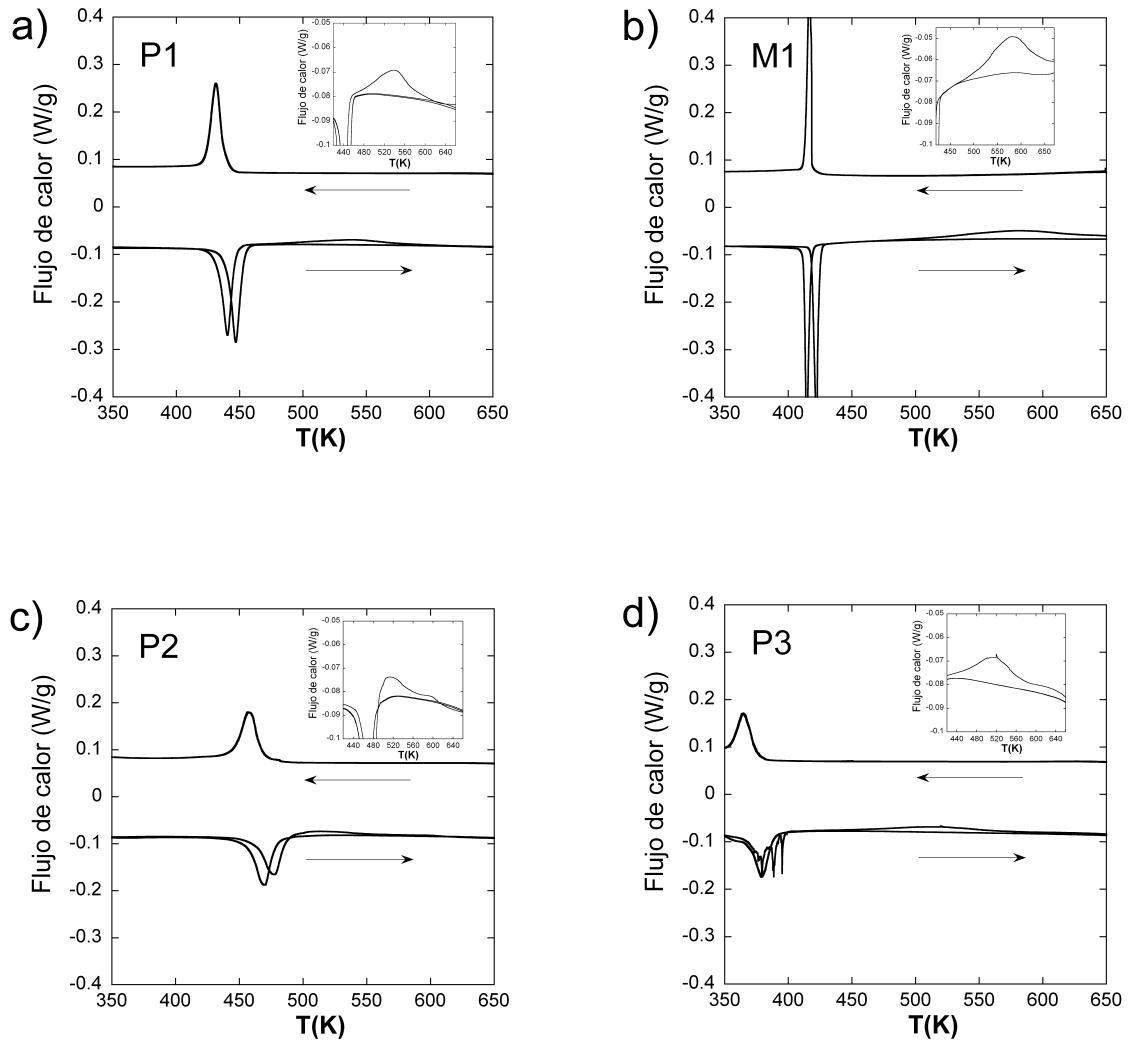


Figura 3.5: Termogramas DSC de las muestras a) P1, b) M1, c) P2 y d) P3. En el cuadro interior de cada imagen se muestra un zoom correspondiente al pico exotérmico.

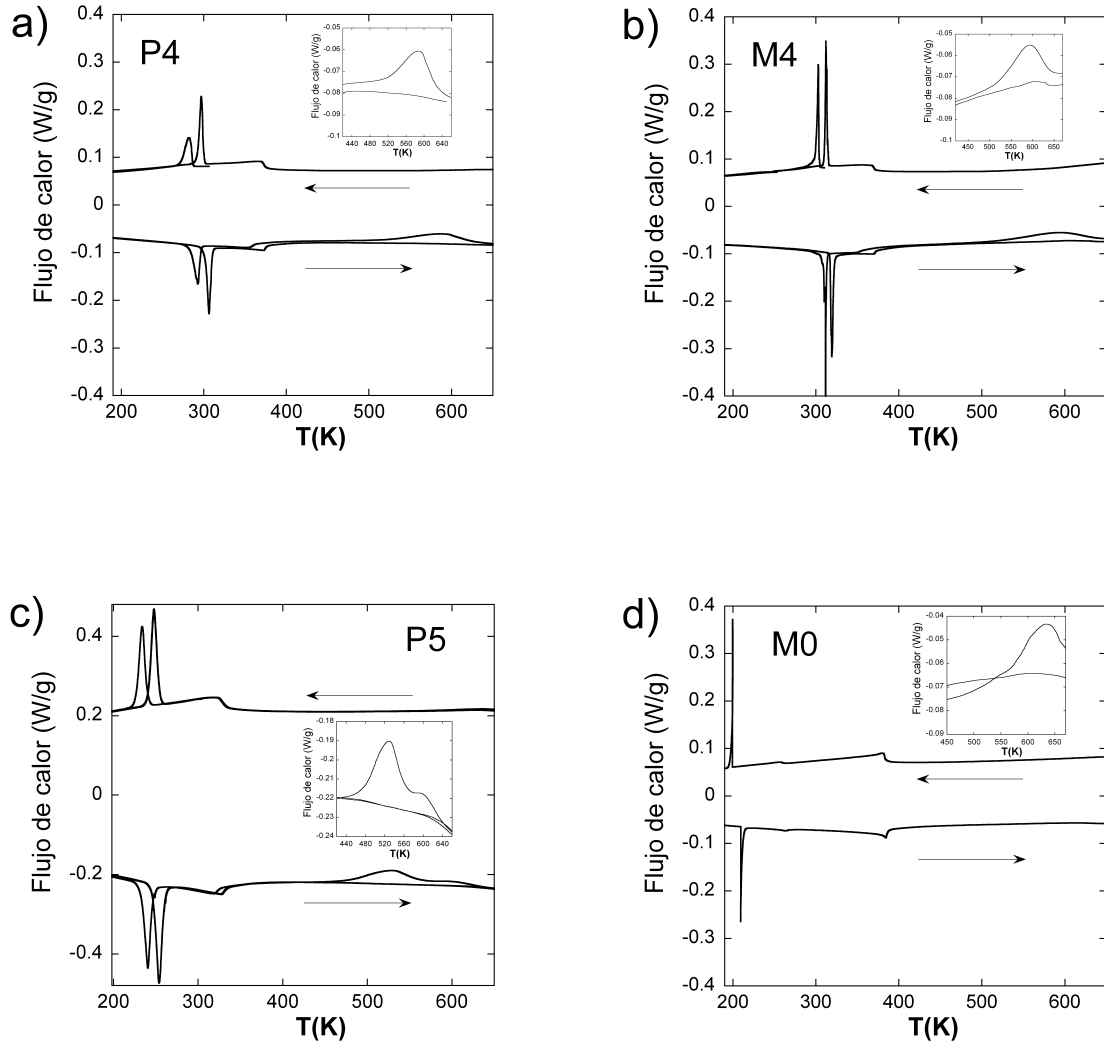


Figura 3.6: Termogramas DSC de las muestras a) P4, b) M4, c) P5 y M0 recién templadas. La curvas que se muestran corresponden a dos ciclos de calentamiento-enfriamiento. En el cuadro interior se muestra un zoom del pico exotérmico que se observa en el primer calentamiento.

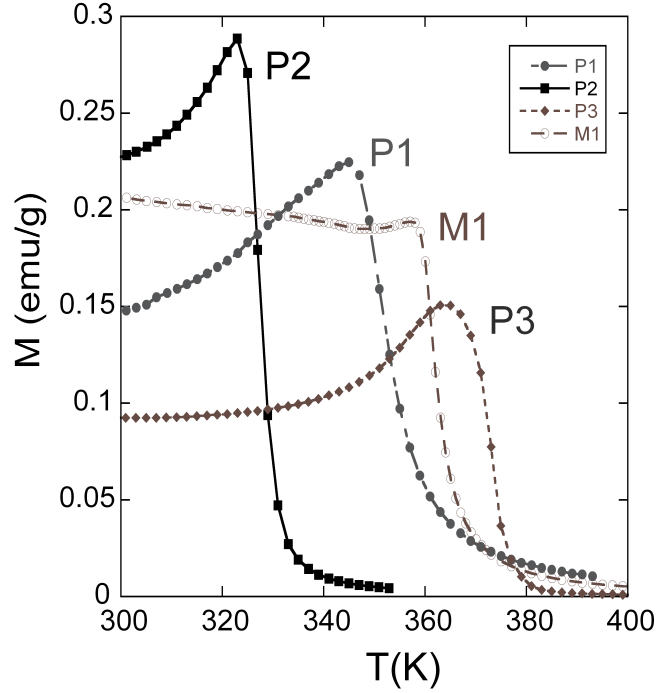


Figura 3.7: Medidas magnéticas de las muestras P1, P2, P3 y M1.

	P1	P2	P3	P4	P5	M0	M1	M4
M_P	431	458	365	300	254	202	419	317
A_P	449	470	379	308	250	209	427	330
T_C	350	326	372	374	328	385	361	375
e/a	7.72	7.73	7.66	7.60	7.55	7.50	7.75	7.62

Tabla 3.2: Temperatura de transformación, directa e inversa, y temperatura de Curie de las muestras estudiadas. El error en e/a es de ± 0.04 .

$M(T)$, bajo un campo aplicado de 100 Oe.

La figura 3.7 muestra la evolución de la imanación en función de la temperatura en rampa de calentamiento de las muestras P1, P2, P3 y M1. La variación repentina del valor de la imanación corresponde a la temperatura de Curie. Se ha definida T_C como la temperatura a la cual el valor absoluto de la derivada es máximo. Estas temperaturas quedan recogidas en la tabla 3.2. Como se puede observar en la tabla las ocho muestras estudiadas cubren un amplio rango de temperaturas de transformación. Para las muestras P4, P5, M0 y M4 la temperatura de transformación martensítica es inferior a la temperatura de Curie, $T_M < T_C$. Sin embargo, para las muestras P1, P2 y M1 la temperatura de transformación martensítica es superior a la temperatura de Curie, $T_M > T_C$. En el caso de la muestra P3 ambas temperaturas, la de transformación martensítica y la de Curie son cercanas, $T_M \simeq T_C$.

A la vista de estos resultados es posible clasificar las anteriores muestras

en tres familias en función de la posición relativa de las transformaciones estructural y magnética. En primer lugar se tienen las muestras para las cuales la temperatura de transformación martensítica es superior a la temperatura de Curie, $T_M > T_C$. A este grupo pertenecen las muestras P1, M1 y P2. En segundo lugar se tienen aquellas muestras para las que la temperatura de transformación martensítica es claramente inferior a su temperatura de Curie, $T_M < T_C$. Se trata de las muestras P4, M4, P5 y M0. Por último se tiene la muestra P3, para la cual la temperatura martensítica y de Curie son cercanas, $T_M \simeq T_C$.

Más allá de la aplicabilidad de las distintas composiciones consideradas, en la literatura se reportan diferencias entre las muestras que transforman por debajo y por encima de la temperatura de Curie. En particular para aquellas que transforman por debajo de la temperatura de Curie se observa la aparición de una modulación en la estructura cristalina [70]. Razón por la cual en muchas ocasiones se hace referencia a estas muestras como moduladas. Mientras que aquellas en las que la temperatura de transformación está por encima de la temperatura de Curie se designan como no-moduladas. En este trabajo no se utilizará esta denominación y se designarán las familias de muestras presentadas por su relación entre la temperatura de transformación martensítica y de Curie.

3.3. Medidas PALS en recocidos isócronos

En la sección anterior se ha mencionado que en las medidas DSC de muestras recién templadas se observa un pico exotérmico en la primera rampa de calentamiento. Este pico no se observa en una segunda rampa de calentamiento (ver cuadros interiores de la figura 3.5 y 3.6). Sanchez-Alarcos et al. relacionan este pico exotérmico con un proceso de reordenamiento atómico del desorden producido durante el temple [11]. Este desorden producido por el temple puede entenderse como estructura B2 retenida durante el mismo. Las estructuras B2 y L2₁ difieren en que en la estructura L2₁ los átomos de Mn y Ga ocupan posiciones alternas, se trata de un orden a segundos vecinos (ver capítulo 1), mientras que en estructura B2 las posiciones de Mn y Ga son indistintas. Esto implica que la estructura B2 retenida durante el temple contiene átomos de Mn en posiciones de Ga y átomos de Ga en posiciones de Mn.

El reordenamiento consiste en la migración de átomos de Mn y Ga a sus posiciones respectivas. Esto es, se ha de producir difusión atómica en el sólido. Son varios los mecanismos de difusión atómica que se han propuesto en sólidos [17]. El modelo más aceptado para estos materiales es la difusión mediante vacantes [15]. Por lo tanto, para entender el proceso de reordenamiento es fundamental estudiar la evolución de la concentración de vacantes.

Con la intención de caracterizar la posible influencia del proceso de reordenamiento en la temperatura de transformación martensítica algunos autores han llevado a cabo tratamientos térmicos en los que se deja evolucionar parcialmente el proceso de reordenamiento [11, 12]. Es decir, la evolución parcial del proceso de reordenamiento se consigue con tratamientos térmicos que consisten

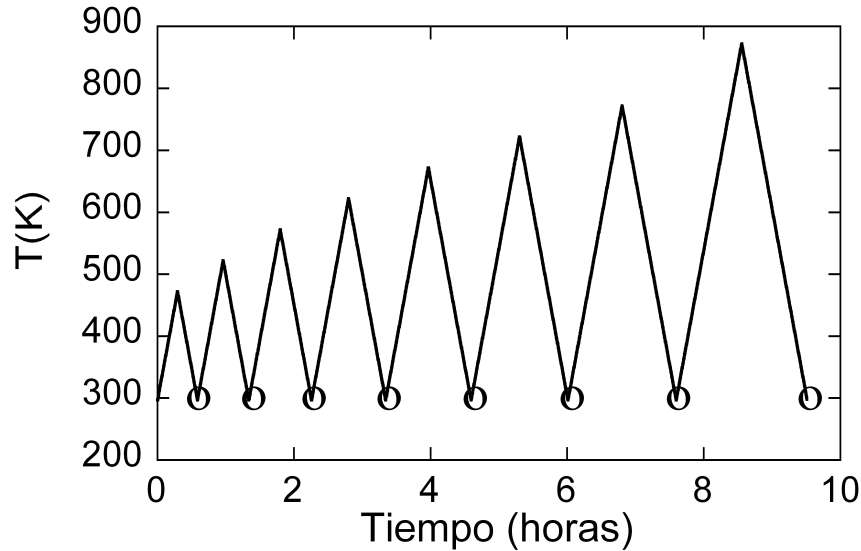


Figura 3.8: Temperatura en función del tiempo para un recocido isócrono.

en calentar la muestra a un ritmo constante hasta la temperatura a la que comienza a producirse el proceso y luego enfriar al mismo ritmo para determinar el cambio en la posición del pico de transformación. Seguidamente se calienta a temperaturas sucesivamente mayores, dentro del pico exotérmico, y se miden los cambios en la posición del pico de transformación. Para estos trabajos se utiliza la misma rampa de calentamiento y enfriamiento de 10 K/min.

La figura 3.8 muestra la temperatura en función del tiempo para un recocido isócrono como el descrito. Se ha marcado con un círculo la temperatura ambiente a la cual se realiza la medida. En sentido estricto la muestra permanece varias horas a esta temperatura, durante el tiempo de medida. Sin embargo, se ha optado por mostrar solo los ciclos de calentamiento-enfriamiento con el fin de proporcionar una idea clara de la historia térmica de la muestra.

A este tratamiento térmico le denominamos recocido isócrono. En este trabajo se ha medido la evolución de la concentración de vacantes en función de la temperatura del recocido isócrono, esto es, la concentración de vacantes medida a temperatura ambiente después de cada uno de estos ciclos de calentamiento-enfriamiento en función de la temperatura máxima de cada ciclo.

Las técnicas positrónicas han demostrado ser una herramienta útil en la determinación de la concentración de vacantes en aleaciones metálicas [20]. Con el fin de determinar la evolución de la concentración de vacantes se han realizado medidas de PALS tras cada uno de los ciclos de calentamiento-enfriamiento del recocido isócrono. En la siguiente sección se muestra el tiempo de vida del positrón en función de la temperatura de recocido isócrono para las distintas muestras.

3.3.1. Medidas PALS en muestras con $T_M \geq T_C$

La figura 3.9 muestra el tiempo de vida medio del positrón en función de la temperatura de recocido isócrono para las muestra a) P1, b) M1, c) P2 y d) P3.

Con el fin de facilitar la discusión de estas imágenes se han dividido las gráficas en tres zonas. La zona 1 corresponde al rango de bajas temperaturas a las cuales el tiempo de vida medio permanece aproximadamente constante. La zona 2 se extiende desde la temperatura a la cual el tiempo de vida medio empieza a disminuir abruptamente hasta que alcanza un valor mínimo. La zona 3 corresponde al rango de alta temperatura donde el tiempo de vida aumenta o permanece constante desde el mínimo.

Para la muestra P1 la zona 1 se extiende hasta los 623 K. En esta zona el tiempo de vida medio del positrón se mantiene entre 180 ps y 182 ps. Entre 623 K y 723 K, zona 2, el tiempo de vida medio cae abruptamente hasta llegar a un mínimo de 152 ps. A partir de esta temperatura, zona 3, el tiempo de vida medio queda en torno a 154 ps. Resumiendo, en la zona 1 el tiempo de vida se mantiene estable, en la zona 2 se da una caída abrupta del mismo y la zona 3 corresponde a una estabilización del tiempo de vida.

La figura 3.9 b) muestra el tiempo de vida medio en función de la temperatura de recocido isócrono para la muestra M1 monocristalina, que tiene una composición similar que la muestra P1. De nuevo se ha dividido la curva en tres zonas. Para la muestra M1, la zona 1, donde el tiempo de vida se mantiene entre 180 ps y 182 ps, se extiende hasta los 573 K. La zona 2, correspondiente a la disminución del valor del tiempo de vida, está entre 573 K y 773 K. En esta zona el tiempo de vida medio disminuye progresivamente hasta llegar a un mínimo de 168 ps a 773 K. En la zona 3, a temperaturas más elevadas, el tiempo de vida medio asciende ligeramente hasta 170 ps.

Las muestras P1 y M1 tienen una composición química similar. Sin embargo, las medidas PALS indican dos claras diferencias: en primer lugar la disminución en el valor del tiempo de vida correspondiente a la zona 2 es más abrupta en la muestra P1 que en la muestra M1, en segundo lugar, el valor del tiempo de vida en la zona 3 es menor en la muestra P1 que en la muestra M1, 154 ps para la muestra P1 y 170 ps para la muestra M1. Ya que la muestra P1 es policristalina y la M1 monocristalina las diferencias observadas han de atribuirse a la diferente microestructura de las muestras.

La figura 3.9 c) muestra el tiempo de vida medio en función de la temperatura de recocido isócrono para la muestra P2. El comportamiento de esta muestra es análogo al de las dos anteriores. En la zona 1 el tiempo de vida medio de la muestra P2 permanece entre 180 ps y 182 ps. A partir de 573 K el tiempo de vida disminuye hasta llegar a un mínimo de 155 ps a 673 K, zona 2. A temperaturas superiores el tiempo de vida medio aumenta ligeramente hasta alcanzar un valor estable en torno a 158 ps, zona 3.

En la literatura se ha estudiado el valor del tiempo de vida del positrón en vacantes para gran variedad de metales y aleaciones metálicas. El valor que se mide en la primera zona, entorno a 180 ps, es compatible con el tiempo de

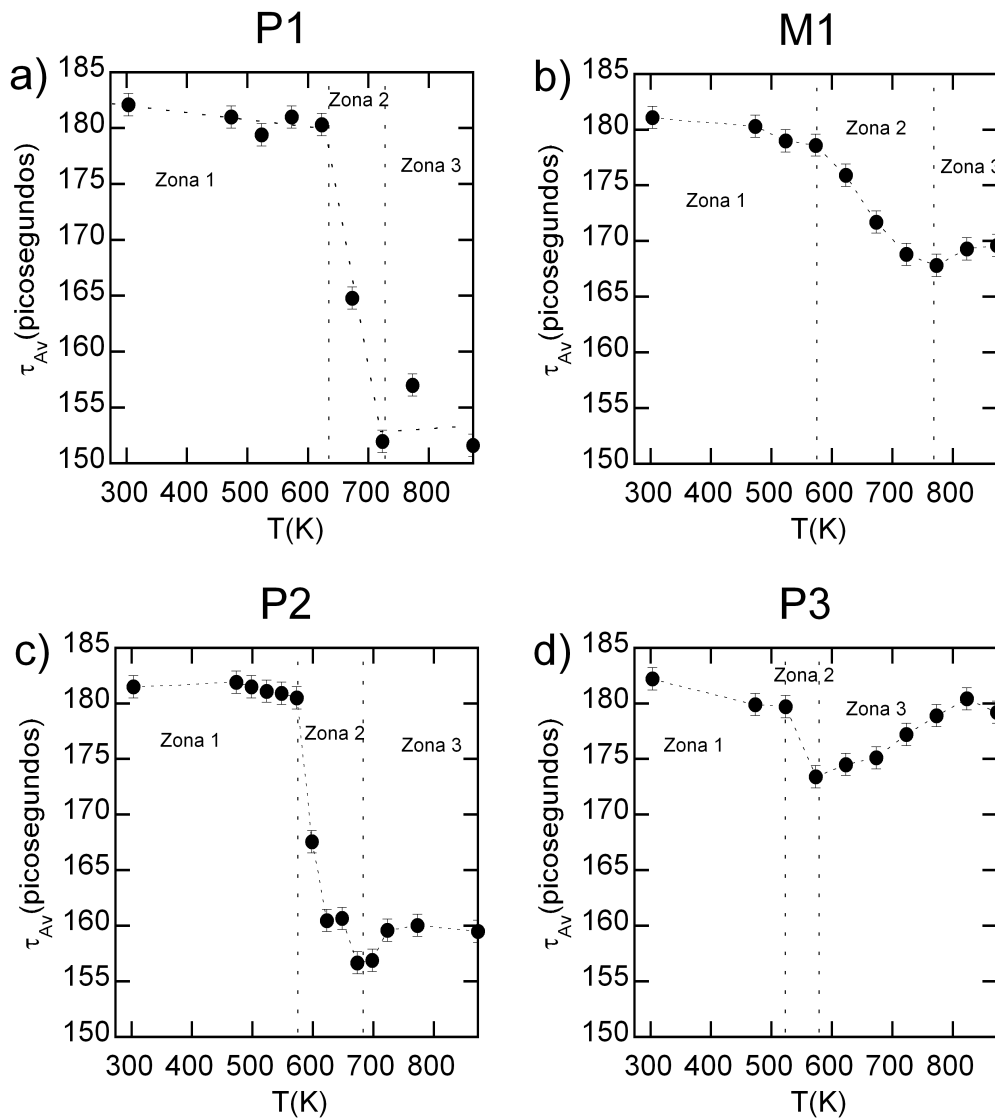


Figura 3.9: Tiempo de vida medio en función de la temperatura de recocido isócrono para la muestra a) P1, b) M1, c) P2 y d) P3.

vida correspondiente a monovacantes [107]. Esta concordancia sugiere que el tiempo de vida que se mide en la zona 1, en las tres muestras, corresponde a atrapamiento de positrones en monovacantes.

Como en este trabajo solo se han considerado monovacantes, a éstas se las designará en este texto simplemente como vacantes.

Por otro lado, para cualquier material libre de defectos (se utilizará el término inglés bulk) el tiempo de vida del positrón en el mismo es menor que el tiempo de vida atrapado en una vacante [107]. El tiempo de vida medio del positrón que se medirá en un material con una concentración de vacantes pequeña coincidirá con el tiempo de vida del positrón en el bulk. Por otro lado, si la concentración de vacantes es suficientemente alta, el tiempo de vida que se medirá será el correspondiente a el positrón atrapado en la vacantes. Para concentraciones intermedias se medirá un valor intermedio entre ambos tiempos de vida.

Teniendo en cuenta todo esto, la zona 1, en la cual el tiempo de vida permanece más o menos constante, corresponde a una alta concentración de vacantes. La zona 2, en la que se observa una reducción del tiempo de vida medio corresponde a una reducción en la concentración de vacantes. Por último, la zona 3, en la que el tiempo de vida se estabiliza o aumenta ligeramente, corresponde a una estabilización o ligero aumento en la concentración de vacantes.

Por lo tanto, de las tres figuras anteriores se deducen dos conclusiones claras. En primer lugar, se confirma la presencia de una alta concentración de vacantes en las muestras recién templadas. En segundo lugar, se observa una reducción de la concentración de vacantes durante el proceso de recocido isócrono. Es decir, las medidas PALS confirman la existencia de una reducción en la concentración de vacantes durante el proceso de reordenamiento. Por último, este proceso de eliminación de vacantes es característico de cada muestra. Es más, las muestras P1 y M1, teniendo una composición muy similar, muestran una evolución de la eliminación de vacantes diferente. En particular en la muestra P1 la reducción en el tiempo de vida medio del positrón es más abrupta y por lo tanto la eliminación de vacantes. Es decir, la eliminación de vacantes no depende únicamente de la composición sino también de la cristalinidad de la muestra.

La figura 3.9 d) muestra el tiempo de vida medio del positrón en función de la temperatura de recocido isócrono para la muestra P3. El comportamiento de esta muestra es cuantitativamente diferente al de las muestras anteriores. En la zona 1 de la muestra P3 el tiempo de vida medio del positrón también se mantiene entre 180 ps y 182 ps. Sin embargo, la zona 2 es mucho más estrecha, entre 523 K y 573 K, que en las muestras anteriores, y por lo tanto, la zona 3 mucho más ancha. Por otro lado, el mínimo en el valor del tiempo de vida medio únicamente disminuye hasta 173 ps a 573 K y luego aumenta hasta un valor de 179 ps a 773 K. Este valor está muy cerca de la cota inferior correspondiente a la zona 1 de 180 ± 1 ps. Por lo tanto, la diferencia principal entre esta curva y las anteriormente estudiadas es que en este caso se tiene una recuperación completa del valor del tiempo de vida medio medido al comienzo del recocido isócrono. La reducción en el valor del tiempo de vida medio del positrón en la

zonas 2 puede entenderse como una reducción de la concentración de vacantes térmicas retenidas durante el temple. La zona 3, sin embargo, no se puede entender en estos términos. La única explicación plausible para el aumento del tiempo de vida medio es un aumento en la concentración de vacantes. Esta conclusión puede resultar chocante en un principio, siendo el propósito de realizar recocidos isócronos el de ordenar el sistema proporcionando a este energía térmica para que alcance su estado de equilibrio. Sin embargo, el hecho de que para temperaturas por encima de 573 K el tiempo de vida aumente en la muestra P3 hasta valores cercanos al medido en las muestras recién templadas indica que la concentración de vacantes aumenta en la zona 3 del recocido isócrono.

3.3.1.1. Descomposición de espectros

En el capítulo 2 se mostraron y analizaron los espectros de tiempos de vida medidos mediante PALS. Estos pueden estar constituidos por una superposición de exponenciales. En el caso de muestras libres de defectos únicamente existe un estado para los positrones desde el cual se pueden aniquilar con lo que se mide una única exponencial cuyo tiempo de decaimiento corresponde al tiempo de vida del positrón en el material masivo libre de defectos, bulk. En presencia de defectos que actúen como trampas de positrones, como pueden ser las vacantes, parte de los positrones quedan atrapados por éstas y se aniquilarán desde las mismas a un ritmo menor al del bulk. De esta manera en el espectro aparecen más exponenciales. En el caso de un único tipo de defecto se medirá solamente una segunda exponencial. El valor de decaimiento de esta segunda exponencial corresponde al tiempo de vida del positrón en la vacante. Sin embargo el primer tiempo de vida del espectro ya no corresponderá al tiempo de vida del positrón en el bulk, sino que será tanto menor cuanto mayor sea la concentración de vacantes (siempre y cuando se cumplan las ecuaciones del “modelo de una trampa”, ver capítulo 2). La intensidad relativa de estas dos exponenciales dependerá de la concentración de vacantes. Para concentraciones de vacantes suficientemente altas volverá a medirse una única exponencial, cuyo tiempo de vida corresponderá en este caso, al tiempo de vida del positrón en la vacante. Esto es debido a que todos los positrones se aniquilaran desde un único estado, el correspondiente al positrón atrapado en este tipo de vacante.

Al proceso de obtener el tiempo de vida de cada exponencial y su intensidad relativa se le denomina descomposición del espectro. Para el caso de un único tipo de centro de atrapamiento de positrones consiste en hacer un ajuste del espectro experimental con dos exponenciales. Esta descomposición no siempre es posible. Si la intensidad de una de las dos exponenciales es suficientemente pequeña es muy difícil descomponer el espectro, esto es, ajustar el espectro como la superposición de dos exponenciales. En estos casos se ha de realizar un ajuste con una única exponencial, cuyo tiempo de decaimiento corresponderá al tiempo de vida medio.

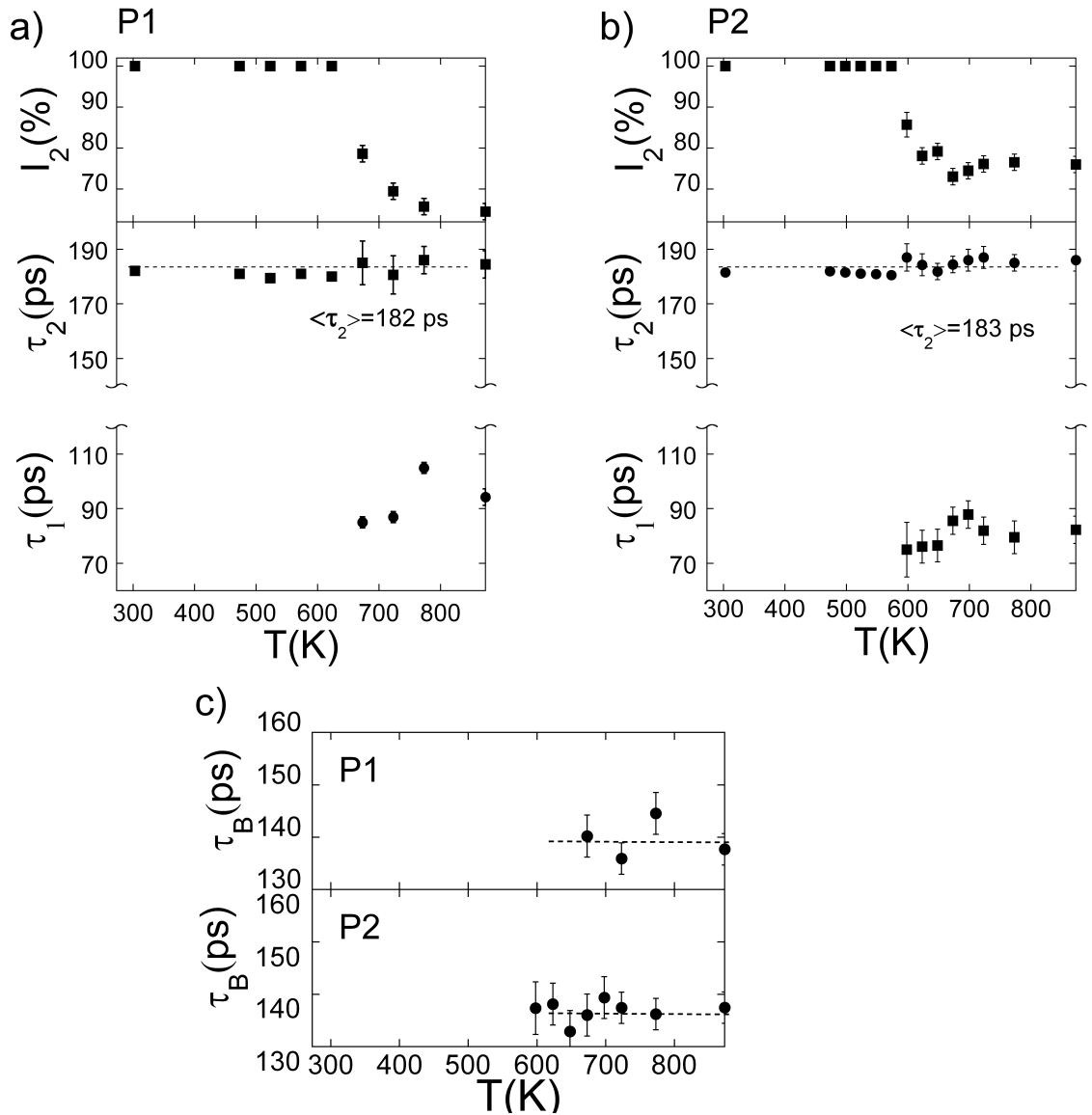


Figura 3.10: Parámetros de descomposición de espectros PALS en recocidos isócronos para las muestras a) P1 y b) P2 y c) tiempos de vida del bulk obtenidos mediante el modelo de una trampa para las muestras P1 y P2.

Una vez determinado el tiempo de vida del positrón en el bulk y en la vacantes, es posible establecer una relación cuantitativa entre el tiempo de vida medio medido y la concentración de vacantes presentes en la muestra.

Para este material la descomposición solo ha sido posible en aquellos espectros experimentales con tiempos de vida medio inferiores a 165 ps. De todas las muestras medidas solo han podido ser descompuestos de forma satisfactoria los espectros correspondientes al final de la zona 2 y todos los de la zona 3 en las muestras P1 y P2. Es decir, la descomposición ha sido posible para dos muestras de la familia de muestras con $T_M > T_C$.

La figura 3.10 muestra los componentes de los espectros para el recocido isócrono en las muestras P1, y P2, en aquellas temperaturas en las que esta ha sido posible. Para el valor de la segunda intensidad se ha asignado una intensidad de un 100 % a los puntos correspondientes a la zona 1. Así mismo, se ha utilizado el valor de tiempo de vida como valor del segundo tiempo de vida para estas temperaturas. Todo esto equivale a suponer que para estos puntos existe una única exponencial, en congruencia con lo dicho anteriormente.

El tiempo de vida largo asociado a las vacantes es de 182 ± 2 ps y 183 ± 2 ps para las muestras P1 y P2 respectivamente.

A partir de los valores obtenidos para los dos tiempos de vida y las intensidades utilizando el “modelo de una trampa” es posible calcular el tiempo de vida del positrón para el material libre de defectos, bulk, (ver sección 3 del capítulo 3). Para las muestras P1 y P2 se obtienen unos valores de 136 ± 3 ps y 137 ± 3 ps, respectivamente. El hecho de que el tiempo de vida permanezca estable dentro del error indica que, efectivamente, el modelo de una trampa está funcionando adecuadamente. Esto justifica su utilización futura para establecer una relación cuantitativa entre el tiempo de vida medio medido y la concentración de vacantes presentes en la muestra.

Los valores obtenidos para estas muestras son razonables para tiempos de vida de vacantes y tiempos de vida de bulk en metales, respectivamente [107].

A partir de este momento se utilizará un tiempo de vida para el positrón en la vacantes de 183 ± 2 ps y de 137 ± 3 ps en el bulk para todas las muestras. De esta forma, aunque no sea posible realizar la descomposición de los espectros, será posible obtener un valor para la concentración de vacantes a partir del valor del tiempo de vida medio medido.

Con éstos valores y el modelo de una trampa (ver capítulo 2) se puede establecer una relación cuantitativa entre el tiempo de vida medio medido y la concentración de vacantes presentes en la muestra.

En el NiMnGa existen tres posibles tipos de vacantes: vacantes de Ni, V_{Ni} ; vacantes de Mn, V_{Mn} y vacantes de Ga, V_{Ga} . Sin embargo, en todos los espectros en los cuales ha sido posible realizar la descomposición con éxito se han obtenido valores similares para el segundo tiempo de vida. Esto indica que, en todas las muestras estudiadas, es posible considerar un único tiempo de vida efectivo para la vacantes. Este hecho puede deberse a tres motivos. Por un lado, es posible que el tiempo de vida de las tres vacantes sea similar, con lo que, aunque coexistan tres tipos de vacantes en la muestra el tiempo de vida efectivo medido es uno. Otra posibilidad es posible que sean dos tipos de vacantes las mayoritarias y el tiempo de vida medio medido sea el promedio entre ambas. Por último, es posible que una de las vacantes sea mayoritaria, con lo que el tiempo de vida medido sería el de esta vacante. Teniendo en cuenta que cualquiera de los tres escenarios podría conducir a idénticas valores medidos en PALS, este punto no se puede dilucidar mediante esta técnica.

3.3.2. Medidas PALS en muestras $T_M < T_C$

La figura 3.11 muestra el tiempo de vida medio en función de la temperatura de recocido isócrono para las muestras P4, M4, P5 y M0. Se puede observar que el comportamiento es sustancialmente diferente a las muestras anteriormente estudiadas.

En todos los casos el tiempo de vida permanece por encima de 175 ps. En el caso de la muestra P4 se observa un comportamiento cualitativamente similar al de las muestras anteriores, una zona 1 donde el tiempo de vida permanece estable entre 179 ps y 182 ps, una zona 2 en la que el tiempo de vida disminuye hasta un valor mínimo y una zona 3 correspondiente a una recuperación del valor del tiempo de vida. Sin embargo, las diferencias son notables, por un lado no se puede hablar de abrupta disminución del tiempo de vida en la zona 2, más bien se trata de una reducción limitada. Por otro lado, en la zona 3 se da una completa recuperación del valor del tiempo de vida. Para las muestras M4, P5 y M0 el tiempo de vida permanece siempre entre 179 ps y 182 ps. De esta manera se podría hablar de una única zona 1, sin embargo, se ha optado por poner límites aproximados de las zonas 2 y 3 con el fin de hacer más fluida la discusión. En el caso de las muestras M4 y P5 sí existe un mínimo, con lo que el límite entre la zona 2 y la zona 3 es la temperatura correspondiente a este punto. El resto de límites se han colocado en posiciones análogas a las observadas en otras muestras.

Para la muestra P4 el tiempo de vida medio se mantiene durante todo el recocido isócrono por encima de 175 ps. La zona 1 en esta muestra se extiende hasta los 523 K. A partir de esta temperatura se observa una ligera disminución del tiempo de vida entre 473 K y 673 K, zona 2. Entre 673 K y 773 K el tiempo de vida aumenta hasta volver a valores en torno a 180 ps y permanece constante después, zona 3. Esta medida podría entenderse como una eliminación moderada de vacantes acompañada de una recuperación en la concentración de las mismas.

La figura 3.11 b) muestra el tiempo de vida medio en función de la temperatura de recocido isócrono para la muestra M4. Todos los valores del tiempo de vida medio del positrón medidos se encuentran entre 182 ps y 179 ps. El tiempo de vida medio mínimo se mide a 673 K y corresponde al límite de la zona 2 y zona 3 para esta muestra. Siendo el mayor cambio en todo el intervalo de medida de 3 ps y el error experimental de esta medida de 1 ps, es problemático discutir estas variaciones como producto de la dinámica de vacantes.

La figura 3.11 c) muestra el tiempo de vida medio en función de la temperatura de recocido isócrono para la muestra P5. Como en el caso anterior todos los puntos se encuentran entre un valor máximo de 182 ps y un valor mínimo de 179 ps. Este valor mínimo se ha tomado como límite de la zona 2 y la zona 3, a 623 K. De nuevo no es posible discutir esta gráfica en termino de dinámica de vacantes.

Por último, la figura 3.11 d) muestra el tiempo de vida medio en función de la temperatura de recocido isócrono para la muestra M0. Para esta muestra todos los puntos medidos se encuentran dentro del error experimental de

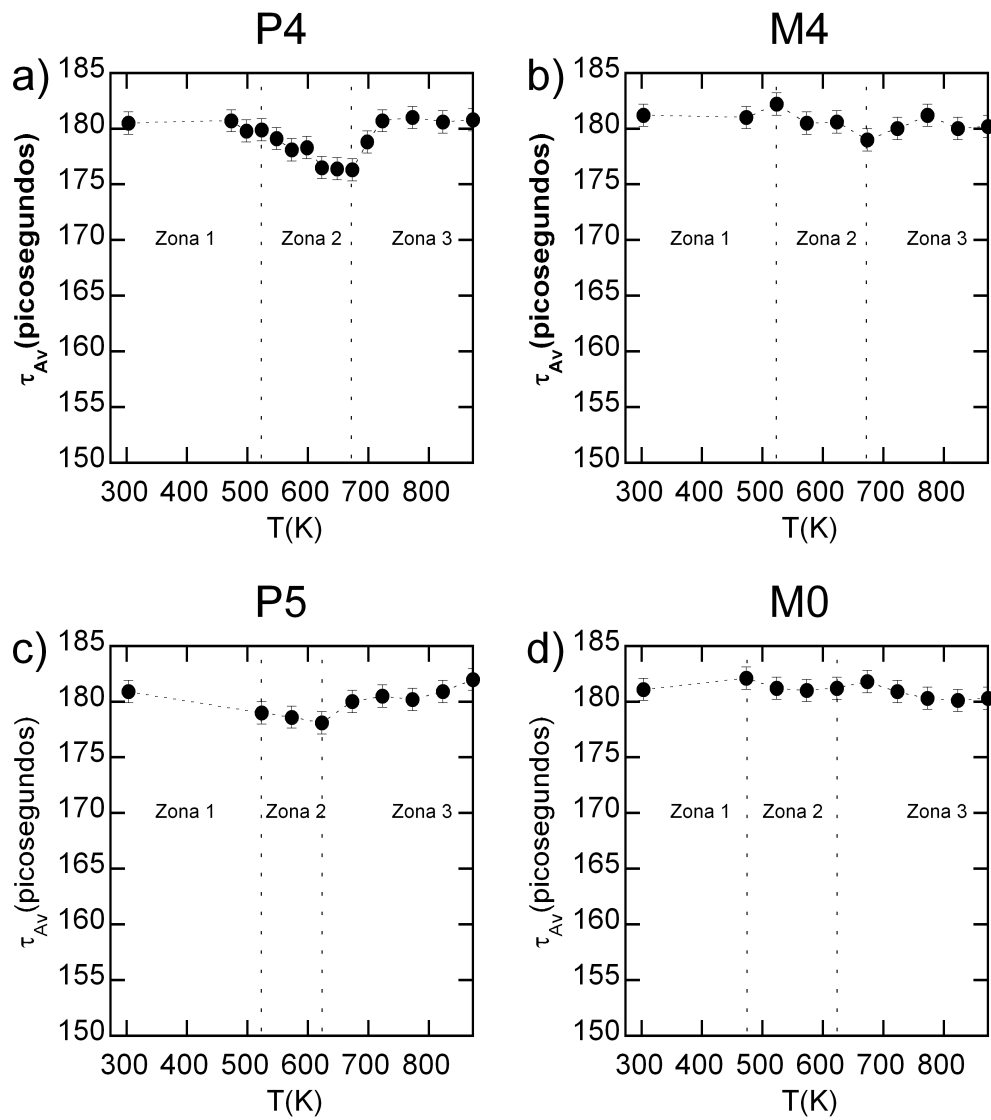


Figura 3.11: Tiempo de vida medio en función de la temperatura de recocido isócrono para las muestras a) P4, b) M4, c) P5 y d) M0.

medida, dando un valor de 181 ± 1 ps. De nuevo se han incluido límites de zona como comparación con las otras muestras.

Siendo estas cuatro últimas muestras las de menor valor de e/a (para las cuales $T_M < T_C$) los resultados de las medidas PALS indican que la dinámica de vacantes de las mismas es claramente distinta a la correspondiente a las muestras con mayor valor de e/a (para P1, M1 y P2 $T_M > T_C$). La muestra P3 tiene valores intermedios de e/a (y $T_M \simeq T_C$) presentando un comportamiento intermedio entre ambas familias (ver figura 3.9).

Por lo tanto, el conjunto de las curvas expuestas indican una gran riqueza en la dinámica de vacantes en estas muestras. Cambios en la composición del orden del 5 % (en porcentaje atómico) implican variaciones sustanciales en las medidas PALS. De esta manera, las medidas PALS de recocido isócrono ofrecen una visión cualitativa de esta riqueza en la dinámica de vacantes, pero para obtener una información más cuantitativa sobre el proceso es necesario establecer una relación cuantitativa entre el tiempo de vida medio y la concentración de vacantes. En la siguiente sección se aborda esta labor.

3.3.3. Cálculo de la concentración de vacantes

Como se expuso en la sección 3.3.1.1, una vez determinado el tiempo de vida del positrón en el bulk y en la vacante, es posible establecer una relación cuantitativa entre el tiempo de vida medio medido y la concentración de vacantes presentes en la muestra (ver capítulo 2). En esta sección se presentara la relación existente entre el tiempo de vida medio del positrón medido y la concentración de vacantes a través del “modelo de una trampa”. Con la misma se presentan los resultados de las medidas PALS en recocidos isócronos en función de la concentración de vacantes.

La figura 3.12 muestra la relación que existe entre el tiempo de vida medio y la concentración de vacantes en la muestra, suponiendo un tiempo de vida de 183 ps para el positrón en la vacante y de 137 ps para el positrón en material libre de defectos y un coeficiente de atrapamiento μ_D de $1.5 \times 10^{14} \text{s}^{-1}$ (ver sección 3 del capítulo 2). Esta gráfica proporciona la relación entre el tiempo de vida medio medido y la concentración de vacantes presentes en la muestra.

En la sección anterior se argumentaba que una concentración suficientemente alta de vacantes llevaría a una medida del tiempo de vida medio idéntica a la correspondiente al tiempo de vida del positrón en la vacante. Suponiendo esta concentración una cota superior a la sensibilidad de medida para la técnica PALS. De forma complementaria para una concentración suficientemente reducida de vacantes el tiempo de vida del positrón medido sería indistinguible del tiempo de vida del positrón en el bulk. Constituyendo esta concentración una cota inferior a la sensibilidad de medida para la técnica PALS. La relación que muestra la figura 3.12 permite establecer un valor numérico para ambas cotas de sensibilidad, la superior y la inferior. Por lo tanto, utilizando esta relación es posible determinar el rango de concentraciones distinguibles mediante medidas PALS para estas muestras.

El error experimental asociado al tiempo de vida media medido en PALS es

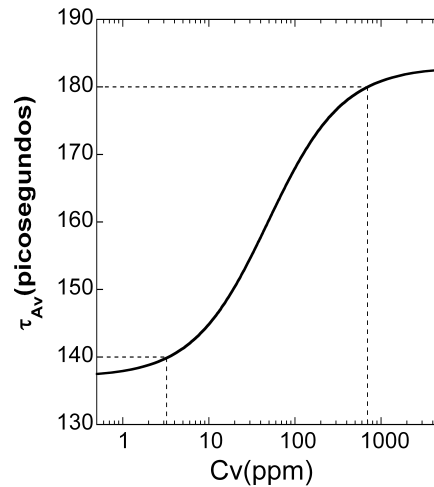


Figura 3.12: Curva de sensibilidad según el “modelo de una trampa” para $\tau_V=183$ ps, $\tau_B=137$ ps y un coeficiente de atrapamiento μ_D de $1.5 \times 10^{14} \text{s}^{-1}$.

de 1 ps, con lo que medidas con una diferencia de 3 ps quedan claramente fuera del error. Con lo que las concentraciones que se pueden distinguir claramente corresponderán a 3 ps por debajo del máximo (180 ps) y 3 ps por encima del mínimo (140 ps). Esto corresponde a una concentraciones de vacantes de entre 700 ppm y 3 ppm.

Para valores superiores a 700 ppm se considera que la medida esta en saturación, esto es, que incrementos en la concentración de vacantes no producirán variaciones en la medida. Algo análogo sería de esperar para pequeñas concentraciones. Por esta razón se considera éste el rango de sensibilidad de la técnica para este sistema.

Es importante hacer notar que al depender las concentraciones máxima y mínima discernibles de parámetros propios del material, como el tiempo de vida del positrón en la vacante o en el material libre de defectos (o el ritmo específico de atrapamiento, ver capítulo 2), no se puede afirmar que este rango de sensibilidad sea el absoluto de la técnica, sino el correspondiente al NiMnGa.

Usando la relación de la figura 3.12 es posible calcular la concentración de vacantes presentes en la muestra para cada valor del tiempo de vida medio medido en los recocidos isócronos. En particular, se puede determinar la concentración de vacantes en función de la temperatura de recocido isócrono.

En la figura 3.13 a) se muestra la concentración de vacantes en función de la temperatura de recocido isócrono para la muestra P1. Las líneas son guías para los ojos. Para altas concentraciones las barras de error son muy grandes debido a que un cambio de 1 ps (el error estimado en la medida de tiempo de vida) corresponde a un mayor variación en la concentración para valores cercanos al valor máximo de saturación, 183 ps, como se puede observar en la curva de sensibilidad (ver figura 3.12). Para concentraciones por debajo de 100 ppm las barras de error son del tamaño de las marcas. Desde 623 K a 723 K la concentración de vacantes decrece desde 700 ppm hasta 20 ppm. Para

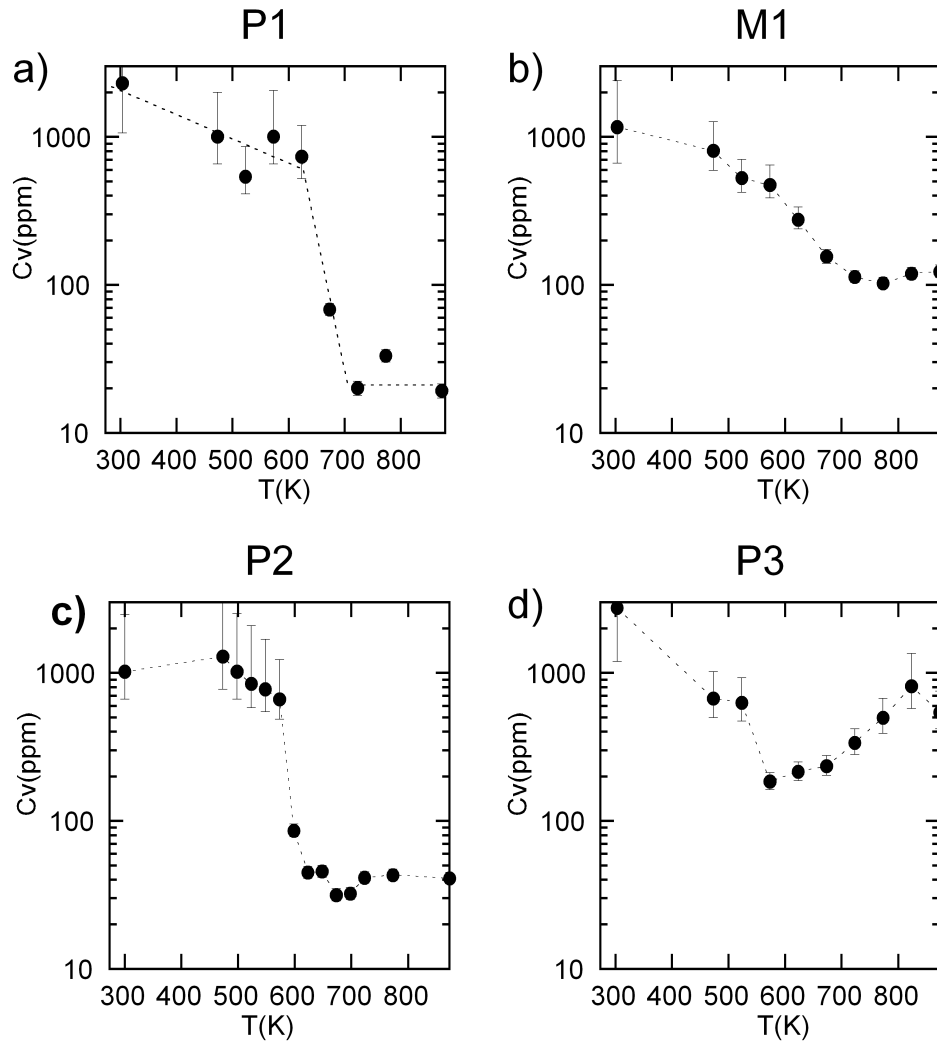


Figura 3.13: Concentración de vacantes en función de la temperatura de recocido isócrono para las muestras a) P1, b) M1, c) P2 y d) P3.

mayores temperaturas la concentración de vacantes se mantiene entre 20 ppm y 30 ppm.

El hecho de que una variación de 1 ps corresponda a una variación diferente de ppm dependiendo del rango de concentración implica que las barras de error de la concentración no sean simétricas. De forma que una variación de -1 ps en el tiempo de vida medio supone una variación menor en la concentración de vacantes que una variación de +1 ps en el tiempo de vida medio.

Estos resultados confirman que durante el recocido isócrono se produce una pronunciada eliminación de vacantes. Esta eliminación es como mínimo de 1000 ppm. Aunque la eliminación de vacantes es muy intensa, no es completa y queda un fondo remanente de entre 20 ppm y 30 ppm.

En la figura 3.13 b) se muestra la concentración de vacantes en función de

la temperatura de recocido isócrono para la muestra M1. La concentración de vacantes decrece desde 1000 ppm para la muestra recién templada, a 100 ppm para una temperatura de recocido de 773 K. A esta temperatura la concentración de vacantes alcanza un mínimo. Desde 773 K a 873 K la concentración aumenta hasta 120 ppm. Como sucedía en la muestra P1 la mayoría de las vacantes han sido eliminadas mediante el recocido, pero un número incluso mayor que en aquella se ha retenido.

La figura 3.13 c) muestra la concentración de vacantes en función de la temperatura de recocido isócrono para la muestra P2. Para temperaturas de recocido entre 475 K y 548 K la concentración de vacantes decrece ligeramente. Pero a 673 K decrece desde 700 ppm hasta un mínimo de 30 ppm. Para temperaturas más elevadas, desde 673 K a 723 K la concentración de vacantes aumenta ligeramente hasta los 40 ppm, y para temperaturas de recocido mayores permanece constante.

En la figura 3.13 d) se muestra la concentración de vacantes en función de la temperatura de recocido isócrono para la muestra P3. La concentración disminuye desde la concentración inicial, por encima de 1000 ppm, hasta alcanzar un mínimo de 185 ppm a 573 K. Para temperaturas más elevadas de recocido isócrono la concentración aumenta progresivamente hasta los 700 ppm, por encima de 773 K.

Para el resto de muestras ($T_M \leq T_C$) solo es posible establecer ciertas cotas en la concentración de vacantes. Utilizando la relación entre el tiempo de vida y la concentración de vacantes obtenida para las muestras con $T_M > T_C$ se puede establecer la concentración de vacantes compatibles con las medidas realizadas en las muestras para las que $T_M \leq T_C$.

De esta manera, en el caso de la muestra P4 se observa un valle en la curva de tiempo de vida con un mínimo de 175 ps, que correspondería a 250 ppm. Para el resto de muestras, P5, M0 y M4 el tiempo de vida medido permanece por encima de 179 ps, y por lo tanto la concentración permanece por encima de 500 ppm. Para estas curvas no se observa una reducción en el tiempo de vida medio asociado a la concentración de vacantes y las pequeñas diferencias observadas podrían atribuirse al error experimental y no a un cambio producido por los tratamientos térmicos. El hecho de no poder establecer un comportamiento concreto a la dinámica de estas muestras no significa que éste no se esté dando. Simplemente estos cambios quedan fuera de la capacidad de sensibilidad de la técnica.

Las curvas de concentración de vacantes en función de la temperatura de recocido isócrono de las muestras P1, P2, P3 y M1, junto con las curvas de tiempos de vida del resto de muestras, indican que la dinámica de vacantes es distinta para cada una de las muestras consideradas. Para comprender el origen de estas diferencias es necesario un modelo que relacione la evolución de la concentración de vacantes con parámetros microestructurales que puedan depender de las propiedades de la muestra de una forma clara.

Esta tarea de determinar la relación entre la evolución de la concentración de vacantes y parámetros microestructurales se aborda en el siguiente capítulo.

3.4. Resumen y conclusiones

En este capítulo se han caracterizado las muestras que se han estudiado a lo largo de toda la investigación desde un punto de vista composicional y microestructural.

En una primera sección se han presentado las muestras estudiadas y se ha justificado la elección de sus composiciones. A continuación se ha estudiado la microestructura de las muestras mediante microscopía electrónica a temperatura ambiente. A partir de estas imágenes se ha determinado el tamaño de grano de las muestras. Este resulta estar entorno a 100-200 μm . También se ha observado la estructura de maclas, en aquellas muestras que transforman por encima de temperatura ambiente.

En la siguiente sección se han mostrado las medidas de DSC con las que se determinan las temperaturas de transición martensítica. Para las muestras cuya temperatura de transformación está por debajo de la de Curie esta última también se ha podido determinar. Además se ha observado el proceso de reordenamiento mediante los picos exotérmicos a alta temperatura. Estos picos ligados al reordenamiento de la muestra son precisamente los que ponen de relieve la necesidad de caracterizar la migración de vacantes durante el proceso de reordenamiento.

Las medidas de PALS de muestras recién templadas y sometidas a recocidos isócronos han permitido relacionar el proceso de reordenamiento con la eliminación de vacantes. Es más, se ha observado una variedad en las medidas PALS. Para las muestras P1, P2 y M1 ($T_M > T_C$) se ha determinado una clara reducción del tiempo medio medido. Mientras que para las muestras P4, M0 y M4 ($T_M < T_C$) este no se ha producido. La curva correspondiente a la muestra P4 muestra un valle en el tiempo de vida. Por último, la muestra P3 muestra un comportamiento intermedio. Con una rápida reducción seguida de una recuperación posterior.

Con el fin de determinar la concentración absoluta de vacantes en las muestras donde se observa una reducción del tiempo de vida ($T_M > T_C$) se han descompuesto los espectros y a partir de los valores para el tiempo de vida del positrón en la vacante y en el material libre de defectos se ha establecido una relación entre el tiempo de vida del positrón medido y la concentración de vacantes presentes en esa muestra. De esta manera se ha determinado el valor de la concentración absoluta de vacantes. Se obtiene un valor de $183 \pm 3 \text{ps}$ para el tiempo de vida del positrón en la vacante y de $137 \pm 3 \text{ps}$ para el tiempo de vida del positrón en el material libre de defectos. Con estos valores se acota la sensibilidad de las medidas PALS para estas muestras entre 700 ppm y 3 ppm.

Para todas las muestras se confirma la retención de vacantes durante el templado. La concentración de las mismas es del orden de 1000 ppm.

Para las muestras P1, M1 y P2 la eliminación total de vacantes durante todo el recocido isócrono ha sido del orden de 1000 ppm. Si bien la eliminación de vacantes no es completa, la concentración de vacantes retenidas después del recocido isócrono oscila entre 30 ppm para las muestras P1 y P2, y 100 ppm para la muestra M1.

Las diferencias observadas entre la muestra P1 y M1; cuya única diferencia es ser una monocristalina y la otra policristalina; indica que este hecho afecta a la dinámica de vacantes.

Para la muestra P3 se calcula que la concentración de vacantes se reduce hasta 185 ppm a 573 K, para luego aumentar hasta 700 ppm.

En el caso de la muestra P4 la reducción de vacantes puede llegar a bajar hasta 250 ppm, para luego volver a aumentar por encima del límite de saturación.

Para las muestras, P5, M4 y M0 el valor del tiempo de vida siempre se mantiene cerca del valor de saturación y, por lo tanto, la concentración siempre se mantiene elevada, por encima de 500 ppm.

Concluyendo, se observa la existencia de diferentes comportamientos en la evolución de la concentración de vacantes para las diferentes muestras.

Aunque el tratamiento isócrono ha permitido estudiar el comportamiento cualitativo de la dinámica de vacantes para las diversas muestras, no proporciona ninguna información directa, por sí solo, sobre las causas microscópicas de este comportamiento. Para establecer esta relación es necesario un modelo que relacione la evolución de la concentración de vacantes con parámetros microscópicos que puedan ser relacionados con la composición de las muestras. Este análisis se llevará a cabo en el siguiente capítulo.

Por último, es importante resaltar que, aunque es la presencia de vacantes la que altera el tiempo de vida del positrón en el espectro PALS medido y, por lo tanto, es la concentración de vacantes lo que se mide, el movimiento atómico es el que determina la evolución de la concentración de vacantes. Esto es, no se pueden entender la difusión atómica y la difusión de vacantes como dos procesos independientes en estos materiales. Sino que son dos facetas del mismo proceso. Con lo que la diversidad observada en la dinámica de vacantes da cuenta directa de una igual variedad en el comportamiento de la difusión atómica en el NiMnGa.

Capítulo 4

Simulación de la dinámica de vacantes en tratamientos térmicos

En la literatura es ampliamente aceptado que, en aleaciones Heusler como las estudiadas, la difusión atómica está mediada por vacantes [15, 17]. Esto implica que para la determinación de la difusión atómica es fundamental el conocimiento de la concentración y frecuencia de salto de las vacantes [108]. O, dicho de otra manera, la determinación de los parámetros microscópicos de las vacantes permite el conocimiento de la magnitud macroscópica difusividad. Por lo tanto, en el estudio de cualquier proceso en el que interviene la difusión atómica (ordenamiento, aparición de precipitados, homogeneización,...etc) subyace la presencia de vacantes en estas aleaciones. Por lo que el estudio de las vacantes en estos materiales es de gran interés.

Experimentos realizados mediante radio-trazadores permiten una determinación directa de la difusividad para aquellos materiales en los que existen radio-isotopos adecuados. Sin embargo, la determinación de los parámetros de las vacantes para el cálculo de la difusividad ha resultado ser un camino arduo [108].

La concentración de vacantes retenidas durante el templado es un tema detalladamente estudiado en la literatura [109]. En estos trabajos se considera que el enfriamiento sucede de forma exponencial y se estima bajo qué condiciones de templado se retienen vacantes. El estudio de la concentración de vacantes para otros tipos de tratamientos térmicos no ha sido tan detallado.

En este capítulo se estudia la evolución de la concentración de vacantes fuera del equilibrio termodinámico. En primer lugar se presenta un modelo que relaciona la concentración de vacantes presentes en la muestra con la evolución de la misma. Este modelo es función de parámetros físicos como la energía de migración y de formación, por lo que, para ilustrar las implicaciones del mismo, se eligen ciertos valores para dichas energías y se calcula la concentración de vacantes a lo largo de rampas de calentamiento y enfriamiento lineales como los estudiados en el capítulo anterior. Este cálculo permite determinar la dinámica

de vacantes en rangos de temperatura en los que la medida de la concentración de las mismas no es posible experimentalmente con el equipamiento utilizado en este trabajo. A continuación se calcula la variación de la concentración de vacantes al someter las muestras a recocidos isócronos como los presentados en el capítulo anterior.

Por último, se estudia la influencia de la variación de los parámetros utilizados en el cálculo, en la forma de las curvas experimentales. Este trabajo teórico sirve como base para, en el capítulo siguiente, explicar el comportamiento observado en las medidas de recocido isócrono para las distintas muestras de NiMnGa.

4.1. Desarrollo del modelo

La concentración de vacantes en una aleación en equilibrio termodinámico en función de la temperatura puede expresarse como una relación de Boltzmann [109]:

$$C_{eq}(T) = e^{-\frac{(E_F - TS_v)}{k_B T}} = e^{\frac{S_v}{k_B}} \times e^{-\frac{E_F}{k_B T}} \quad (4.1)$$

donde S_v es la entropía intrínseca de la vacante, esto es, el aumento de la entropía de un material perfecto al introducir una vacante; E_F es la energía de formación de la vacante y k_B es la constante de Boltzmann.

Según esta expresión la concentración de vacantes en equilibrio termodinámico tiende a cero conforme disminuye la temperatura. Cuando ésta aumenta, la concentración de vacantes térmicas en equilibrio termodinámico presentes en el material crece.

La superficie y las fronteras de grano del material actúan como fuentes y sumideros de vacantes [109]. Por lo tanto, los cambios en la concentración de vacantes requieren que éstas se difundan hasta los sumideros. Por otro lado, la difusión de vacantes es un proceso térmicamente activado, con lo que, el tiempo necesario para que la difusión tenga lugar es menor a mayor temperatura. Por lo tanto, un enfriamiento rápido de una muestra puede producir una retención de vacantes, con lo que la concentración de vacantes presentes en la misma sea sensiblemente superior a la de equilibrio. A este proceso de enfriamiento rápido se le designa templado y es ampliamente utilizado en este trabajo como forma efectiva de obtener una muestra con una concentración de vacantes por encima de la concentración de equilibrio.

Durante el templado las vacantes siguen teniendo movilidad, con lo que parte de ellas se eliminarán durante el mismo. La cantidad de vacantes que se eliminen durante el templado depende de la velocidad de enfriamiento. Para calcular la cantidad de vacantes retenidas durante el templado es necesario un modelo que determine la cantidad de vacantes que se eliminan en cierto intervalo de tiempo en función de la temperatura. Este problema ya ha sido abordado teóricamente [108].

La difusión de una vacante en la muestra de una posición de la red cristalográfica a la adyacente es un proceso térmicamente activado. Si durante

este proceso de difusión la vacante llega a uno de sus sumideros (típicamente superficie o frontera de grano) dejará de estar presente en la muestra. Sea n el número de saltos en promedio que la vacante ha de completar para llegar a los sumideros. Sea Γ la frecuencia de salto de vacantes. Con lo que en cierto intervalo pequeño de tiempo dt en promedio cada vacante realizará Γdt saltos. Así $\frac{\Gamma dt}{n}$ será la fracción de vacantes eliminadas de la muestra con respecto al exceso de vacantes en la muestra en el intervalo dt .

Si C es la concentración de vacantes en un instante dado t y C_{eq} la concentración de vacantes en equilibrio termodinámico a cierta temperatura T dada por la ecuación (4.1) en el instante t , $(C_{eq} - C)$ es la concentración de vacantes en exceso presente en la muestra en el instante t . Si dC es la variación de la concentración de vacantes en un intervalo de tiempo dt :

$$\frac{dC}{(C_{eq} - C)} = \frac{\Gamma dt}{n} \Rightarrow \frac{dC}{dt} = -(C - C_{eq})\Gamma/n \quad (4.2)$$

donde $C_{eq} = C_{eq}(T)$ se puede obtener de la fórmula (4.1). Como el experimento que se desea simular es un templado desde cierta temperatura $T_{templado}$, la temperatura de la muestra durante el templado será siempre inferior a la temperatura de templado, $T < T_{templado}$. Por lo tanto, la concentración de vacantes presentes en la muestra será siempre inferior a la concentración de vacantes en equilibrio a la temperatura de temple, pero superior a la concentración de vacantes en equilibrio a la temperatura T , $C(T_{templado}) > C(T) > C_{eq}(T)$. Por lo que a la temperatura T hay un exceso en la concentración de vacantes presentes en la muestra con respecto a la concentración de vacantes en equilibrio a la temperatura T , $(C(T) - C_{eq}(T)) > 0$, $T < T_{templado}$. Por lo tanto, el signo menos en la ecuación (4.2) indica que la derivada es negativa, con lo que la concentración de vacantes está disminuyendo, como era de esperar.

Al ser el proceso de salto de las vacantes en la red cristalina un proceso térmicamente activado la frecuencia de salto puede expresarse como una función de Boltzman:

$$\Gamma = \nu e^{-\frac{E_M}{k_B T}} \quad (4.3)$$

donde ν es la frecuencia de vibración promedio y E_M es la energía de migración de la vacante. Sustituyendo la ecuación (4.3) en la ecuación (4.2):

$$\frac{dC}{dt} = -(C - C_{eq})e^{-\frac{E_M}{k_B T}} (\nu/n) \quad (4.4)$$

El conocimiento de la variación de la temperatura en función del tiempo permite por medio de esta ecuación el cálculo de la variación de la concentración de vacantes. En la referencia [108] se trata el cálculo de la variación de la concentración de vacantes durante un templado, para lo cual se utiliza una relación exponencial entre el tiempo y la temperatura.

De todo lo anterior se concluye que este modelo permite el cálculo de la evolución de la concentración de vacantes para cualquier trayectoria térmica conocida a partir del conocimiento de los cuatro parámetros que lo definen,

E_F , E_M , $\frac{n}{v}$ y S_V . Para una completa caracterización de la variación de la concentración de vacantes será necesario conocer, además de estos cuatro parámetros, la concentración de vacantes presentes en la muestra al comienzo del tratamiento térmico, C_0 .

En particular, en este trabajo se ha considerado la evolución de la concentración de vacantes durante tratamiento isoterms, manteniendo la temperatura constante en el tiempo, y durante calentamientos y enfriamientos realizadas mediante rampas lineales. Por esta razón se considerará a continuación la evolución de la concentración de vacantes para cada una de estas dos trayectorias térmicas.

4.1.1. Ecuaciones para tratamientos isoterms “ideales”

Este tipo de tratamiento térmico se utilizará en el capítulo siguiente, pero para facilitar la lectura resulta más adecuado presentar la ecuación correspondiente en esta sección.

Supongamos que se dispone de una muestra recién templada a temperatura ambiente y que, por lo tanto, retiene una concentración de vacantes superior a la de equilibrio. Sea esta concentración de vacantes C_0 . Se pretende determinar la evolución de esta concentración de vacantes durante cierto intervalo de tiempo al mantener la muestra a una temperatura constante inferior a la temperatura de templado, $T < T_{templado}$. La figura 4.1 a) muestra la evolución de la temperatura para un tratamiento térmico isoterms como el descrito para el caso de $T=573$ K y un intervalo de tiempo de 300 s, antes de enfriar la muestra de nuevo a temperatura ambiente.

En el caso de un tratamiento isoterms la temperatura permanece constante en el tiempo y, por lo tanto, la ecuación (4.4) se convierte en una ecuación diferencial de primer grado con coeficientes constantes. Fácilmente integrable y su integración da lugar a una función exponencial:

$$C(t) = (C_0 - C_{eq})e^{-\frac{t}{\vartheta}} + C_{eq} \quad (4.5)$$

donde ϑ es el denominado tiempo de relajación:

$$\vartheta = \left(\frac{n}{v}\right)e^{\frac{E_M}{k_B T}} \quad (4.6)$$

éste corresponde al tiempo necesario para que la concentración inicial de vacantes con respecto a la de equilibrio decrezca en un factor e , respecto a la concentración de equilibrio. Esto es, la concentración de vacantes fuera de equilibrio decrece exponencialmente hacia el valor de equilibrio cuando la temperatura se mantiene constante.

4.1.2. Ecuaciones para tratamientos isócronos “ideales”

En este apartado obtendremos las ecuaciones necesarias para simular la variación de la C_v del procedimiento experimental seguido en los tratamientos isócronos.

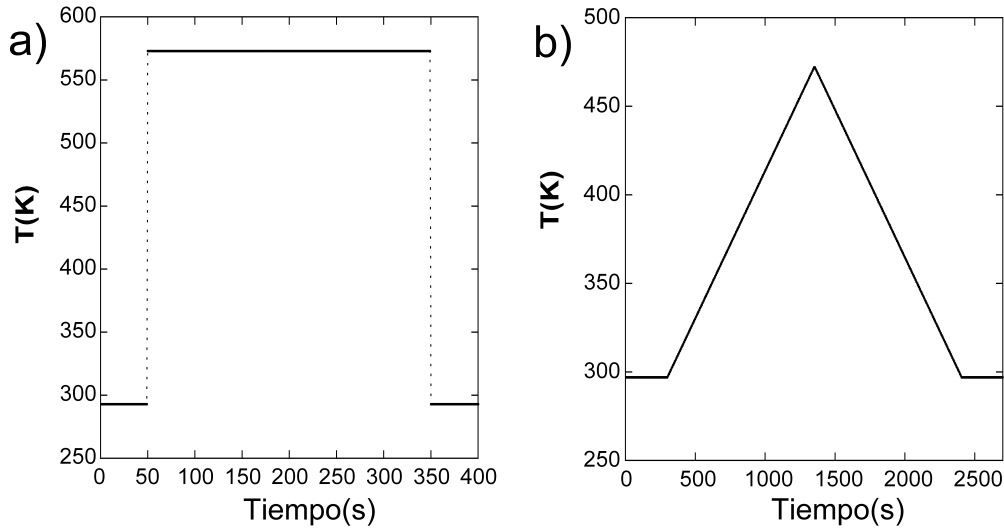


Figura 4.1: Temperatura en función del tiempo para: a) un tratamiento térmico isoterma a 573 K de 300s y b) un recocido isócrono con rampas de calentamiento y enfriamiento de 10 K/min.

La figura 4.1 b) muestra la evolución temporal en el caso de un recocido isócrono con rampas de calentamiento y enfriamiento de 10 K/min idénticas a las descritas en el capítulo anterior. Este tratamiento consiste en sucesivos rampas de calentamiento y enfriamiento a ritmo constante.

Al ser la evolución de la temperatura lineal en el tiempo en las rampas de calentamiento y enfriamiento:

$$\frac{dT}{dt} = -\beta \quad (4.7)$$

donde β es el ritmo de la rampa de enfriamiento o calentamiento. Mediante un cambio de variable la ecuación (4.4) se puede reescribir para determinar la variación de la concentración de vacantes en función de la temperatura:

$$\frac{dC}{dT} = a \times (C - C_{eq}) e^{-\frac{E_M}{k_B T}} \quad (4.8)$$

donde

$$a = \frac{\nu}{\beta \times n} \quad (4.9)$$

Aunque esta ecuación vuelve a ser una ecuación lineal de primer grado, en este caso, el coeficiente no es constante, es una función de la variable T. Por esta razón, se ha realizado una integración numérica de esta ecuación.

4.1.3. Determinación de la evolución de C_V durante una rampa de calentamiento lineal

El conocimiento de los cinco parámetros previamente considerados en la ecuación (4.8) permite calcular la variación de la concentración de vacantes en

rampas lineales de calentamiento y enfriamiento. En esta sección se calculará la variación de C_V para un caso concreto. Se utilizarán los siguientes valores para los cinco parámetros:

$$C_0 = 2000 \text{ ppm}, E_F = 1.01 \text{ eV}, E_M = 0.60 \text{ eV}, \frac{n}{\nu} = 9 \times 10^{-3} \text{ s} \text{ y } S_V = 5.9 \kappa_B$$

Estos valores han sido obtenidos en el presente trabajo y corresponden a la muestra P1 (ver capítulo 5). En esta muestra además se observa un fondo constante de 20 ppm. Teniendo en cuenta este hecho experimental se sumará esta valor constante a la concentración de vacantes calculada. En esta sección se utilizarán estos valores como valores genéricos para evaluar el modelo planteado.

Basándonos en estos parámetros particulares es posible integrar numéricamente y obtener la concentración de vacantes en función de la temperatura. Sustituyendo estos parámetros en la ecuación (4.8) se obtiene el valor de la variación en la concentración de vacantes para la concentración inicial a la temperatura inicial, $\left(\frac{dC}{dT}\right)_{T=T_0}$.

Multiplicando por un intervalo de temperatura suficientemente pequeño, ΔT , se obtiene la variación de la concentración de vacantes que ha tenido lugar en la muestra durante este intervalo de la temperatura:

$$\Delta C_0 = \left(\frac{dC}{dT}\right)_{T=T_0} \times \Delta T \quad (4.10)$$

La nueva concentración de vacantes se puede calcular como la suma de la concentración inicial más la variación de la concentración de vacantes:

$$C_1 = C_0 + \Delta C_0 \quad (4.11)$$

Con esta nueva concentración de vacantes se puede obtener un nuevo valor del ritmo de variación en la concentración de vacantes a una nueva temperatura:

$$T_1 = T_0 + \Delta T \quad (4.12)$$

Repetiendo este proceso en todo el rango de temperatura considerado se obtiene la concentración de vacantes para cada temperatura del tratamiento térmico de calentamiento lineal.

La figura 4.2 muestra la concentración de vacantes calculadas teóricamente en función de la temperatura utilizando los parámetros citados a un ritmo de calentamiento $\beta = 10 \text{ K/min}$. En el eje superior se muestra el tiempo transcurrido tras el comienzo de la rampa lineal de calentamiento.

A bajas temperaturas, entre 273 K y 443 K, la concentración de vacantes permanece constante. Este comportamiento está relacionado con la exponencial de la ecuación (4.8) asociada con la energía de migración. Para bajas temperaturas este término es muy pequeño y por lo tanto también lo es la derivada de la ecuación (4.8). Es decir, la variación de la concentración de vacantes con la temperatura T . Desde un punto de vista físico este comportamiento se puede interpretar como que la frecuencia de salto de las vacantes es pequeña a baja temperatura y, por lo tanto, no hay difusión significativa de vacantes.

Entre 473 K y 573 K la concentración de vacantes disminuye ligeramente desde 2000 ppm a 1700 ppm. Este hecho, da cuenta de que a estas temperaturas la frecuencia de salto de las vacantes es suficientemente alta, como para que durante el tiempo de tratamiento térmico las vacantes difundan hasta sus sumideros.

Para temperaturas por encima de 573 K la concentración se reduce hasta alcanzar un mínimo de 70 ppm a 755 K. La temperatura a la que sucede el mínimo se ha resaltado en la figura como T_- . A esta temperatura la concentración de vacantes en equilibrio es igual a la concentración de vacantes remanentes en la muestra, $C(T_-) = C_{eq}(T_-)$ y por lo tanto, la derivada dada por la ecuación (4.8) se hace cero:

$$C = C_{eq} \rightarrow \frac{dC}{dT} \propto (C - C_{eq}) = 0 \quad (4.13)$$

Para temperaturas superiores, $T > T_-$, la concentración de vacantes en equilibrio pasa a ser mayor que la concentración de vacantes remanentes, $C < C_{eq}$, y la derivada pasa a ser positiva. Esto es, la concentración de vacantes comienza a crecer monótonamente hasta el final de la curva a 873 K.

En el cálculo anterior se acepta que la derivada dada por la ecuación (4.8), puede ser utilizada para describir la variación de concentración de vacantes, tanto cuando ésta sea decreciente, como cuando sea creciente. Esto es equivalente a suponer que los sumideros de vacantes son también fuentes de vacantes, que es una primera aproximación razonable.

En los recocidos isócronos presentados en el capítulo anterior se considera la concentración de vacantes remanentes en la muestra tras sucesivos rampas de calentamiento y enfriamiento (ver figura 3.13). Sin embargo, la figura 4.2 muestra la variación de la concentración de vacantes en función de la temperatura en una única rampa de calentamiento constante de 10 K/min. Por lo tanto ambas curvas no son comparables directamente.

4.2. Determinación de la evolución de Cv en recocidos isócronos simulados

Para relacionar los cálculos teóricos presentados en la sección anterior con las medidas experimentales realizadas en recocidos isócronos, se ha de calcular la variación de la concentración de vacantes en ciclos sucesivos con rampas lineales de calentamiento y enfriamiento. Siendo la concentración de vacantes tras cada ciclo la que se ha de comparar con la obtenida en las medidas experimentales de recocido isócrono. A este cálculo lo designamos “recocido isócrono simulado” y nos permite comparar el modelo teórico con las medidas experimentales realizadas.

La figura 4.3 a) muestra la concentración de vacantes en función de la temperatura para los parámetros previamente considerados en los primeros seis ciclos de un recocido isócrono. En el lado derecho de cada ciclo se ha remarcado la temperatura máxima a la que llega cada ciclo. Para una mejor

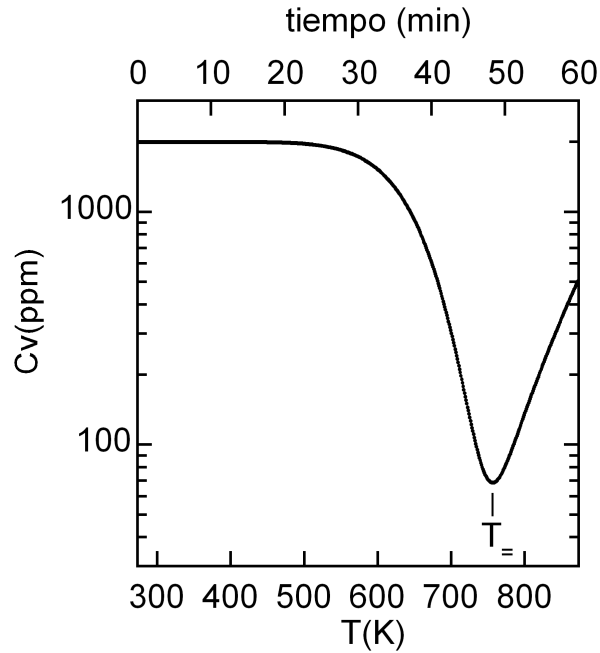


Figura 4.2: Variación teórica de la concentración de vacantes en función de la temperatura para un ritmo de calentamiento constante de 10 K/min. La temperatura a la cual la concentración de vacantes alcanza un mínimo se ha resaltado en la figura como T_* (ver texto).

discusión se define $C'_V(T_{ciclo})$ como la concentración de vacantes remanentes tras un ciclado con rampa lineales de calentamiento y enfriamiento hasta una temperatura T_{ciclo} . Así, por ejemplo, $C'_V(573)$ corresponde a la concentración de vacantes tras el ciclo con temperatura máxima de 573 K. Cada una de estas concentraciones también han sido indicadas en la figura.

La figura 4.3 b) muestra la temperatura en función del tiempo para los seis ciclos considerados en la figura 4.3 a).

En el primer ciclo la temperatura asciende linealmente de 273 K a 473 K para luego descender, también linealmente, hasta 273 K. En ambos casos con rampas de 10 K/min. Durante este primer ciclo la concentración de vacantes permanece entorno a 2000 ppm. El efecto neto de este ciclo es una reducción en la concentración de vacantes de 3 ppm. Un efecto imperceptible en la gráfica.

En la medida experimental la muestra se mantiene a temperatura ambiente durante el tiempo de medida, entre ciclo y ciclo. Para una correcta comparación de ésta simulación con las medidas experimentales se ha de considerar el efecto de mantener la muestra a temperatura ambiente durante la medida. En la sección anterior, se ha mostrado como la concentración de vacantes de una muestra mantenida a temperatura constante decrece exponencialmente hacia su concentración de equilibrio a esa temperatura. En el caso de los parámetros considerados, la concentración en equilibrio a temperatura ambiente es muy inferior a 1 ppm. Por otro lado, el tiempo de relajación, el tiempo necesario

para que la concentración de vacantes disminuya en un factor e , a temperatura ambiente es de 6 años. Como máximo la muestra permanece dos días a temperatura ambiente antes del siguiente tratamiento, por lo tanto, la variación de la concentración de vacantes será inferior a una parte por mil. Lo que corresponde a menos de 2 ppm para las dos primeras medidas e inferior a 1 ppm para concentraciones iniciales inferiores a 1000 ppm.

De este razonamiento, se concluye que el error producido por no tener en cuenta el tiempo que la muestra está a temperatura ambiente durante la medida es despreciable. Por esta razón en las figuras 4.3 a) y b) no se ha tenido en cuenta el tiempo que la muestra pasa a temperatura ambiente.

En el segundo ciclo la temperatura máxima es 523 K. Durante este segundo ciclo la concentración de vacantes decrece ligeramente, hasta 1850 ppm. La concentración de vacantes retenidas después del ciclo cuya máxima temperatura es de 573 K es de 1400 ppm, $C'_v(573)=1400$ ppm. La concentración de vacantes remanentes para los siguientes tres ciclos a 623 K, 673 K y 723 K es de $C'_v(623)=600$ ppm, $C'_v(673)=75$ ppm y $C'_v(723)=26$ ppm, respectivamente. Estos valores de la concentración de vacantes remanentes después de cada ciclo se han resaltado en el eje izquierdo. Las flechas indican la dirección de evolución de la concentración de vacantes según avanza el tratamiento térmico. El último ciclo correspondiente a una temperatura máxima de 723 K es notablemente diferente a todos los anteriores. En todos los ciclos anteriores la concentración de vacantes decrece monótonamente al avanzar el tratamiento térmico tanto en calentamiento como en enfriamiento. En este último ciclo, sin embargo, hay un mínimo de 36 ppm a 696 K. Para temperaturas más elevadas la concentración de vacantes continúa creciendo hasta la temperatura máxima del ciclo, a la cual la concentración es de 42 ppm. Durante los primeros grados del enfriamiento la concentración sigue aumentando, hasta alcanzar un máximo de 44 ppm a 711 K. A partir de este punto la concentración de vacantes decrece monotonamente hasta 26 ppm.

El comportamiento dispar del ciclo correspondiente a 723 K con respecto a los demás es debido al cambio de signo de la derivada en la ecuación (4.8). A la temperatura a la cual se iguala la concentración de vacantes presentes en la muestra con la concentración en equilibrio a esa temperatura, la derivada se hace cero:

$$C = C_{eq} \rightarrow \frac{dC}{dT} \propto (C - C_{eq}) = 0 \quad (4.14)$$

y por lo tanto aparece un mínimo en el primer caso y un máximo en el segundo. En los ciclos previos la concentración de vacantes siempre se mantiene por encima de la concentración de equilibrio a cualquiera de las temperaturas de tratamiento, con lo que estas curvas son monótonamente decrecientes en el tiempo.

La figura 4.4 a) muestra la evolución de la concentración de vacantes en función de la temperatura para el ciclo de calentamiento-enfriamiento correspondiente a 773 K (la curva correspondiente al ciclo de 723 K se incluye tan solo por comparación, en líneas punteadas). La concentración inicial de vacantes de

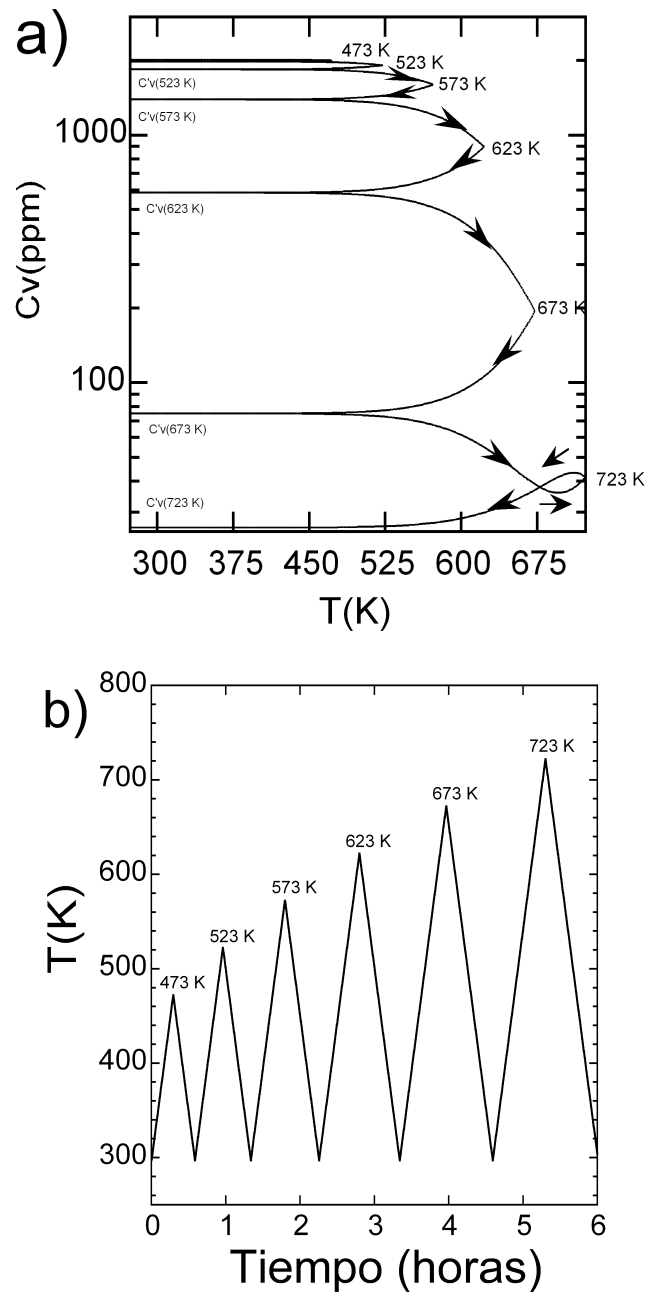


Figura 4.3: a) Concentración de vacantes en función de la temperatura, para los primeros seis ciclos de recocido isócrono, entre 473 K y 723 K y b) temperatura en función del tiempo para los primeros seis ciclos de calentamiento y enfriamiento del recocido isócrono.

este ciclo corresponde a la concentración final remanente tras el ciclo anterior, 26 ppm. La concentración de vacantes disminuye hasta llegar a un mínimo de 23 ppm a 648 K. A partir de esta temperatura la concentración aumenta hasta llegar a la temperatura máxima de ciclo de 773 K, con una concentración de 95 ppm. Al comienzo de la rampa de enfriamiento la concentración de vacantes continúa creciendo hasta alcanzar un máximo de 98 ppm a 715 K. A partir de esta temperatura la concentración de vacantes disminuye monótonamente hasta $C'_V(773)=28$ ppm.

Tras el ciclo de 773 K la concentración de vacantes ha aumentado en lugar de disminuir, lo cual contrasta con todos los ciclos térmicos anteriores en los que la concentración de vacantes presentes en la muestra tras el ciclo térmico disminuye.

La figura 4.4 b) muestra la concentración de vacantes en función de la temperatura para el ciclo de calentamiento-enfriamiento correspondiente a 873 K. El comportamiento de este ciclo es análogo al anterior: en la rampa de calentamiento la concentración de vacantes disminuye con la temperatura hasta un mínimo, a partir de esta temperatura la concentración de vacantes aumenta y en la rampa de enfriamiento hay un pequeño aumento inicial en la concentración de vacantes y, finalmente, una posterior reducción. Sin embargo, en esta curva, a diferencia de la anterior, la concentración de vacantes al final del ciclo es prácticamente la misma que al comienzo, $C'_V(773)=C'_V(873)=28$ ppm. Esto se debe a que a temperaturas elevadas el tiempo de relajación es muy corto y, por lo tanto, la concentración de vacantes se aproxima a la de equilibrio rápidamente.

Estos resultados muestran que los ciclados de calentamiento-enfriamiento pueden producir tres variaciones distintas en la concentración de vacantes: una reducción de la misma, un aumento o ninguna variación.

En particular, resulta interesante el hecho de que no todas las vacantes generadas durante el calentamiento se eliminan durante el enfriamiento para ciertos ciclos. De esta forma se pueden retener vacantes térmicamente generadas durante un recocido isócrono como el descrito.

La cantidad de vacantes retenidas durante el enfriamiento dependerá de los cuatro parámetros característicos de la muestra: S_V y E_F determinan la concentración de vacantes en equilibrio, C_{eq} , mientras que $\frac{n}{\nu}$ y E_M definen la eliminación de vacantes a través de su migración a sumideros. Una vez se han eliminado las vacantes iniciales, C_0 , la evolución en la concentración de vacantes deja de depender de este parámetro.

Estos primeros resultados del modelo dan una primera explicación cualitativa de las medidas de recocido isócrono expuestas en el capítulo anterior para muestras recién templadas. En particular se pueden explicar las tres zonas de temperatura observadas en el capítulo anterior. En la zona 1 de recocido isócrono no se producirá una variación en la concentración de vacantes. En la zona 2 se producirá una intensa reducción en la concentración de vacantes. En la zona 3 se puede dar un aumento en la concentración de vacantes y una eventual estabilización de la misma. La forma concreta de cada uno de estos estadios dependerá de los cinco parámetros propios de cada muestra.

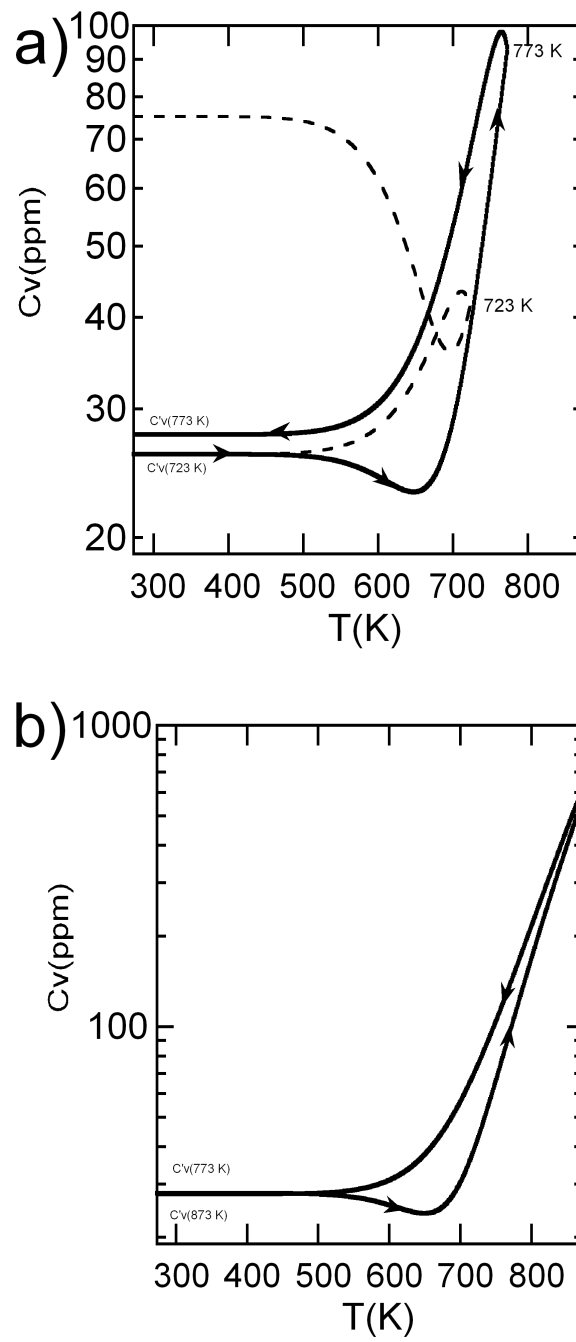


Figura 4.4: Concentración de vacantes en función de la temperatura para a) los ciclos de 723 K y 773 K y b) para el ciclo de 873 K.

La figura 4.5 muestra la concentración de vacantes presentes en la muestra tras cada uno de los ciclos térmicos de calentamiento-enfriamiento previamente considerados en función de la temperatura máxima de cada ciclo, para los parámetros previamente considerados. Esto es, la concentración de vacantes en función de la temperatura de recocido isócrono calculada teóricamente para los parámetros considerados. Se puede observar que el comportamiento de esta curva es análogo al obtenido mediante PALS en las muestras: una pequeña eliminación de vacantes para temperaturas moderadas, zona 1; una eliminación intensa a mayores temperaturas, zona 2; y un remanente de vacantes, zona 3.

Todos estos cálculos permiten comprender más profundamente la variación de la concentración de vacantes durante estos tratamientos térmicos. Los resultados de la simulación de los recocidos isocronos concuerdan “perfectamente” con los resultados experimentales en los que las gráficas de PALS se dividían en tres zonas. Es posible ahora relacionar estos resultados con las tres zonas. En la zona 1, a baja temperatura, la migración se ve limitada por el factor exponencial asociado a la frecuencia de salto de vacantes. Esto lleva a una eliminación moderada de las mismas. Para temperaturas superiores, zona 2, la eliminación de vacantes comienza a hacerse más intensa al aumentar la frecuencia de saltos. Llegados a cierta concentración y a temperaturas suficientemente elevadas la concentración de vacantes remanentes se iguala a la concentración de vacantes térmicas generadas. A partir de esta temperatura el recocer a mayores temperaturas no disminuye la concentración de vacantes, sino que la aumenta. Este comportamiento corresponde con la zona 3. Como se ha indicado anteriormente, este comportamiento se debe a que a mayores temperaturas de recocido isócrono las vacantes que se eliminan durante el enfriamiento no corresponden ya a las retenidas durante el templado, sino a las generadas térmicamente durante el calentamiento del recocido. Esto produce que para mayores temperaturas la concentración crezca en lugar de disminuir, produciendo un mínimo en las curvas de los recocidos isocronos. Por último, tratamientos posteriores a temperaturas superiores no llevan a un aumento en la concentración de vacantes.

La dependencia concreta de las curvas de recocido isócrono con cada uno de los cinco parámetros de los que depende el modelo expuesto requiere del estudio de la variación de la misma al variar cada uno de estos parámetros. Este estudio se aborda en la siguiente sección.

4.3. Análisis teórico de la C_v en la curva de recocido isócrono

En la sección anterior se ha calculado la concentración de vacantes en función de la temperatura de recocido isócrono para unos parámetros determinados. Estos parámetros son magnitudes físicas que pueden variar en cada muestra, tanto por diferencias en la composición como por variaciones estructurales (muestras policristalinas o monocristalinas). Es por tanto interesante estudiar como varían estas curvas al variar los distintos parámetros.

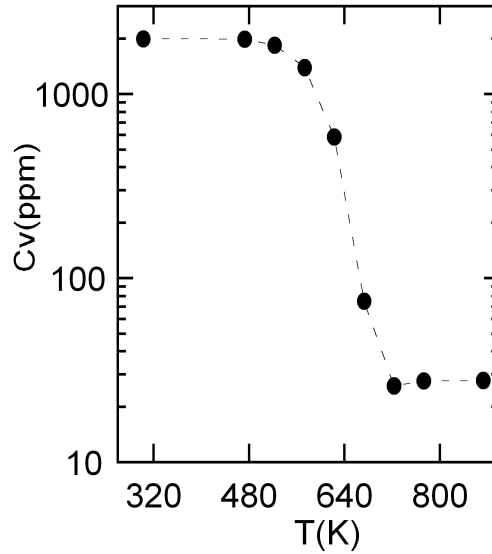


Figura 4.5: Concentración de vacantes calculada teóricamente en función de la temperatura de recocido isócrono para los parámetros considerados, $C_0 = 2000$ ppm, $E_F = 1.01$ eV, $E_M = 0.60$ eV, $\frac{n}{\nu} = 9 \times 10^{-3}$ s y $S_V = 5.9\kappa$.

En el primer apartado de esta sección se calculan las curvas de recocido isócrono para varios valores de la concentración inicial de vacantes, C_0 . En el segundo apartado se estudia el efecto de variar los parámetros que determinan la concentración de vacantes en equilibrio térmico, $C_{eq}(T)$, estos son el factor entrópico, S_V , y la energía de formación de vacantes, E_F . En el tercer apartado se determinan el efecto de la variación de los parámetros $\frac{n}{\nu}$ en las curvas de recocido isócrono y, por analogía, β . Por último, en el cuarto apartado, se estudia el efecto de la energía de migración en las curvas de recocido isócrono. En todos los casos se varia uno de los parámetros manteniendo los otros cuatro restantes inalterados.

4.3.1. Influencia de C_0

En la figura 4.6 se muestra el efecto de la variación de la concentración de vacantes iniciales, C_0 , en la curva de recocido isócrono. Los valores de C_0 utilizados para esta simulación son: $C_0 = 4000$ ppm (cuadrados), 2000 ppm (círculos), 1000 ppm (rombos) y 500 ppm (triángulos). Estas concentraciones de vacantes corresponden a la concentración inicial utilizada en la sección anterior, el doble, la mitad y un cuarto. Con estos valores se cubre un amplio rango de concentraciones.

Como era de esperar el cambio en la concentración inicial de vacantes solo afecta a la primera parte de la curva, la que corresponde a la eliminación de las vacantes retenidas en el temple. Para todas las curvas la eliminación de vacantes sucede a la misma temperatura de recocido isócrono, 523 K. A 723 K las cuatro curvas convergen en el mismo punto. A partir de esta temperatura

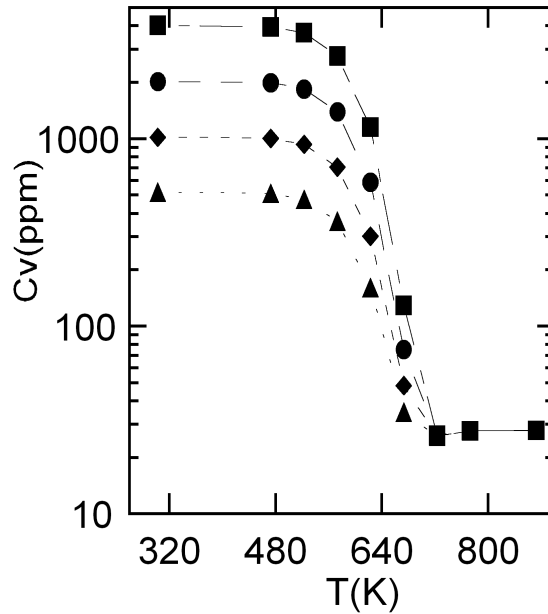


Figura 4.6: Variación de la concentración de vacantes calculada teóricamente en función de la temperatura de recocido isócrono para $C_0=4000$ ppm (cuadrados), 2000 ppm (círculos), 1000 ppm (rombos) y 500 ppm (triángulos). El valor del resto de parámetros corresponde a los previamente considerados: $E_F=1.01$ eV, $E_M=0.60$ eV, $\frac{n}{v}=9 \times 10^{-3}$ s y $S_V=5.9\kappa_B$

las concentraciones coinciden para las cuatro curvas.

C_0 corresponde físicamente a la concentración de vacantes retenidas en la muestra durante el templado. Un templado realizado a un menor ritmo de enfriamiento llevaría a una reducción en la concentración de vacantes retenidas durante el mismo. Este hecho llevaría a una variación en el valor de C_0 , y por lo tanto, de la forma de la curva inicial de recocido isócrono. Esta variación ha de ser evitada ya que da cuenta del proceso de templado y no de la muestra en estudio, y por lo tanto limita la repetitividad de las medidas.

Con el fin de evitar estos problemas, durante este trabajo se construyó un horno de templado (ver figura 2.2) para el control del proceso de templado. Este templado siempre se ha realizado a una mezcla de agua y hielo en equilibrio (273 K) desde 1173 K para las medidas de recocido isócrono e isoterma, con lo que siempre se ha tenido un gran control en el proceso de templado. Minimizando así la variabilidad en el parámetro C_0 .

4.3.2. Influencia de S_V y E_F

La figura 4.7 a) y b) muestra la variación de la concentración de vacantes calculados teóricamente en función de la temperatura de recocido isócrono para varios valores del factor entrópico y la energía de formación, respectivamente. Para valores de $S_V/\kappa_B=8$ (cuadrados), 7 (círculos), 5.9 (rombos) y

5 (triángulos); y de $E_F=0.7$ eV (cuadros huecos), 0.8 eV (cuadrados), 0.9 eV (círculos), 1.01 eV (rombos) y 1.25 eV (triángulos).

El factor entrópico aparece en la fórmula (4.1) en una exponencial, con lo que un aumento en una unidad con respecto a la constante de Boltzman implica que la concentración en equilibrio es e veces mayor. Por esto se han elegido en la figura 4.7 los valores que distan entre sí una unidad.

Algo análogo ocurre para la energía de formación, donde pequeños cambios en la misma llevan a grandes cambios en la concentración de vacantes, sobre todo a alta temperatura.

Ambos parámetros determinan simultáneamente la concentración de vacantes en equilibrio, con lo que ambas magnitudes determinan del mismo modo las curvas de recocido isócrono. A bajas temperaturas, a temperatura inferior a la del mínimo, zona 1, la concentración de vacantes en equilibrio es pequeña, con lo que el término C_{eq} en la ecuación (4.8), correspondiente a la simulación de los tratamientos isócronos, es despreciable y las distintas curvas son idénticas. A partir de cierta temperatura C_{eq} es significativa y las curvas divergen.

En la figura 4.7 b) se observa que hasta 573 K la concentración de vacantes obtenida en la simulación es idéntica para todas las curvas calculadas, en cambio para temperaturas mayores las curvas son claramente diferentes. En todos los casos las curvas alcanzan un mínimo a 723 K, excepto en la curva correspondiente a $E_F = 0.8$ eV y $E_F = 0.7$ eV, en las que el mínimo se desplaza a 673 K y 623 K, respectivamente. El hecho de que la posición del mínimo cambie para un valor diferente de la energía de formación deja de relieve la naturaleza de este mínimo en estas curvas. Esto es, se trata de la intersección entre el proceso de eliminación de vacantes retenidas durante el temple y la retención de vacantes térmicas generadas durante el recocido isócrono a altas temperaturas.

Es de especial interés el caso de $E_F = 0.7$ eV (ver figura 4.7 b), en el que la curva recupera valores para la concentración de vacantes cercanos a los iniciales, tras pasar un mínimo. Tomando así una forma similar a la observada para la muestra P4 (ver figura 3.11). Para el NiMnGa no es de esperar un cambio tan importante en la energía de formación y los cálculos presentes se realizan con el fin de tener una visión más general de las implicaciones generales del modelo sobre la variación de la concentración de vacantes en medidas de recocido isócrono. Sin embargo, en particular en otras aleaciones similares al NiMnGa, como el NiMnIn y NiMnSn, cálculos teóricos obtenidos en la literatura indican que la energía de formación para estas aleaciones podría tener estos valores o menores.

Ambos parámetros, S_V y E_F , determinan la concentración de vacantes retenidas en la región de alta temperatura, por encima de 673 K. Las simulaciones presentadas en esta sección muestran que esta concentración de vacantes retenidas tras el recocido isócrono puede variar de pocas decenas a varias centenas de ppm (ver figuras 4.7 a) y b)).

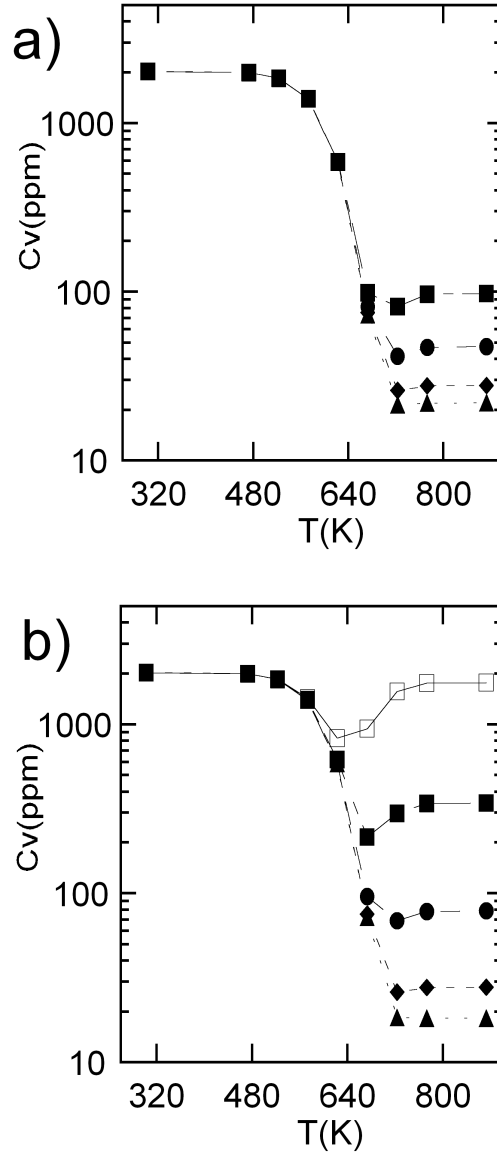


Figura 4.7: Variación de la concentración de vacantes calculada teóricamente en función de la temperatura de recocido isócrono para a) $S_V/\kappa=8$ (cuadrados), 7 (círculos), 5.9 (rombos) y 5 (triángulos). Siendo el valor del resto de parámetros los previamente considerados: $C_0=2000$ ppm, $E_F=1.01$ eV, $E_M=0.60$ eV y $\frac{n}{\nu}=9\times 10^{-3}$ s, b) $E_F=0.7$ eV (cuadros huecos), $E_F=0.8$ eV (cuadrados), 0.9 eV (círculos), 1.01 eV (rombos) y 1.25 eV (triángulos) con $C_0=2000$ ppm, $E_M=0.60$ eV, $\frac{n}{\nu}=9\times 10^{-3}$ s y $S_V=5.9\kappa_B$.

4.3.3. Influencia de $\frac{n}{\nu}$ y por analogía de β

La figura 4.8 muestra la variación de la concentración de vacantes en función de la temperatura de recocido isócrono para varios valores de $\frac{n}{\nu}$: $\frac{n}{\nu}=36 \times 10^{-3}$ s (cuadrados), 18×10^{-3} s (círculos), 9×10^{-3} s (rombos) y 4.5×10^{-3} s (triángulos), dejando el valor del resto de parámetros inalterados: $C_0=2000$ ppm, $E_F=1.01$ eV, $E_M=0.60$ eV y $S_V=5.9\kappa_B$.

Al aparecer el factor $\frac{n}{\nu}$ dividiendo en el término multiplicativo, $a = \frac{\nu}{\beta \times n} = \frac{1}{\beta \times \frac{n}{\nu}}$, de la ecuación (4.8) se ha considerado, además del valor previamente considerado, la mitad, el doble y el cuádruple. En la fórmula (4.8) se puede observar que este parámetro afecta a toda la curva, tanto en la región de baja temperatura como a la de alta. Para valores altos de $\frac{n}{\nu}$, mayor es la temperatura a la cual se eliminan vacantes. Esto alarga el proceso de eliminación de vacantes. Por otro lado, la concentración de vacantes térmicas para la región de alta temperatura de la curva es mayor para mayores $\frac{n}{\nu}$. Sería de esperar que para $\frac{n}{\nu}$ suficientemente grande no llegasen a eliminarse prácticamente vacantes antes de que comenzaran a aparecer las vacantes térmicas. Esto es, para $\frac{n}{\nu}$ suficientemente grande la gráfica quedara prácticamente horizontal. Este escenario se considerará con más detalle en el siguiente capítulo.

El número de saltos que ha de dar una vacante para llegar a un sumidero, n , es inversamente proporcional a la densidad de estos. Ya que las fronteras de grano actúan como sumideros de vacantes [110], muestras con distintos tamaños de grano tendrán distinta n , aun teniendo la misma composición. El caso extremo son dos muestras con la misma composición, pero una monocristalina y otra policristalina. Por lo tanto, el número diferente de saltos hasta los sumideros, podría explicar las diferencias observadas entre las curvas de recocido isoterma analizadas en el capítulo anterior.

Por otro lado, tanto $\frac{n}{\nu}$ como β están en la fórmula dividiendo en el factor multiplicativo $a = \frac{\nu}{\beta \times n} = \frac{1}{\beta \times \frac{n}{\nu}}$ de la ecuación (4.8), con lo que es análogo considerar variaciones en $\frac{n}{\nu}$ o en β . Por lo tanto, es equivalente duplicar $\frac{n}{\nu}$ o β . Esto es, es equivalente el considerar que la vacante ha de realizar el doble de saltos en promedio para llegar a su sumidero o que el ritmo de calentamiento y enfriamiento sea el doble. En consecuencia, toda la discusión anterior es válida para β . Por lo tanto, la figura 4.8 también representa las curvas de recocido isócrono con los cinco parámetros originales para diferentes ritmos de calentamiento y enfriamiento: $\beta = 40$ K/min (cuadrados), $\beta = 20$ K/min (círculos), $\beta = 10$ K/min (rombos) y $\beta = 5$ K/min (triángulos), dejando inalterado $\frac{n}{\nu}$.

4.3.4. Influencia de E_M

La figura 4.9 muestra el efecto de la variación de la energía de migración de las vacantes en C_V en un recocido isócrono. La figura 4.9 muestra los resultados obtenidos para los siguientes valores de la energía de migración: $E_M=1.2$ eV (cuadrados abiertos), 0.8 eV (cuadrados cerrados), 0.7 eV (círculos), 0.6 eV (rombos) y 0.5 eV (triángulos). Dejado el resto de parámetros inalterados, $C_0=2000$ ppm, $E_F=1.01$ eV, $E_M=0.60$ eV y $S_V=5.9\kappa_B$

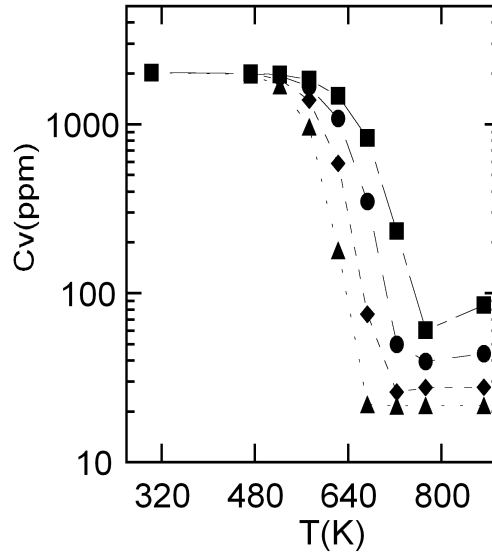


Figura 4.8: Variación de la concentración de vacantes calculada teóricamente en función de la temperatura de recocido isócrono para $\frac{n}{v}=36 \times 10^{-3}$ s o $\beta = 40$ K/min (cuadrados), 18×10^{-3} s o $\beta = 20$ K/min (círculos), 9×10^{-3} s o $\beta = 10$ K/min (rombos) y 4.5×10^{-3} s o $\beta = 5$ K/min (triángulos). El valor del resto de parámetros corresponde a los previamente considerados: $C_0 = 2000$ ppm, $E_F = 1.01$ eV, $E_M = 0.60$ eV y $S_V = 5.9 \kappa_B$.

Se observa que variaciones de 0.1 eV en la energía de migración producen grandes cambios en la forma de la curva.

Para la menor energía de migración utilizada, $E_M = 0.5$ eV, la concentración de vacantes decrece abruptamente. Por encima de 623 K la concentración de vacantes se reduce hasta un valor constante. Con lo que todas las vacantes térmicas que se crean durante la rampa de calentamiento son eliminadas durante el enfriamiento. Esto es, al necesitar la vacante muy poca energía para migrar, la concentración de vacantes no se aleja significativamente de la concentración de equilibrio a partir de cierta temperatura, en este caso 623 K.

Para valores superiores de la E_M , las vacantes requieren tratamientos a mayor temperatura para que se reduzca su concentración. Esto es, la temperatura a la cual la concentración se reduce hasta cierta concentración es tanto mayor cuanto mayor es la energía de migración. O lo que es equivalente, la zona 1 se amplía en detrimento de la zona 2.

En lo relativo a la zona 3 de las curvas de la figura 4.9 esta también se desplaza a mayores temperaturas al aumentar el valor de E_M en las simulaciones. Por otro lado, también se observa una mayor C_V retenida a medida que el valor de E_M aumenta. La concentración de vacantes en equilibrio a cada temperatura a lo largo del tratamiento es la misma en todas las curvas (al ser idénticas E_F y S_V en todas las curvas). Es la fracción de vacantes que se retienen en el enfriamiento del ciclo lo que cambia de curva a curva, de forma

análoga a lo observado en la figura 4.4 a).

Cuando $E_M=0.8$ eV no se observa una completa eliminación de las vacantes retenidas en el temple. Esto hace que toda la curva corresponda a una suave eliminación de vacantes, sin que llegue a observarse un mínimo en C_V , ni una zona donde la concentración sea más o menos constante. Esto es, la zona 3 ha desaparecido.

Para $E_M=1.2$ eV la eliminación de vacantes es inferior a 20 ppm, prácticamente nula, en todo el recocido isócrono. El valor $E_M=1.2$ eV es el valor mínimo de la energía de migración que da lugar a una curva de C_V en función de la temperatura de recocido totalmente horizontal, cuando los valores del resto de parámetros son los citados en 4.1.3.

La sensibilidad de esta curva a la energía de migración puede hacer pensar en la utilidad de estas medidas para determinar directamente la energía de migración. Sin embargo, el hecho de que la forma de esta curva dependa también de otros cuatro parámetros hace técnicamente complicada esta determinación.

Los resultados de las simulaciones presentadas indican claramente que las medidas de recocidos isócronos son muy interesantes para determinar las propiedades generales de la dinámica de vacantes, sin embargo, son necesarias otras medidas para complementarlas y determinar con claridad los cinco parámetros de los que depende el modelo. Esta problemática será abordada en el siguiente capítulo.

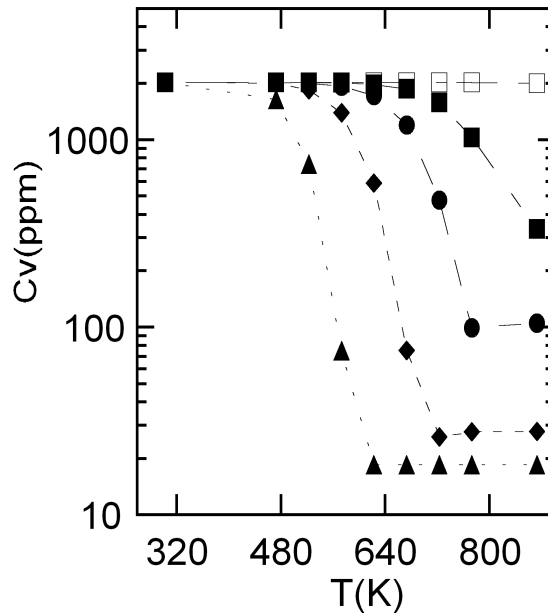


Figura 4.9: Variación de la concentración de vacantes calculada teóricamente en función de la temperatura de recocido isócrono para $E_M=1.2$ eV (cuadrados abiertos), 0.8 eV (cuadrados cerrados), 0.7 eV (círculos), 0.6 eV (rombos) y 0.5 eV (triángulos). El valor del resto de parámetros corresponde a los previamente considerados: $C_0=2000$ ppm, $E_F=1.01$ eV, $\frac{n}{v}=9 \times 10^{-3}$ s y $S_V=5.9\kappa_B$.

4.4. Resumen y conclusiones

En este capítulo se han simulado tratamientos de recocido isócronos mediante rampas de calentamiento y enfriamiento lineales. Para ello se ha presentado un modelo capaz de predecir la evolución de la concentración de vacantes en tratamientos térmicos simulados en función de cinco parámetros físicos: la concentración de vacantes presentes en la muestra al inicio del tratamiento de recocido, C_0 ; el número de saltos que éstas han de realizar en promedio para llegar a su sumidero dividido entre la frecuencia de vibración promedio, $\frac{n}{\nu}$; la energía de migración de las vacantes, E_M ; el factor entrópico ligado a la formación de vacantes, S_V ; y la energía de formación de vacantes, E_F .

Se ha simulado el proceso relativo a los tratamientos térmicos de recocido isócrono calculando la evolución de la concentración de vacantes a lo largo de rampas lineales de calentamiento y enfriamiento. La curva calculada se puede interpretar en término de las tres zonas definidas en el capítulo anterior: para temperaturas bajas se observa una evolución en la concentración de vacantes muy moderada, zona 1; a mayor temperatura de recocido isócrono se observa una clara eliminación de vacantes hasta un eventual mínimo, zona 2; por último, a mayor temperatura la concentración de vacantes aumenta y eventualmente se estabiliza, zona 3. De esta forma las tres zonas que en el capítulo anterior se describían cualitativamente toman un claro significado físico.

En la última sección se ha investigado el efecto de variar el valor de cada uno de los cinco parámetros de la formula 4.8. Se ha podido constatar una gran variedad en la forma de las curvas de recocido isócrono simuladas. Lo cual deja de manifiesto que la variedad observada en las medidas experimentales de recocidos isócronos presentados en el capítulo anterior pueden ser atribuidas a variaciones en el valor de estos parámetros.

Son de particular interés las simulaciones correspondientes a $E_F=0.7$ eV y $E_M=1.2$ eV. En estos casos la curva toma una forma casi horizontal, en consonancia con lo observado para varias medidas experimentales.

Los cálculos realizados en este capítulo dejan de manifiesto que el modelo presentado es compatible con las medidas presentadas en el capítulo anterior. Con lo que es posible establecer una relación entre las curvas medidas y los parámetros microscópicos.

Capítulo 5

Caracterización de NiMnGa y comparación con las medidas experimentales

En el capítulo 3 se presentaron las medidas PALS de recocido isócrono de ocho muestras de NiMnGa. En estas medidas se observaron tres comportamientos claramente diferenciados. Para muestras con $T_M > T_C$ se observó una importante reducción en el tiempo de vida medido durante el recocido isócrono. Para muestras con $T_M < T_C$ el tiempo de vida medio se mantuvo constante. Por último, en la muestra P3, con $T_M \simeq T_C$, se observó un comportamiento intermedio; primero una reducción en el valor del tiempo de vida con una subsiguiente recuperación del mismo.

Estas variaciones en el valor del tiempo de vida se relacionaron con una variación en la concentración de vacantes durante los recocidos isócronos. Lo cual dejó de manifiesto la necesidad de un modelo capaz de simular estos comportamientos en función de parámetros microscópicos.

En el capítulo 4 se presentó un modelo matemático para calcular la evolución de la concentración de vacantes fuera del equilibrio termodinámico. Para la completa determinación de la dinámica de vacantes de una muestra concreta mediante este modelo teórico es necesario determinar el valor de cinco parámetros.

A lo largo del presente capítulo se hará referencia a menudo a estos cinco parámetros, con lo que, por economía de lenguaje, se designará al conjunto de los mismos como 5P.

En este capítulo se obtendrán los 5P para las muestras con $T_M > T_C$, es decir, para las muestras P1, P2 y M1. Seguidamente se simularán los recocidos isócronos y se compararán con los experimentales.

Finalmente se determinará la evolución de la concentración de vacantes a lo largo de una rampa de calentamiento lineal análoga a la utilizada en las medidas DSC y se comparará esta con los picos exotérmicos medidos en las muestras P1, P2 y M1.

5.1. Determinación de los 5P en muestras con $T_M > T_C$

En esta sección se obtienen de forma experimental los valores de los cinco parámetros físicos que determinan la evolución de la concentración de vacantes para las tres muestras con $T_M > T_C$. En un primer apartado se explica la estrategia para determinar el valor de los 5P mediante medidas PALS. En el segundo apartado se presentan las medidas realizadas y los valores obtenidos. En una tercera sección se plantea el efecto que puede tener la temperatura de transformación martensítica en estas medidas. Por último, se discuten los valores obtenidos para los 5P.

5.1.1. Estrategia para la determinación de los 5P

Para obtener las 5P en estas muestras se han realizado medidas PALS en tratamientos térmicos isoterms y de templado.

En las medidas isoterms se parte de una muestra templada desde alta temperatura. La muestra se mantiene a una temperatura constante en el tiempo y se mide la variación en la concentración de vacantes en función del tiempo de tratamiento.

En el capítulo anterior se presentó un modelo para calcular la evolución de la concentración de vacantes cuando ésta se encuentra fuera de la concentración de equilibrio. Este modelo establece que en condiciones isoterms la concentración de vacantes decrecen exponencialmente hacia la concentración de equilibrio, $C(t) = (C_0 - C_{eq})e^{-\frac{t}{\vartheta}} + C_{eq}$ (fórmula 4.5). Esto es, al mantener la muestra a temperatura constante se mide una caída exponencial de la concentración de vacantes.

La imagen 5.1 a) muestra una curva genérica que representa la evolución de la concentración de vacantes en función del tiempo de recocido isoterms para tres temperaturas sucesivamente mayores $T_1 < T_2 < T_3$. El valor de la exponencial para $t = 0$, corresponde a la concentración de vacantes para la muestra recién templada, C_0 .

Al ritmo de decrecimiento de esta exponencial, ϑ , le denominaremos “tiempo de relajación”. Esta magnitud está térmicamente activada y por lo tanto sigue una función de Boltzmann, $\vartheta = (\frac{\eta}{\nu})e^{\frac{E_M}{k_B T}}$. Con lo que a mayor temperatura menor es la pendiente.

La figura 5.1 b) muestra un gráfico de Arrhenius del tiempo de relajación. La pendiente corresponde a la energía de migración entre la constante de Boltzmann, E_M/κ_B . La intersección con el eje de ordenadas corresponderá a $\frac{\eta}{\nu}$.

Para que la anterior caracterización sea posible, además de vacantes retenidas, es necesario que estas se eliminen. Esta eliminación de vacantes solo ha sido observada en las muestras con $T_M > T_C$, P1, P2 y M1. Por esta razón en este capítulo solo se abordará la caracterización de estas tres muestras.

Según la ecuación (4.5) la concentración de vacantes en un tratamiento isoterms a cierta temperatura T decrece exponencialmente hacia la concentración en equilibrio a esa temperatura T . Para las medidas isoterms realizadas en este trabajo la concentración de vacantes en equilibrio a las temperaturas de

tratamiento resultan del orden de 1 ppm, con lo que quedan por debajo de la sensibilidad de la técnica. Por esta razón se han de realizar medidas de otro tipo para determinar la concentración de vacantes a alta temperatura.

La concentración de vacantes en equilibrio aumenta con la temperatura (ecuación 4.1) $C_{eq}(T) = e^{-\frac{(E_F - TS_v)}{k_B T}} = e^{\frac{S_v}{k_B}} \times e^{-\frac{E_F}{k_B T}}$. Por lo tanto, si se parte de una muestra con una reducida concentración de vacantes al calentarla aumentará la concentración de vacantes en la misma. Si posteriormente se temple es posible retener una fracción significativa de las mismas. De esta forma es posible medir a temperatura ambiente la concentración de vacantes en equilibrio de alta temperatura. A esta clase de medidas se las designa medidas de templado. Estas son las medidas utilizadas en este trabajo para determinar la concentración de vacantes a alta temperatura.

La figura 5.1 c) muestra un gráfico de Arrhenius genérico para una serie de templados. En este caso la pendiente corresponde a la energía de migración entre la constante de Boltzmann, E_F/k_B . La intersección con el eje de ordenadas corresponde al valor del factor entrópico S_v/k_B .

Para que medidas como las descritas anteriormente sean significativas se ha de cumplir dos condiciones. Por un lado, la muestra ha de mantenerse a alta temperatura el tiempo suficiente como para que la concentración de vacantes en la muestra sea muy cercana a la de equilibrio. Por otro lado, el tiempo de enfriamiento ha de ser suficientemente breve como para que la fracción de vacantes retenidas sea elevada. Para evaluar estos dos puntos se utilizarán de nuevo los valores para los 5P utilizados en el capítulo anterior:

$$C_0 = 2000 \text{ ppm}, E_F = 1.01 \text{ eV}, E_M = 0.60 \text{ eV}, \frac{n}{v} = 9 \times 10^{-3} \text{ s y } S_V = 5.9 k_B$$

La ecuación (4.5) establece que la concentración de vacantes en una muestra durante un tratamiento isoterma varia exponencialmente hasta el valor de la concentración de equilibrio a esa temperatura, $C(t) = (C_0 - C_{eq})e^{-\frac{t}{\tau}} + C_{eq}$. Por lo tanto, para alcanzar la concentración de vacantes en equilibrio a cierta temperatura se ha de mantener la muestra a dicha temperatura durante un tiempo muy superior al tiempo de relajación. Por ejemplo, manteniendo la muestra siete veces su tiempo de relajación la concentración de vacantes que dista de la de equilibrio, $(C_0 - C_{eq})$, decrece en un factor $e^7 = 1097$. Por lo tanto, si la muestra se mantiene siete veces el tiempo de relajación la muestra alcanzará una concentración de vacantes muy cercana a la de equilibrio. La menor temperatura desde la que se ha templado la muestra en este trabajo han sido 673 K. Para esta temperatura el tiempo de relajación es de 280 s. Por otro lado, en este trabajo todas las muestras se han mantenido más de media hora a alta temperatura antes de templar, con lo que la concentración de vacantes desde la temperatura de temple sí ha sido cercana a la de equilibrio en todos los casos.

Por otro lado, para retener una fracción significativa de la concentración de vacantes en equilibrio a la temperatura de temple se ha de enfriar la muestra rápidamente. En este caso rápidamente significa una fracción del tiempo de relajación. Por ejemplo, si la muestra se enfría en una centésima parte del tiempo de relajación se conservarán más del 99 % de las vacantes ($e^{-0.01} = 0.99$). En

este trabajo la mayor temperatura de templado ha sido de 873 K. A esta temperatura el tiempo de relajación resulta ser de 26 s. A temperaturas inferiores este tiempo será mucho mayor. Por lo tanto, la fracción de vacantes retenida durante el temple será mayor al calculado usando este tiempo de relajación. El tiempo de templado es del orden de un segundo, con lo que es del orden de cuatro centésimas del tiempo de relajación. Suponiendo un ritmo de eliminación de vacantes exponencial, se calcula que la concentración de vacantes que se retiene durante el temple desde 873 K no es inferior al 97 % de la concentración de vacantes en equilibrio a esa temperatura (873 K). Para temperaturas de temple inferiores el tiempo de relajación será mayor, mientras el tiempo de temple será menor, con lo que fracción de vacantes retenidas durante el temple será aun mayor. Este razonamiento deja de relieve que la concentración de vacantes medida a temperatura ambiente para muestras templadas desde 873 K, y temperaturas inferiores, puede ser utilizada como medida directa de la concentración de vacantes en equilibrio a esa temperatura de temple.

Todo lo expuesto en esta sección deja de manifiesto que mediante medidas de recocido isoterma y medidas de templado es posible determinar experimentalmente el valor de los 5P.

5.1.2. Medidas experimentales en la determinación de los 5P en muestras con $T_M > T_C$

En este apartado se presentan las medidas experimentales PALS realizadas para la obtención de los 5P para las muestras con $T_M > T_C$, las muestras P1, P2 y M1.

Las figuras 5.2 muestran el tiempo de vida medio medido en función de la temperatura de recocido isoterma para tres temperaturas, 523 K, 573 K y 623 K, de las muestras a) P1 y e) P2. En estas se puede observar como el tiempo de vida medio medido decrece al aumentar el tiempo de tratamiento. El ritmo de decrecimiento es tanto mayor cuanto mayor es la temperatura. Con lo que el tiempo necesario para disminuir la concentración de vacantes hasta cierto valor es tanto mayor cuanto menor es la temperatura de tratamiento.

Las figuras 5.2 muestran el tiempo de vida medio del positrón medido en función de la temperatura de templado para las muestras b) P1, d) M1 y f) P2. Puede observarse como el tiempo de vida medio medido, asociado a la concentración de vacantes, aumenta con la temperatura de templado.

La figura 5.2 c) muestra el tiempo de vida medio del positrón medido en función del tiempo de recocido isoterma para la muestra M1 para tres temperaturas distintas, 623 K, 673 K y 723 K. Para esta muestra el pico exotérmico de reordenamiento del DSC se sitúa a mayor temperatura, esto indica que los tiempos de relajación son mayores. Por esta razón los tratamientos térmicos de esta muestra se han realizado a mayor temperatura que en las otras dos muestras.

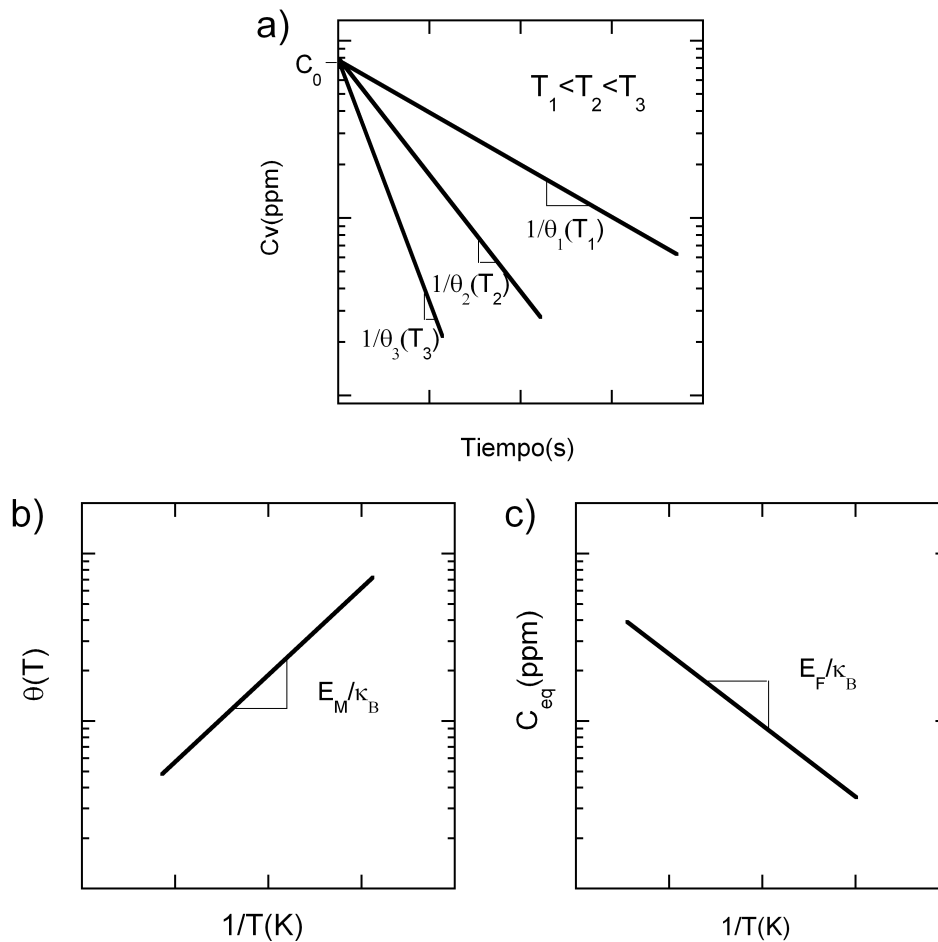


Figura 5.1: a) Recocido isoterma genérico para tres temperaturas sucesivamente mayores, la pendiente de las rectas corresponden al inverso del tiempo de relajación. b) Gráfica de Arrhenius para los tiempos de relajación. La pendiente corresponde a la energía de migración entre la constante de Boltzmann. c) Gráfica de Arrhenius para la concentración de vacantes en equilibrio. La pendiente corresponde a energía de formación entre la constante de Boltzmann.

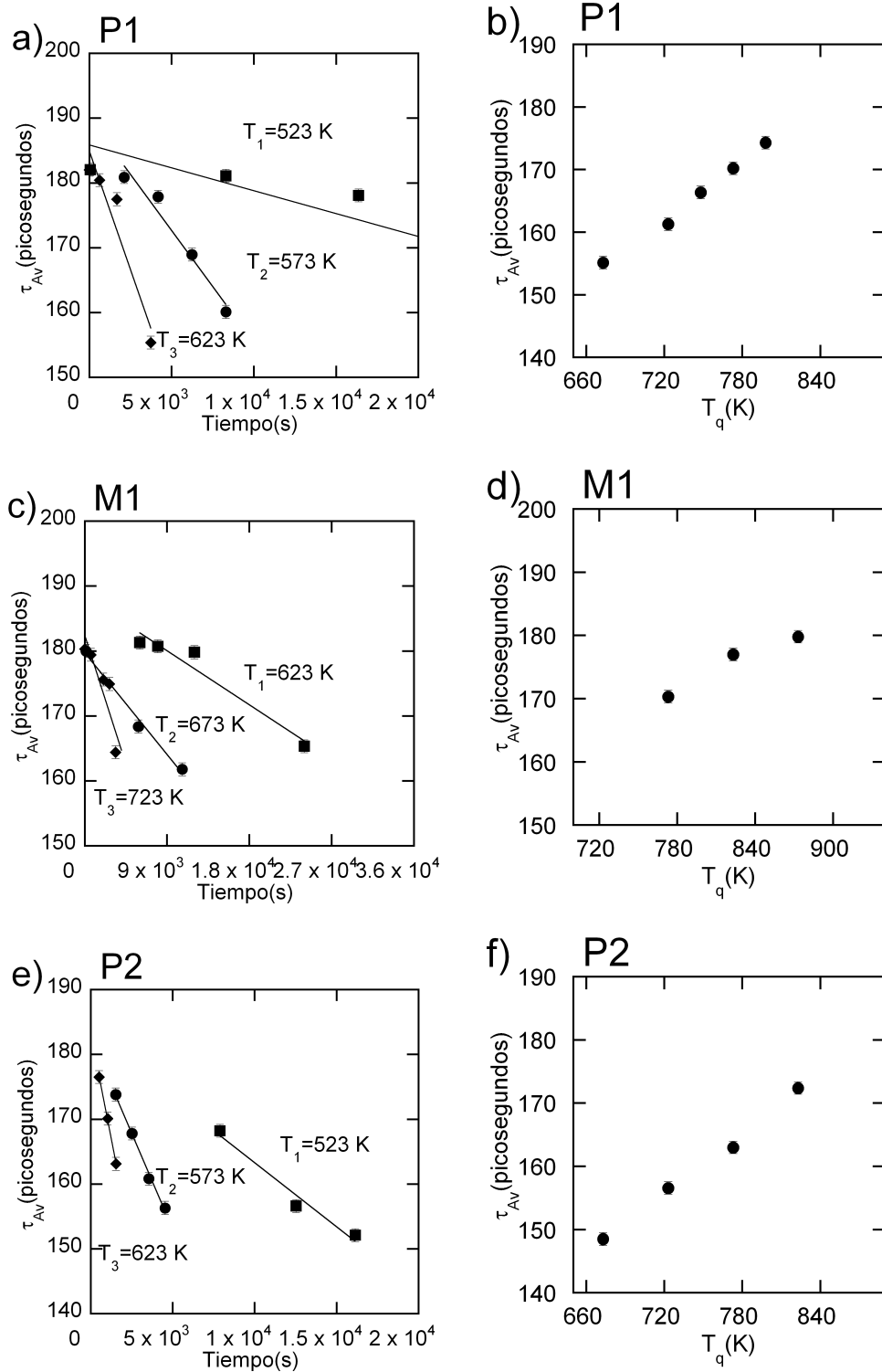


Figura 5.2: Tiempo de vida medio en función del tiempo de recocido isoterma a 523 K, 573 K y 623 K para la muestra a) P1, c) M1 y e) P2. Tiempo de vida medio en función de la temperatura de templado para la muestra b) P1, d) M1 y f) P2.

5.1.3. Determinación de los 5P en muestras con $T_M > T_C$

En este apartado se presentan las medidas realizadas para la obtención de los 5P para las muestras con $T_M > T_C$, las muestras P1, P2 y M1.

5.1.3.1. Muestras P1 y M1

La figura 5.3 a) muestra la concentración de vacantes en función de la temperatura de recocido isoterma de la muestra P1 para tres temperaturas, 523 K, 573 K y 623 K. Como se explicó en el capítulo 3, las barras de error no son simétricas por la dependencia de la sensibilidad de la técnica a la concentración de vacantes. Puede observarse que las tres rectas confluyen al mismo punto en $t = 0$, que corresponde a la concentración de vacantes inicial de la muestra recién templada. El valor de la concentración de vacantes de la muestra P1 recién templada desde 1173 K es $C_0 = 2000 \pm 400$ ppm. La pendiente de cada una de estas tres rectas corresponde al inverso del tiempo de relajación. Para estas tres temperaturas los tiempos de relajación son: 8300 ± 900 s, 2380 ± 90 s y 950 ± 40 s, respectivamente. En el cuadro interior se representa el gráfico de Arrhenius del tiempo de relajación, ϑ , esto es el logaritmo neperiano del tiempo de relajación en función del inverso de la temperatura. La energía de migración de vacantes y el factor pre-exponencial obtenidos son $E_M = 0.60 \pm 0.03$ eV y $\frac{\eta}{\nu} = (9 \pm 1) \times 10^{-3}$ s. Tanto estos valores como todos los que se mostrarán a continuación han sido resumidos en la tabla 5.1.

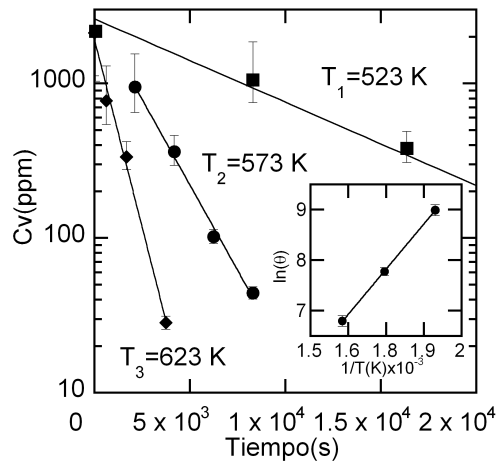


Figura 5.3: Concentración de vacantes en función del tiempo de recocido isoterma a 523 K, 573 K y 623 K para la muestra P1. Cuadro interno: Gráfica de Arrhenius del tiempo de relajación.

Para un correcto ajuste de todas las curvas presentadas en esta sección ha sido necesario sustraer a la concentración de vacantes un fondo constante de 20 ppm. El hecho de que este valor mínimo en la concentración de vacantes sea independiente de la temperatura descarta la posibilidad de que este corresponda

a la concentración de vacantes en equilibrio.

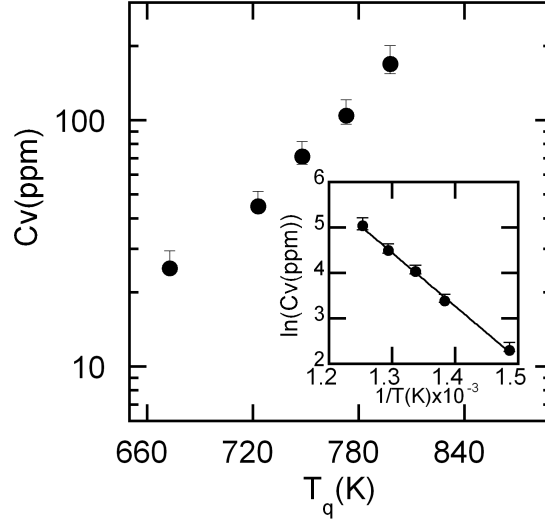


Figura 5.4: Concentración de vacantes en función de la temperatura de templado para la muestra P1. Cuadro interior: Gráfico de Arrhenius de la concentración de vacantes.

La figura 5.4 a) muestra la concentración de vacantes en función de la temperatura de templado para la muestra P1, una vez sustraída la concentración de fondo. La concentración de vacantes crece desde 25 ppm para la muestra templada desde 673 a 170 ppm cuando la muestra se templa desde 823 K. En el cuadro interior de la figura 5.4 se muestra la gráfica de Arrhenius de la concentración de vacantes. De ésta se obtiene una energía de formación para las vacantes de $E_F = 1.01 \pm 0.03 \text{ eV}$ y un valor pre-exponencial de $S_V = 5.9 \pm 0.4 \kappa_B$. Como todos los valores obtenidos en esta sección, estos valores se muestran en la tabla 5.1.

Con los valores de E_F y $\frac{S_V}{\kappa_B}$ obtenidos de la figura 5.4 a) es posible calcular la concentración de vacantes en equilibrio a la temperatura a la cual se han realizado los recocidos isoterms. Estas concentraciones son $C_{eq}(623) = 2 \text{ ppm}$, $C_{eq}(573) = 0.5 \text{ ppm}$ y $C_{eq}(523) = 0.1 \text{ ppm}$. Estos valores son congruentes con el hecho de no haber podido obtener las concentraciones de equilibrio a partir de las curvas de recocido isotermo, ya que están por debajo del límite de sensibilidad en la técnica PALS para este material.

Estos cinco valores obtenidos para la muestra P1 de los parámetros que determinan la evolución de la concentración de vacantes fuera del equilibrio termodinámico han sido los utilizados durante el desarrollo teórico del capítulo anterior:

$$C_0 = 2000 \text{ ppm}, E_F = 1.01 \text{ eV}, E_M = 0.60 \text{ eV}, \frac{n}{\nu} = 9 \times 10^{-3} \text{ s} \text{ y } S_V = 5.9 \kappa_B$$

Se ha seguido el mismo procedimiento para determinar los valores de los

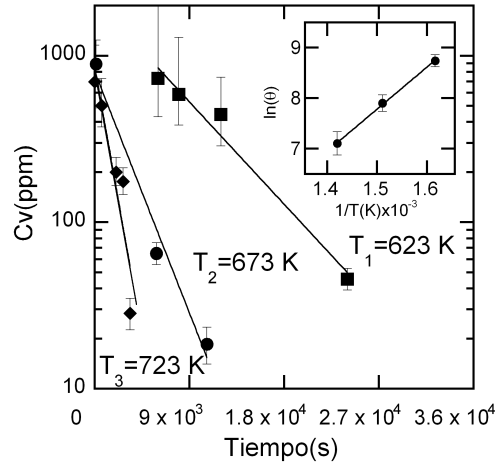


Figura 5.5: Concentración de vacantes en función del tiempo de recocido isoterma a 623 K, 673 y 723 K para la muestra M1. Cuadro interior: Gráfica de Arrhenius del tiempo de relajación.

5P de la muestra M1. La figura 5.5 a) muestra la concentración de vacantes en función del tiempo de recocido isoterma para la muestra M1 para tres temperaturas distintas, 623 K, 673 K y 723 K. La concentración de la muestra M1 recién templada desde 1173 K a temperatura ambiente es $C_0 = 1500 \pm 500$ ppm. Los tiempos de relajación obtenidos a 623 K, 673 K y 723 K son 6250 ± 600 s, 2700 ± 100 s y 1200 ± 50 s, respectivamente. En el cuadro interior se muestra la gráfica de Arrhenius de los tiempos de relajación. Se obtiene una energía de migración de vacantes $E_M = 0.63 \pm 0.03$ eV y un factor pre-exponencial de $\frac{\tau}{\nu} = (50 \pm 15) \times 10^{-3}$ s.

La energía de migración de esta muestra coincide con la obtenida para la muestra P1, dentro del error experimental. Siendo ambas muestras, una monocristalina y la otra policristalina, de similar composición este es un resultado congruente.

La figura 5.6 a) muestra la concentración de vacantes en función de la temperatura de templado para la muestra M1. En el cuadro interior de la figura se muestra la gráfica de Arrhenius de la concentración de vacantes. Se obtiene una energía de formación de $E_F = 1.02 \pm 0.06$ eV y un factor entrópico $S_V = 6.2 \pm 0.9 \kappa_B$.

5.1.3.2. Muestra P2

La figura 5.7 a) muestra la concentración de vacantes en función del tiempo de recocido isoterma de la muestra P2 para tres temperaturas diferentes 523 K, 573 K y 623 K. La concentración de vacantes de la muestra recién templada desde 1173 K es $C_0 = 1100 \pm 200$ ppm. Los tiempos de relajación obtenidos para esta muestra son: 3500 ± 200 s, 1100 ± 60 s y 490 ± 20 s, respectivamente. En el

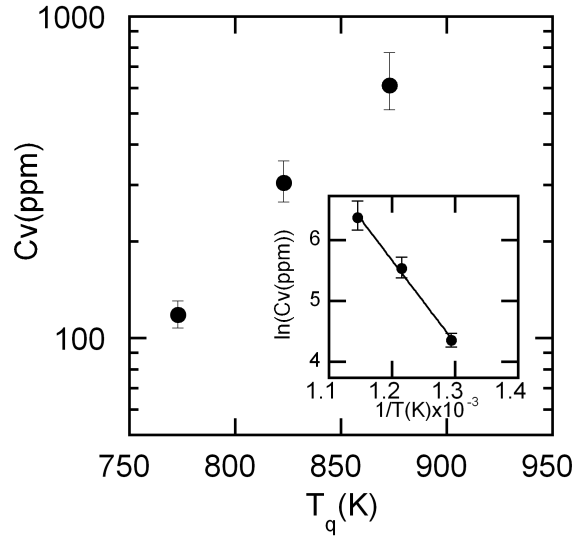


Figura 5.6: Concentración de vacantes en función de la temperatura de templado para la muestra M1. Cuadro interior: Gráfica de Arrhenius de la concentración de vacantes.

cuadro interior de la figura se puede ver la gráfica de Arrhenius del tiempo de relajación para la muestra P2. La energía de migración obtenida para esta muestra es $E_M=0.55\pm 0.05\text{eV}$ y el factor pre-exponencial $\frac{n}{\nu}=(17\pm 7)\times 10^{-3}\text{ s}$.

La figura 5.8 muestra la concentración de vacantes en función de la temperatura de templado para la muestra P2. La concentración de vacantes aumenta de 11ppm a 200ppm, al aumentar la temperatura de templado de 673 K a 823 K. En la cuadro interior de la figura se muestra la gráfica de Arrhenius de la concentración de vacantes. Se obtiene una energía de formación de $E_F=0.90\pm 0.07\text{ eV}$ y un factor entrópico $S_V= 4\pm 1\kappa_B$.

5.1.4. Efecto de T_M en la determinación de los 5P para muestras con $T_M > T_C$

Los cinco parámetros obtenidos en este capítulo han sido obtenidos mediante tratamientos por encima de la temperatura de transformación, esto es, en fase austenita. Sin embargo, en los cálculos teóricos realizados en el capítulo anterior se han usado estos valores para todo el rango de temperatura. Esto es, implícitamente se ha supuesto que los valores obtenidos para la fase austenita y los correspondientes a la fase martensita son similares (por ejemplo, que la energía de migración en fase martensita y en austenita son similares $E_M^{aust} \cong E_M^{mart}$). Esta aproximación merece ser estudiada más en detalle, ya que, de no ser apropiada, hubiera llevado a un cálculo erróneo de la evolución de la concentración de vacantes durante tratamientos térmicos en los que se dan

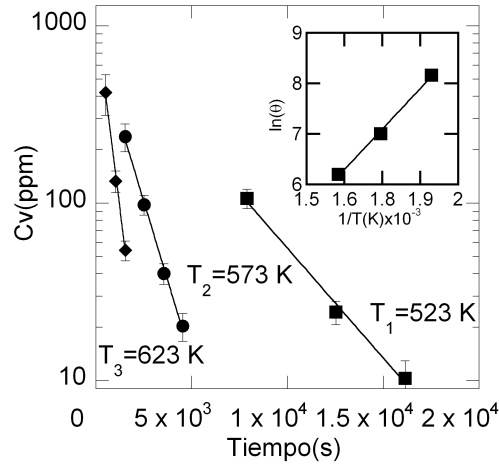


Figura 5.7: Concentración de vacantes en función del tiempo de recocido isoterma a 523 K, 573 K y 623 K para la muestra P2. Cuadro interior: Gráfica de Arrhenius del tiempo de relajación.

ambas fases.

La figura 5.9, mostrada anteriormente en el capítulo 4, muestra el cálculo de la concentración de vacantes para seis ciclos de recocido isócrono calculados teóricamente con los parámetros de la muestra P1. En este caso también se ha incluido una línea vertical a 461 K. Esta línea corresponde a la temperatura a la cual termina la transformación martensítica inversa (en calentamiento), con lo que por encima de esta temperatura la muestra siempre está en fase austenita.

Se puede observar que para temperaturas por debajo de la temperatura de transformación la concentración de vacantes permanece constante. Este hecho es consecuencia del valor de los parámetros utilizados en el modelo. Por ejemplo, valores menores para la energía de migración en fase martensita llevarían a una reducción en la concentración de vacantes durante en esta fase. Esto modificaría sensiblemente los resultados del cálculo anterior.

El valor de C_0 se obtiene de las curvas de recocido isoterma (ver figura 5.1), con lo que no se ve afectado por el razonamiento anterior.

Por otro lado, las temperaturas a las que las muestras se encuentran en fase martensita son relativamente bajas, con lo que es de esperar que la concentración de vacantes en equilibrio a dicha temperatura sea pequeña. Por lo tanto, no es de esperar que las diferencias en el valor del factor entrópico y la energía de formación en fase martensita con respecto a sus valores en fase austenita influyan significativamente en el cálculo de la variación de la concentración de vacantes en fase martensita.

Por último, el número de saltos que una vacante ha de dar para llegar a su sumidero es un factor meramente geométrico que no se verá afectado por la transformación martensítica, al ser esta de tipo displaciva (ver capítulo 1).

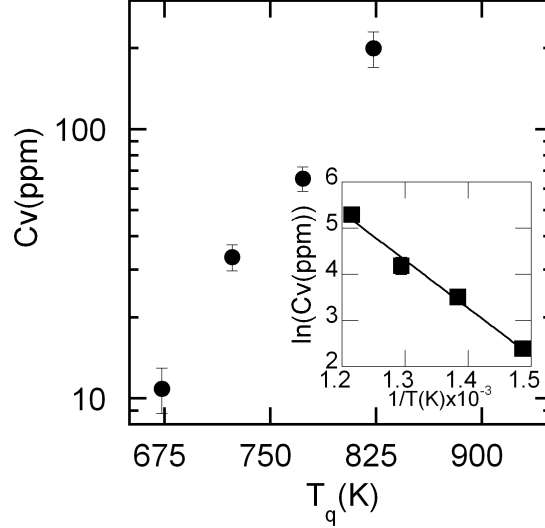


Figura 5.8: Concentración de vacantes en función de la temperatura de templado para la muestra P2. Cuadro interior: Gráfica de Arrhenius de la concentración de vacantes.

Los razonamientos anteriores dejan de manifiesto que de los 5P que determinan la evolución de la concentración de vacantes solo la energía de migración puede poner en tela de juicio los resultados obtenidos en la figura 5.9. Por lo tanto es necesario comprobar si la energía de migración en fase austenita es similar a la energía de migración en fase martensita, $E_M^{aust} \cong E_M^{mart}$.

Si la energía de migración es similar en fase austenita y en fase martensita el tiempo de relajación de esta muestra, calculado con los parámetros de la fase martensita, debería coincidir con el tiempo de relajación medido en fase martensita:

$$E_M^{aust} = E_M^{mart} \rightarrow \theta^{aust} = \left(\frac{n}{v}\right) e^{\frac{E_M^{aust}}{k_B T}} = \theta^{mart} \quad (5.1)$$

Con lo que para corroborar este punto se ha de medir una isoterma en fase martensita y comparar el valor obtenido con el calculado para esta muestra utilizando el valor de los parámetros determinados en fase austenita.

Al ser la fase martensita una fase de baja temperatura es de esperar que los tiempos de relajación en la misma sean muy largos. Para minimizar el tiempo de tratamiento se ha optado por medir aquella muestra con menor energía de migración y mayor temperatura de transformación. Esta muestra resulta ser la muestra P2. Esta muestra, en calentamiento, a 438 K continua estando en fase martensita, ver figura 3.5.b). A esta temperatura el tiempo de relajación para la muestra P2 es de 10 horas, $\theta_{P2}^{aust}(438K) = 10$ horas. Con lo cual, si al medir una isoterma a esta temperatura el tiempo de relajación es de 10 horas

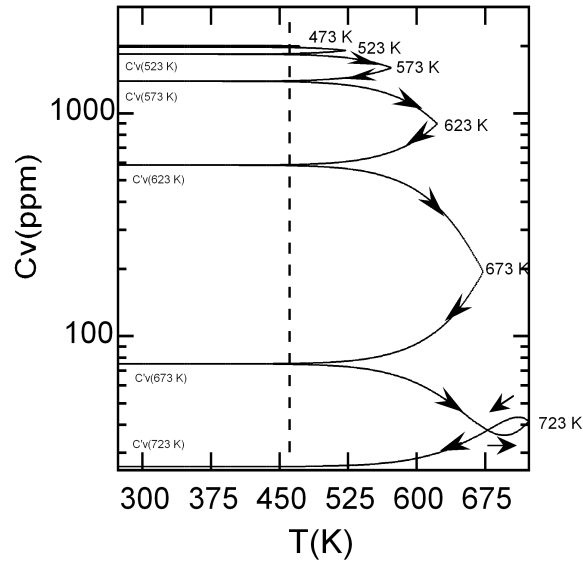


Figura 5.9: Concentración de vacantes en función de la temperatura obtenida mediante el modelo, para los primeros seis ciclos de recocido isócrono, entre 473 K y 723 K, para los 5P de la muestra P1. La línea punteada vertical indica la temperatura de transformación martensítica para la muestra P1.

la energía de migración en ambas fases será la misma.

La figura 5.10 muestra el tiempo de vida medio del positrón en función del tiempo de recocido isoterma a 438 K para la muestra P2. A esta temperatura la muestra está en fase martensita. El último valor de la gráfica corresponde a un tiempo de recocido de 80 horas, esto es, ocho veces el tiempo de relajación correspondiente a la fase austenita. Si el tiempo de relajación fuera el mismo en la fase martensita que el de la fase austenita a esa temperatura, sería de esperar que la concentración de vacantes hubiera disminuido en un factor $e^8 \cong 3000$. Esto hubiera producido una reducción en el tiempo de vida medio medido. Sin embargo, se puede observar en la figura 5.10 que el tiempo de vida tiene un valor de 179 ps. Con lo cual se concluye que $\theta_{P2}^{Mart} > \theta_{P2}^{Aust}(438K)$ y que, por lo tanto, la energía de migración en fase martensita es mayor que la correspondiente a la fase austenita, $E_M^{aust} < E_M^{mart}$.

Con los datos obtenidos de la figura 5.10 es posible establecer una cota inferior al valor de E_M^{mart} . Después de 80 horas de tratamiento isoterma a 437 K la concentración de vacantes sigue siendo suficiente como para que el tiempo de vida sea del orden de 800 ppm. Sustituir estos valores en la ecuación 4.5. (despreciando la concentración de vacantes en equilibrio) para estimar el valor mínimo del tiempo de relajación obtenemos:

$$\begin{aligned}
 C_0 &= 1100 \text{ ppm} \\
 C(t) &= C_0 e^{-\frac{t}{\theta}} & t &= 80 \text{ horas} & \rightarrow & \theta_{P2}^{Aust}(438K) = 251 \text{ horas} \\
 C(t=80) &= 800 \text{ ppm}
 \end{aligned}$$

Sustituyendo este valor en la ecuación (4.6) correspondiente al tiempo de

relajación se obtiene un valor para la energía de migración en fase martensita $E_M^{mart}=0.67$ eV. Con lo que la energía de migración en fase martensita es, al menos, 0.12 eV superior que la energía de migración en fase austenita para la muestra P2.

Concluyendo, la movilidad de las vacantes en fase martensita es menor que en fase austenita y por lo tanto el error asociado a no tener en cuenta la difusión de vacantes durante la fase martensita es despreciablemente pequeño para cálculos como el que se muestran en la figura 5.9.

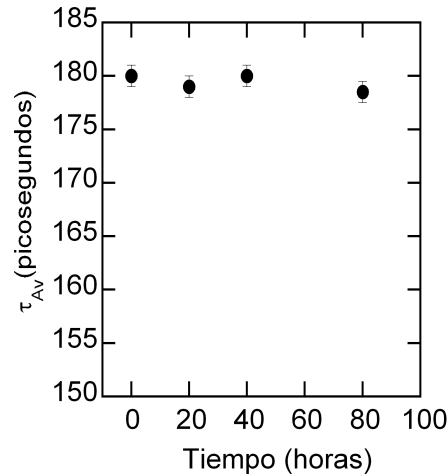


Figura 5.10: Tiempo de vida medio en función del tiempo de recocido isoterma a 438 K para la muestra P2.

5.1.5. Discusión de los valores obtenidos

En este apartado se discuten los valores obtenidos para los 5P en las tres muestras estudiadas, P2, M1 y P2. La tabla 5.1 muestra los valores experimentales de los cinco parámetros de la ecuación (4.7). para las muestras P1, P2 y M1.

5.1.5.1. Concentración inicial de vacantes C_0

La concentración de vacantes para las muestras P1, M1 y P2 recién templadas desde 1173 K varía entre 1000 ppm y 2000 ppm. Como la concentración de vacantes retenidas durante el temple depende del proceso físico de enfriamiento y éste es un parámetro que puede variar de muestra a muestra. La dispersión observada es razonable. Estos valores indican que a lo largo de todo el tratamiento de recocido isócrono la reducción en la concentración de vacantes es del orden de 1000 ppm.

	$E_M(\text{eV})$	$E_F(\text{eV})$	$\frac{n}{\nu}(10^{-3}\text{s})$	$\frac{S_V}{\kappa_B}$	$C_0(\text{ppm})$	$E_M+E_F(\text{eV})$
P1	0.60 ± 0.03	1.01 ± 0.03	9 ± 1	5.9 ± 0.4	2000 ± 400	1.61 ± 0.06
P2	0.55 ± 0.05	0.90 ± 0.07	17 ± 7	4 ± 1	1100 ± 200	1.5 ± 0.1
M1	0.63 ± 0.03	1.02 ± 0.06	50 ± 15	6.2 ± 0.9	1500 ± 700	1.65 ± 0.09

Tabla 5.1: Valores para los cinco parámetros E_M , E_F , $\frac{n}{\nu}$, $\frac{S_V}{\kappa_B}$ y C_0 obtenidos de las medidas de recocido isoterma y de los templados para las muestras P1, P2 y M1.

5.1.5.2. Distancia hasta sumideros, $\frac{n}{\nu}$

El valor del factor $\frac{n}{\nu}$ de la muestra M1 es mucho mayor que el de las muestras P1 y P2. En particular, es cinco veces mayor para la muestra M1 que para la muestra P1. Teniendo en cuenta que estas dos muestras tienen similar composición la frecuencia de salto ν ha de ser la misma para ambas muestras. Por lo que el número de saltos n es cinco veces mayor para la muestra M1 que para la muestra P1. Esto es, una vacante de la muestra M1 ha de realizar cinco veces más saltos, en promedio, para llegar a su sumidero, que una vacante en la muestra P1. Asumiendo que la vacante se difunde en el sólido siguiendo un randomwalk la distancia recorrida será proporcional a la raíz cuadrada del número de saltos [17]. Por lo tanto, la distancia media recorrida por una vacante a su sumidero en la muestra M1, D_{M1} , es $\sqrt{5}$ mayor que la distancia promedio recorrida por una vacante hasta su sumidero en la muestra P1, D_{P1} :

$$D_{M1} = \sqrt{5} \times D_{P1} \quad (5.2)$$

Este resultado es congruente con el hecho de que la muestra P1 es policristalina, con un tamaño de grano de unos $200 \mu\text{m}$ (ver figura 3.3.), mientras que la muestra M1 es monocristalina, con un grosor de 1mm . Este resultado indica, así mismo, que los sumideros de vacantes para la muestra monocristalina M1 sean las superficies exteriores de la muestra, mientras que para la muestra P1, además de la superficie exterior, también lo sean las fronteras de grano.

Por otro lado, $\frac{n}{\nu}$ es la razón entre el número de saltos que la vacante ha de realizar para llegar a su sumidero y la frecuencia de vibración. En la literatura se utiliza para esta frecuencia el valor de la frecuencia de Drude, 10^{13}Hz [17]. Con este valor se tendría que la vacante, en promedio, ha de realizar 10^{11} saltos para llegar a un sumidero. Asumiendo que la vacante se difunde siguiendo un random walk y teniendo en cuenta el valor del parámetro de red del NiMnGa es posible calcular la distancia promedio de una vacante hasta su sumidero. Este cálculo arroja un valor de $200 \mu\text{m}$. Por otro lado, en el capítulo 3 se mostraron imágenes de microscopía electrónica en las que se apreciaba un tamaño de grano para estas muestras de $100\text{-}200 \mu\text{m}$. Por lo tanto, el resultado para la distancia promedio de las vacantes a sus sumideros concuerda con que los sumideros de vacantes sean las fronteras de granos. Valores menores de ν implicarían distancias promedio de difusión menores de vacantes a sumideros, esto podría implicar que otros defectos como las dislocaciones actúen como sumideros de vacantes.

5.1.5.3. Energía de migración, E_M

El valor obtenido para la energías de migración de vacantes es similar para las tres muestras. Para las muestras P1 y M1 el valor de la energía de migración es ligeramente mayor que para la muestra P2. Para las muestras P1 y M1 la energía de migración es de $0.60 \pm 0.03 \text{ eV}$ y $0.63 \pm 0.03 \text{ eV}$, mientras para la muestra P2 es de $0.55 \pm 0.05 \text{ eV}$. El hecho de que para aquellas dos muestras la composición sea similar entre ellas sugiere que esta diferencia de valores en la energía de migración puede ser debida a la composición y por lo tanto, E_M dependiente de la composición en estas muestras.

El valor que se obtiene para la energía de migración en las tres muestras es del orden de magnitud del valor obtenido para otras aleaciones [17]. En particular para procesos de estabilización en muestras de NiMnGa, Pons et al. han reportado valores de 0.7 eV para muestras de NiMnGa recién templadas en forma de cinta [111].

5.1.5.4. Energía de formación de vacantes, E_F y factor entrópico, S_V

El valor que se ha obtenido para la energía de formación de las vacantes mediante medidas PALS de templado es del orden del publicado para otras aleaciones [17]. En particular, Bai et. al han calculado teóricamente el valor de la energía de formación para las tres posibles vacantes en el NiMnGa [112]. Obtienen valores de 0.93 eV, 1.17 eV y 2.55 eV para la energía de formación de vacantes de Ni, Mn y Ga, respectivamente. Estos valores podrían indicar que las vacantes que se miden corresponden a vacantes de Ni y Mn. Es posible calcular la concentración relativa de vacantes de Ni o Mn en relación a la concentración de vacantes de Ga, usando los valores teóricos para la energía de formación y suponiendo que el factor entrópico es similar para las tres tipos de vacantes. El resultado indica que la concentración de vacantes de Ni o Mn es varios ordenes de magnitud mayor a la de Ga en todo el rango de temperaturas de templado utilizado.

El valor obtenido para el factor entrópico es del orden del obtenido en otras aleaciones [113]. En particular para aleaciones de Ni₃Al se han reportado valores para $\frac{S_V}{\kappa_B}$ de entre 3 y 7, para muestras con porcentaje atómico de Ni de entre 74.1 y 76.5. Esto es, una variación en la concentración de Ni de un 2.4% produce una variación de 4 unidades en $\frac{S_V}{\kappa_B}$ en estas aleaciones. Para las tres muestras estudiadas en este trabajo $\frac{S_V}{\kappa_B}$ varía de 6.2 a 4 al variar la concentración de Ni de 50.5 a 52.6. Con lo que esta variación es congruente con lo observado en otras aleaciones.

Resumiendo, para la energía de formación y el valor entrópico se observa un comportamiento similar al anteriormente descrito: valores similares entre las muestras P1 y M1, y ligeramente superiores a los de la muestra P2. Esto indica una dependencia de estos parámetros con la composición. Según el análisis realizado en el capítulo anterior esta diferencia en los 5P produce diferencias en las curvas de recocido isócrono, en consonancia con las medidas PALS.

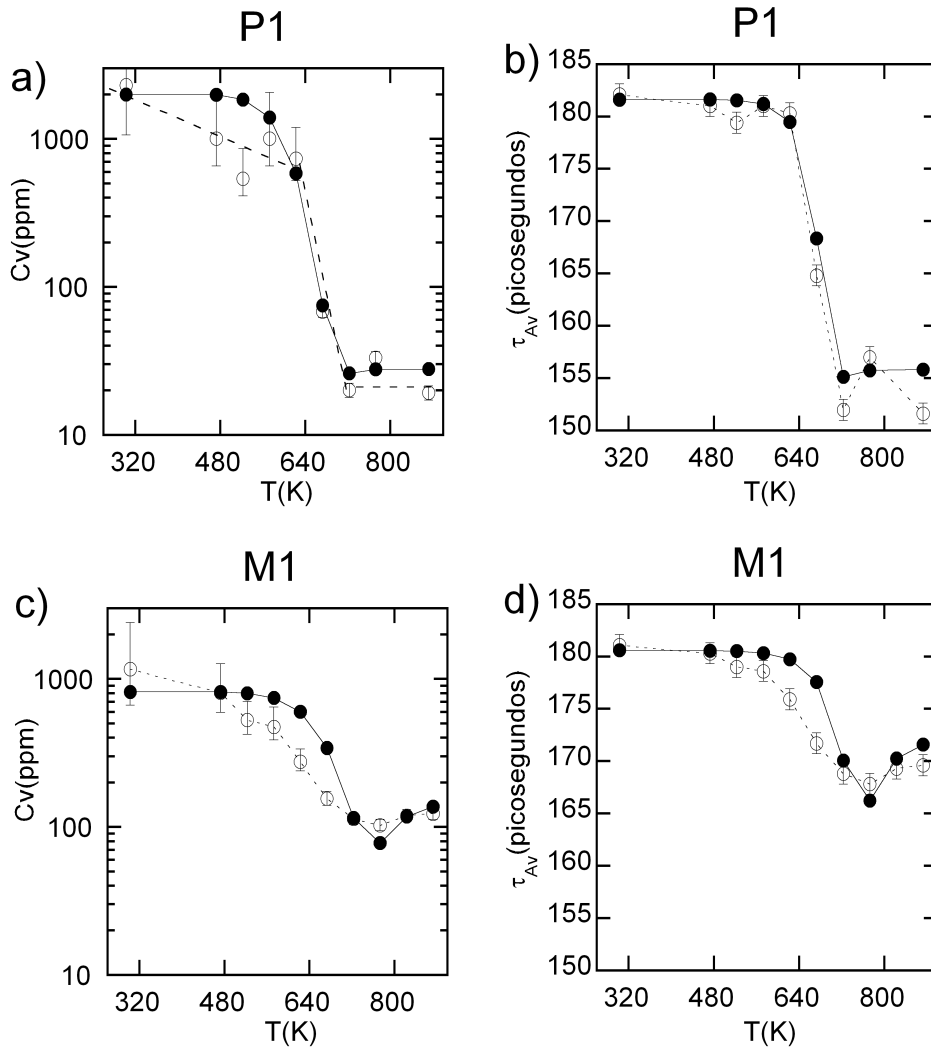


Figura 5.11: a) Concentración de vacantes, en función de la temperatura de recocido isócrono, calculada teóricamente para la muestra P1 (círculos negros) y medida experimentalmente (círculos blancos) y b) tiempo de vida medio en función del tiempo de recocido isócrono calculado teóricamente para la muestra P1 (círculos negros) y medidas experimentales (círculos blancos). c) Concentración de vacantes, en función de la temperatura de recocido isócrono, calculada teóricamente para la muestra M1 (círculos negros) y medida experimentalmente (círculos blancos) y d) tiempo de vida medio en función del tiempo de recocido isócrono calculado teóricamente para la muestra M1 (círculos negros) y medidas experimentales (círculos blancos).

5.2. Comparación entre recocidos isócronos simulados y medidos en muestras con $T_M > T_C$

Tal y como se mostró en el capítulo anterior una vez obtenidos los cinco parámetros que determinan la evolución de la concentración de vacantes es posible simular la evolución de C_V durante un recocido isócrono. Teniendo en cuenta que en la sección anterior se han obtenido los 5P para las muestras P1, M1 y P2 y que la evolución de la concentración de vacantes en un recocido isócrono para estas tres muestras ha sido medida mediante PALS, resulta de interés comparar las simulaciones teóricas con las medidas experimentales. En esta sección se realiza esta comparación para las muestras P1, P2 y M1.

La figura 5.11 a) muestra la concentración de vacantes en función de la temperatura de tratamiento isócrono para las muestras P1, simulada teóricamente (círculos negros) y medida experimental (círculos blancos). Para esta muestra los cálculos teóricos reproducen la progresiva eliminación de vacantes hasta 623 K. A este rango de temperaturas lo designábamos como zona 1. A mayor temperatura se da un abrupto descenso de la concentración de vacantes entre 623 y 723 K, zona 2. Por último, la simulación también reproduce la concentración de vacantes retenidas a mayores temperaturas, zona 3.

En el capítulo 3 se estableció una relación directa entre el tiempo de vida medio medido y la concentración de vacantes (ver figura 3.12). Esta misma relación puede ser utilizada a la inversa para, partiendo de una concentración de vacantes calculada teóricamente, determinar el tiempo de vida medio teórico.

La figura 5.11 b) muestra el tiempo de vida medio del positrón en función de la temperatura de tratamiento isócrono simulada teóricamente (círculos negros) y medida experimental (círculos blancos) para la muestra P1. La curva teórica reproduce de forma satisfactoria la curva experimental. La zona 1 corresponde a altos valores del tiempo de vida medido, en torno a 180 ps. Para estas concentraciones la sensibilidad de la técnica es menor y las diferencias que se observan en la zona 1 de la figura 5.11 a) se ven reducidas en la figura b). Este es un punto interesante, ya que, al utilizar las medidas experimentales de recocido isoterma y de templado para obtener el valor experimental de los 5P y utilizando el modelo presentado en el capítulo 4 es posible obtener información sobre la evolución de la concentración de vacantes en rangos de concentración en los que las medidas PALS pierden sensibilidad.

En la zona 2 de la figura 5.11 b) la curva simulada y la experimental casan adecuadamente. La concentración de vacantes retenida acorde con la simulación en la zona 3 corresponde a un tiempo de vida compatible con el medido para la muestra P1.

La figura 5.11 c) muestra la concentración de vacantes en función de la temperatura de tratamiento isócrono para la muestra M1, simulada teóricamente (círculos negros) y medida experimental (círculos blancos).

Para la muestra M1 también se reproduce el comportamiento general: una progresiva reducción en la concentración de vacantes hasta un mínimo a 648 K y una recuperación en la concentración de vacantes hasta 130 ppm a 873 K.

La figura 5.11 d) muestra el tiempo de vida medio del positrón en función de la temperatura de tratamiento isócrono simulada teóricamente (círculos negros) y medida experimental (círculos blancos) para la muestra M1.

La figura 5.12 a) muestra la concentración de vacantes en función de la temperatura de tratamiento isócrono calculada teóricamente (círculos negros) y medida experimentalmente (círculos blancos) para la muestra P2. En esta muestra los cálculos teóricos también reproducen el comportamiento general de las medidas. Para la muestra P2 se observa una progresiva eliminación de vacantes hasta llegar a un mínimo a 648 K y el subsiguiente aumento desde esta temperatura hasta 873 K con una concentración de vacantes retenidas tras el recocido isócrono de 45 ppm.

La figura 5.12 b) muestra el tiempo de vida medio del positrón en función de la temperatura de tratamiento isócrono calculado teóricamente (círculos negros) y medida experimental (círculos blancos) para la muestra P2. En este caso la curva teórica también reproduce de forma satisfactoria la curva experimental.

Todos los resultados presentados en esta sección indican que el modelo presentado en el capítulo anterior reproducen adecuadamente las medidas PALS de recocido isócrono presentadas en el capítulo 3. Esto permite explicar las diferencias observadas en las curvas de recocido isócrono para las muestras P1, P2 y M1 en función de parámetros microscópicos con un significado físico concreto.

Según los cálculos presentados, las diferencias en la eliminación de vacantes que puede observarse en las figuras 5.11 a) y c), correspondientes a las muestras P1 y M1, se deben a la diferencia en $\frac{n}{\nu}$. Esto es, la diferencia en el número de saltos que una vacante ha de completar en una muestra y en otra para llegar a un sumidero de vacantes. En la muestra M1 es cinco veces mayor que en la muestra P1. Con lo que la distancia promedio hasta los sumideros también es mayor. Este hecho es congruente con que la muestra M1 sea monocristalina y la P1 policristalina. Esta observación deja de manifiesto la utilidad del modelo presentado para comprender la dinámica de vacantes.

El modelo presentado también explica otras diferencias en las medidas realizadas. Por ejemplo, los mínimos en C_V observados en los recocidos isócronos de las muestras M1 y P2 se pueden entender como el límite entre dos procesos claramente diferenciados. A temperaturas superiores al mínimo se está produciendo una eliminación de vacantes. Sin embargo, a temperaturas de recocido isócrono superiores se retienen vacantes generadas térmicamente durante la rampa de calentamiento, que no son eliminadas completamente durante la rampa de enfriamiento. Por lo tanto, la posición de un mínimo en concreto depende del valor de los $5P$ y, en consecuencia, de la muestra concreta en estudio.

En el capítulo anterior se consideró el efecto del cambio de solo uno de los parámetros en la forma de las curvas de recocido isócrono. Este estudio resulta de interés para entender como afecta cada parámetro a la curva. En particular se observó que la concentración inicial solo afecta a la primera zona de la curva, zona 1; mientras que la energía de formación y el factor entrópico solo

afectan la última, zona 3. La energía de migración y el número de saltos, sin embargo, afectan fuertemente toda la curva. En este capítulo se ha determinado que variaciones en la composición producen variaciones en el valor de varios de estos parámetros. Aunque es interesante el estudio de la variación de la curva de recocido isócrono al variar individualmente el valor de un único parámetro, resulta insuficiente para una total interpretación de las curvas. Al ser la curva función de cinco parámetros que varían conjuntamente de muestra a muestra.

Resumiendo, los cálculos teóricos reproducen el comportamiento de las medidas para las tres muestras estudiadas. Por lo tanto, los cinco parámetros obtenidos de las medidas de recocido isoterma y de templado, junto con el modelo expuesto en el capítulo anterior, son consistentes con las medidas de recocido isócrono. Para cualquier otro tratamiento térmico, el cálculo de la variación de C_V será igualmente válido.

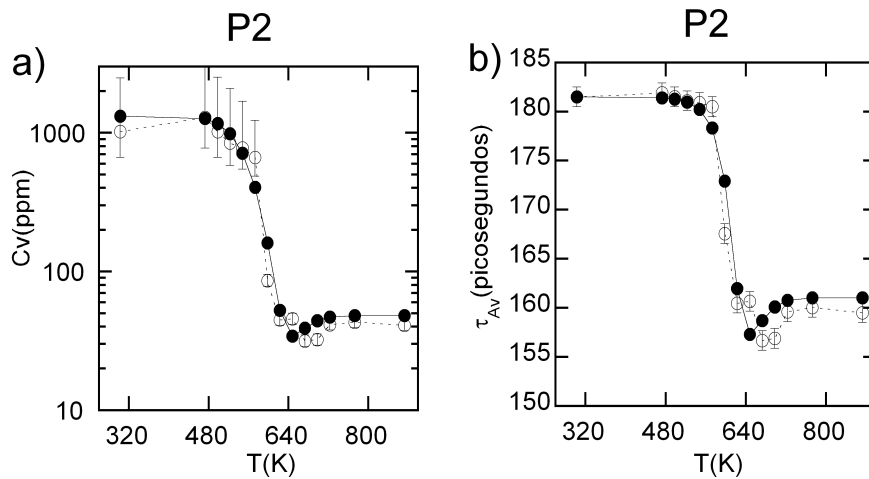


Figura 5.12: a) Concentración de vacantes, en función de la temperatura de recocido isócrono, calculada teóricamente para la muestra P2 (círculos negros) y medida experimentalmente (círculos blancos) y b) tiempo de vida medio, en función del tiempo de recocido isócrono, calculado teóricamente para la muestra P2 (círculos negros) y medidas experimentales (círculos blancos).

5.3. Comparación entre evolución de vacantes y picos exotérmicos de reordenamiento

En el capítulo 3 se mostraron los DSC de todas las muestras estudiadas. En los mismos se observó el pico exotérmico correspondiente al proceso de reordenamiento estructural. El hecho de que este reordenamiento esté mediado por vacantes es lo que motiva la caracterización realizada en el presente trabajo. Con el modelo presentado en el capítulo anterior y los $\bar{\nu}_P$ determinados en este capítulo es posible calcular la variación de la concentración de vacantes durante rampas de calentamiento lineales. Esto es, es posible calcular la concentración

de vacantes presentes en la muestra durante el DSC. En esta sección se compara la concentración de vacantes presentes en la muestra durante el DSC con el pico exotérmico de reordenamiento en las muestras P1, M1 y P2.

La figura 5.13 muestra los picos de reordenamiento de las muestras P1, M1 y P2. Para un correcto análisis se ha sustraído el fondo de los picos estudiados. Para ello se ha restado de la curva correspondiente a la primera rampa de calentamiento la curva correspondiente a la segunda rampa de calentamiento. El pico resultante se ha normalizado de forma que su área sea igual a uno. Las medidas DSC correspondientes a la segunda y tercera rampa de calentamiento coinciden, con lo que se puede entender que estas dos curvas efectivamente corresponden al fondo. Cuando esta determinación del fondo no ha sido posible en todo el rango de temperatura del pico exotérmico se ha ajustado la parte de la curva disponible a un polinomio de orden cuatro. Por ejemplo, en el caso de la muestra P2 el pico endotérmico de transformación inversa se superpone con el pico de reordenamiento (ver figura 3.5 c)). Además la posición de este pico varía con el tratamiento térmico, con lo que una sustracción directa no ha sido posible.

La figura 5.13 a) muestra la variación de la concentración de vacantes en función de la temperatura calculada teóricamente para una rampa lineal de calentamiento de 10 K/min con los 5P correspondientes a las muestras P1 y su pico exotérmico.

Hasta 400 K la variación en la concentración de vacantes es inferior a 1 ppm. A 475 K, con la aparición del pico exotérmico la concentración se reduce hasta 1982 ppm. El máximo del pico exotérmico se sitúa a 542 K, que corresponde a una concentración de vacantes de 1880 ppm. El pico exotérmico finaliza a 630 K, a esta temperatura la concentración de vacantes se ha reducido hasta 1180 ppm. Esto supone cerca de un 50 % de las vacantes presentes en la muestra al comienzo del tratamiento.

La figura 5.13 a) muestra la relación existente entre el proceso de ordenamiento y la variación de la concentración de vacantes para la muestra P1. El comienzo del proceso de ordenamiento coincide con el aumento de movilidad de las vacantes y la subsiguiente reducción en la concentración de las mismas. Durante todo el rango de temperatura correspondiente al pico exotérmico la concentración de vacantes se mantiene por encima de 1000 ppm. Teniendo en cuenta que la frecuencia de salto de las vacantes es un proceso térmicamente activado (según la ecuación (4.3): $\Gamma = \nu e^{-\frac{E_M}{k_B T}}$) la frecuencia de salto crecerá exponencialmente con la temperatura, mientras la concentración de vacantes solo se reduce a la mitad a la temperatura final del pico exotérmico. Con lo que el proceso de reordenamiento no se verá limitado por esta reducción en la concentración de vacantes.

La figura 5.13 b) muestra la variación de la concentración de vacantes en función de la temperatura calculada teóricamente para una rampa lineal de calentamiento a 10 K/min con los 5P correspondientes a las muestras M1 y su pico exotérmico. En este caso el pico de reordenamiento aparece a 500 K. A esta temperatura la concentración de vacantes es de 1498 ppm, con lo que solo

se ha reducido en 2 ppm desde el comienzo del tratamiento. El máximo del pico exotérmico tiene lugar a 580 K. La concentración de vacantes a esta temperatura se ha reducido a 1475 ppm. Por último, la concentración de vacantes al finalizar el pico exotérmico es de 1388 ppm, a 630 K. Con lo que la reducción en la concentración de vacantes es del orden de 100 ppm en todo el proceso de reordenamiento. Esto supone cerca de un 7% de las vacantes presentes en la muestra antes del tratamiento térmico.

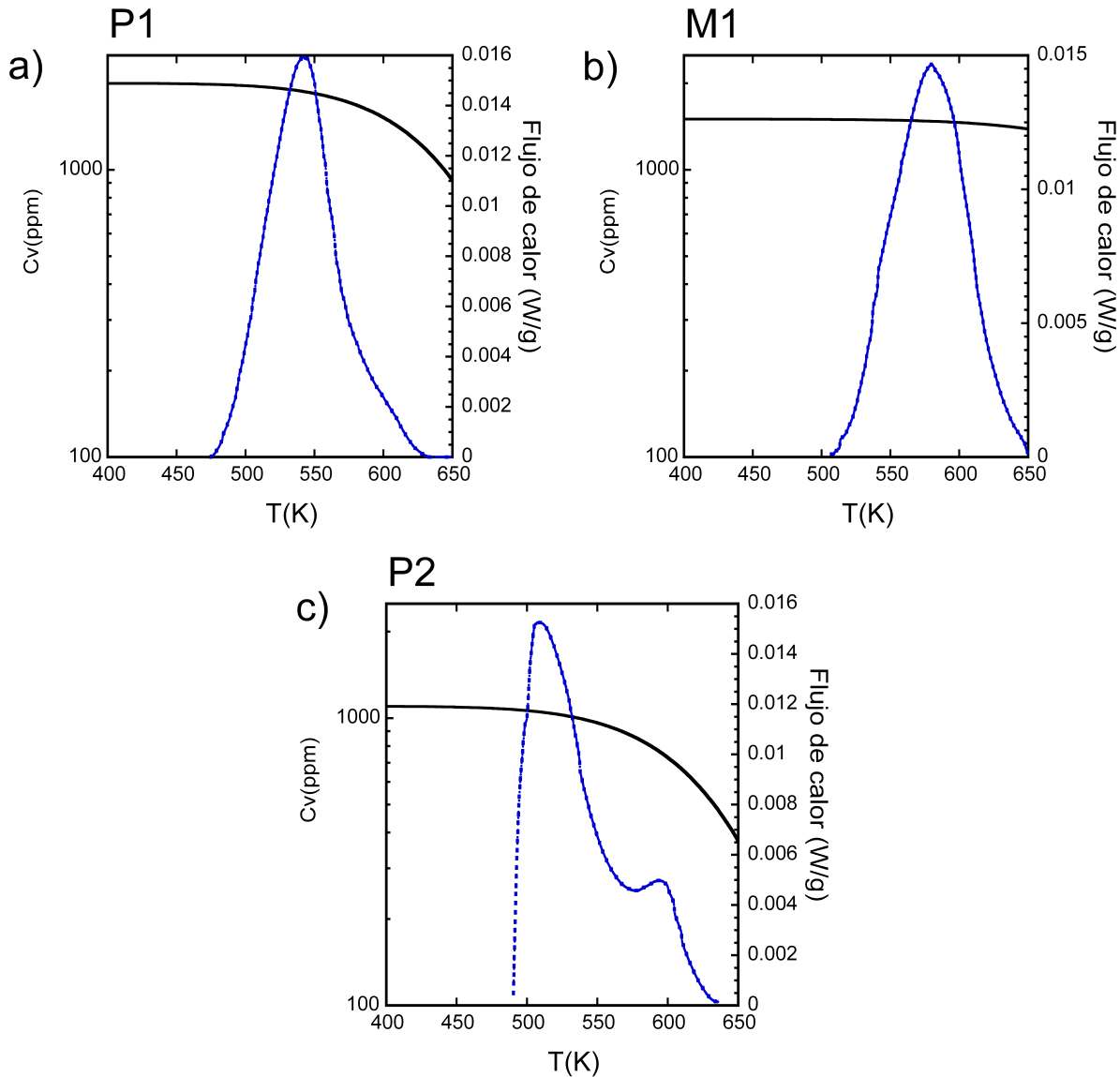


Figura 5.13: Variación de la concentración de vacantes en función de la temperatura calculada teóricamente para una rampa lineal de calentamiento a 10 K/min con los 5P de la muestra a) P1, b) M1 y c) P2 y sus correspondientes picos exotérmicos.

Se puede observar que en el caso de la muestra M1 la eliminación de vacantes es mucho menor que la correspondiente a la muestra P1. Este hecho es

congruente con la mayor distancia que las vacantes han de recorrer para llegar a sus sumideros en promedio para la muestra M1 con respecto a la muestra P1. Siendo el resto de valores para las 5P que caracterizan la dinámica de vacantes muy similares para las dos muestras el proceso de reordenamiento tenga lugar de manera análoga.

La figura 5.13 c) muestra la variación de la concentración de vacantes en función de la temperatura calculada teóricamente para una rampa lineal de calentamiento a 10 K/min con los 5P correspondientes a la muestras P2 y su pico exotérmico. En el caso de esta muestra la forma del pico exotérmico se ve modificada al superponerse este con el pico endotérmico de transformación inversa. Con lo que este pico exotérmico no es solo producido por el proceso de reordenamiento.

El pico exotérmico de la muestra P2 aparece a 490 K, a esta temperatura la concentración de vacantes se ha reducido de 1100 ppm a 1072 ppm. El máximo del pico aparece a 510 K, donde la concentración es de 1050 ppm. Por último, el pico acaba a 633 K, donde la concentración se ha reducido a 500 ppm. Esto supone una reducción de la concentración de vacantes de más de un 50 %.

De todo lo anterior se puede concluir la existencia de un orden en los acontecimientos térmicos: primero comienzan a migrar las vacantes, luego se da el reordenamiento y, por último, se da la eliminación de vacantes. Durante el proceso de reordenamiento la concentración de vacantes no varía de magnitud, reduciéndose a la mitad para las muestras policristalinas, P1 y P2, y reduciéndose en 100 ppm para la muestra monocristalina, M1. Al mantenerse la concentración de vacantes dentro del mismo orden de magnitud la distancia hasta sumideros de vacantes no es un parámetro que afecte al proceso de reordenamiento.

Por otro lado, la concentración de vacantes en equilibrio a las temperaturas a las cuales se da el reordenamiento es despreciable (pocos ppm) en comparación con la concentración de vacantes presentes en la muestra por el temple, del orden de 1000 ppm. Con lo que el factor entrópico y la energía de formación de vacantes tampoco afectarán al proceso de reordenamiento. Por lo tanto, este reordenamiento se da principalmente por las vacantes retenidas durante el temple.

Todo lo anteriores se concluye que de los 5P que determinan la dinámica de vacantes solo C_0 y E_M influyen en el reordenamiento.

5.4. Resumen y conclusiones

En este capítulo se han determinado los cinco parámetros que determinan la evolución de la concentración de vacantes para las muestras P1, M1 y P2. Esta caracterización se ha llevado a cabo mediante recocidos isoterms y templados.

Se han obtenido valores idénticos para las energías de formación y de migración y factor entrópico para las muestras P1 y M1, cuya diferencia radica en ser la primera policristalina y la segunda monocristalina. Mientras que para la muestra P2, de composición distinta a las dos anteriores, se obtienen valores

ligeramente inferiores. Para las tres muestras la concentración de vacantes de la muestra recién templada está entre 1000 ppm y 2000 ppm.

El modelo expuesto explica la diferencias entre la muestra P1 y la muestra M1. Se ha determinado que $\frac{n}{v}$ es cinco veces mayor para la muestra monocristalina, M1, que para la policristalina, P1. Lo cual da cuenta de la mayor distancia hasta los sumideros que en una muestra monocristalina ha de recorrer una vacante para llegar a su sumidero en comparación con la de una muestra policristalina.

Así mismo se ha determinado el efecto de la transformación martensítica en el cálculo de la dinámica de vacantes en fase martensita. Se ha observado que la dinámica de vacantes en fase martensita es más lenta que en fase austenita.

A continuación se han utilizado los parámetros medidos para simular recocidos isócronos en las muestras P1, M1 y P2. Al comparar estas simulaciones teóricas con las medidas experimentales de recocidos isócronos se ha encontrado una excelente concordancia. Siendo este hecho una validación tanto de los valores obtenidos como del propio modelo expuesto.

Por último, se ha calculado la concentración de vacantes en una rampa de calentamiento idéntica a la utilizada en las medidas de DSC con las que se miden los picos exotérmicos. De esta forma se ha podido determinar la concentración de vacantes presentes en la muestra durante la aparición del pico exotérmico y estudiar el efecto de la variación de la concentración de vacantes en el proceso de reordenamiento. Se concluye que la concentración de vacantes durante todo el rango de temperaturas correspondiente al pico exotérmico permanece en el mismo orden de magnitud para las tres muestras estudiadas. Sin embargo, esta reducción en la concentración es de en torno a un 50 % para las muestras P1 y P2, mientras que para la muestra M1 es de un 7 %. Esta diferencia se explica por ser esta muestra monocristalina, frente a las policristalinas.

Así mismo se observa un orden en los sucesos térmico: las vacantes comienzan a migrar, seguidamente se da el proceso de reordenamiento y, por último, la eliminación de las vacantes. Durante todo el proceso de reordenamiento la concentración de vacantes provenientes del temple es muy superior al de la concentración de vacantes en equilibrio. Con lo que se concluye que de los cinco parámetros que determinan la evolución en la concentración de vacantes solo C_0 y E_M resultan ser determinantes en el proceso de reordenamiento.

Capítulo 6

Estudio de muestras con $T_M < T_C$

En el capítulo 3 se presentaron las medidas PALS de recocidos isócronos de las ocho muestras en estudio. En el caso de las muestras P1, P2 y M1 se observaba una notable reducción del tiempo de vida medio medido. Para estas muestras fue posible establecer una relación cuantitativa entre el tiempo de vida medio del positrón medido y la concentración de vacantes presentes en la muestra mediante el modelo de una trampa (ver sección 2.3.5). Seguidamente, en el capítulo 4, se presentó un modelo capaz de explicar la variación de la concentración de vacantes durante los recocidos isócronos en función de cinco parámetros, los 5P. Por último, en la primera sección del capítulo 5 se determinaron los valores experimentales para los 5P de las muestras P1, P2 y M1 (ver tabla 5.1). Al comparar las medidas de recocido isócrono experimentales con las simuladas mediante los 5P se observó una excelente concordancia entre ambas.

En el caso de las muestras P3 y P4 se observa una reducción en el valor del tiempo de vida medio medido seguida de un subsiguiente aumento. Por otro lado, en las muestras P5, M0 y M4 no se observa una variación del tiempo de vida medio. Suponiendo que el modelo de una trampa es igualmente válido para estas muestras, esto implica que la concentración de vacantes siempre permanece por encima del límite de sensibilidad de la técnica (ver figura 3.12). Por otro lado, a lo largo del capítulo 4 se estudió la variación de los recocidos isócronos simulados al variar el valor de alguno de los 5P. De esta forma se encontró que ciertos valores de los 5P sí conducían a recocidos isócronos análogos a los medidos en estas cinco muestras.

A pesar de no conocer el valor de los 5P en estas muestras, por no ser posible determinarlos siguiendo el procedimiento anterior, el comportamiento de estas curvas es un indicador que, junto con el modelo presentado en el capítulo 4, puede ser utilizado para acotar el valor los 5P correspondiente a estas muestras.

En el presente capítulo se determinan los valores de los 5P compatibles con las medidas PALS de recocidos isócrono para las muestras P3, P4, P5, M0 y

M4. En un primer lugar se calculan los valores de la energías de migración y formación para las muestras. Seguidamente se comparan las medidas PALS de recocido isócrono experimentales con recocidos isócronos simulados utilizando los valores estimados. Por último, se discuten los valores obtenidos.

6.1. Constantes elásticas y energías de migración y formación

En la segunda sección del capítulo 4 se determinó el efecto de la variación del valor de alguno de los 5P en los recocidos isócronos simulados. Para ciertos valores de los 5P se observaron recocidos isócronos simulados análogos a los medidos en las cinco muestras a estudio en este capítulo (P3, P4, P5, M4 y M0).

Los cinco parámetros que definen el modelo suponen demasiados grados de libertad para una determinación única con las curvas disponibles, con lo que es necesario simplificar este escenario.

De los cinco parámetros que contiene el modelo es razonable estimar que C_0 tiene un valor de, al menos, 800 ppm. Si fuera significativamente menor las medidas realizadas en la muestra recién templada para estas muestras no estarían en saturación. Para valores significativamente mayores la única diferencia con las curvas observadas estaría en un cambio en la zona 1 de las curvas de recocido isócrono, como se vio en el capítulo 4. Por esta razón se fija este valor para los cálculos subsiguientes.

A continuación se presenta un método para el calculo de las energías de migración y de formación en función de la relación e/a . Para ello se considera la relación que propusieron Flynn et al. [114] entre las constantes elásticas y la energía de migración de vacantes. Siethoff et al. [115] extendieron esta relación para la energía de formación de vacantes. Con lo que se puede establecer una relación entre las constantes elásticas y las energías de formación y migración de vacantes. Por otro lado Hu et al. [116] han realizado cálculos teóricos para el valor de las constantes elásticas en el sistema Ni-Mn-Ga para varias composiciones y, por lo tanto, para varios valores de e/a . Con lo que es posible establecer una relación entre e/a y las energías de formación y migración de vacantes.

Consideremos en primer lugar la energía de migración de vacantes. Flynn et al. [114] consideraron una teoría para el calculo de la energía de migración a partir de las constante elásticas en metales puros, llegando a la siguiente relación:

$$E_M = \delta^2 G_F a^3 \quad (6.1)$$

donde a es la constante de red, δ una constante y G_F se obtiene de la siguiente ecuación:

$$\frac{15}{2G_F} = \frac{3}{C_{11}} + \frac{2}{(C_{11} - C_{12})} + \frac{1}{C_{44}} \quad (6.2)$$

donde C_{11} , C_{12} y C_{44} son las constantes elásticas del material.

Siethoff et al. [115] consideraron cómo extender esta expresión al cálculo de la energía de formación obteniendo la siguiente expresión:

$$E_F = CG_C a^3 \quad (6.3)$$

donde a es la constante de red, C una constante y G_C viene dado por la siguiente ecuación:

$$G_C = \left\{ c_{44}[(c_{11} - c_{12})c_{44}/2]^{1/2}(c_{11} - c_{12} + c_{44})/3 \right\}^{1/3} \quad (6.4)$$

Las ecuaciones (6.1) y (6.3) muestran la energía de formación y de migración en función de las constantes elásticas. Las constantes δ y C son características del material y han sido calculadas utilizando los valores de la energía de migración y formación de vacantes de la muestra P2 (ver tabla 5.1) por ser la muestra policristalina con mayor valor de e/a .

Por otro lado Hu et al. [116] han realizado cálculos teóricos de las constantes elásticas para diversas composiciones y valores de e/a en aleaciones NiMnGa. Sustituyendo estos valores de las constantes elásticas en las ecuaciones (6.1) y (6.3) se obtienen valores de la energía de formación y migración para varios valores de e/a .

La figura 6.1 a) muestra los valores obtenidos utilizando las ecuaciones (6.1) y (6.3) para la energía de formación, migración y la suma de ambas, que corresponde a la energía de activación, en función de e/a en el rango 7.75-7.50 (los estudiados en este trabajo). La energía de migración varía de 0.55 eV a 0.84 eV para una variación e/a , de 7.75 a 7.50. Por otro lado, para la energía de formación se obtiene un valor de 0.99 eV para un valor de e/a de 7.50, mientras que para un valor de 7.75 se obtiene un valor de 0.90 eV. Por último, la energía de activación, que corresponde a la suma de la energía de formación y la de migración, varía de 1.83 eV para un valor de e/a de 7.50 a 1.45 eV para un valor de e/a de 7.75.

La figura 6.1 a) muestra tres valores experimentales de energías obtenidos para tres experimentos diferentes. El primer valor experimental corresponde a medidas de estabilización de martensita realizadas por Seguí et al. [13] en una muestra de NiMnGa con e/a de 7.72. Estas medidas estudian la variación de la temperatura de transformación martensítica en tratamientos isoterms. Posteriormente, mediante un gráfica de Arrhenius de los tiempos de relajación medidos de estas variaciones, se obtiene un valor para la energía de activación de 1.6 ± 0.2 eV. Este valor es compatible con los obtenidos en este trabajo (ver tabla 5.1), esto indica que la estabilización de la martensita es un proceso mediado por vacantes.

El valor que se muestra en la figura 6.1 a) correspondiente a un valor de e/a de 7.60 corresponde a la energía de activación medida mediante radiotrazadores por Erdélyi et al. [15]. Se obtiene un valor de 1.50 ± 0.05 eV para el Ni y de 1.47 ± 0.05 eV para el Mn (rombo vacío en figura 6.1). Al superponerse ambos valores solo se muestra en la gráfica el primero de estos. Por otro lado

para el Ga se obtiene un valor de 2.8 ± 0.1 eV (no mostrado en figura 6.1). Estas medidas de radio-trazadores son específicas del elemento concreto que se mide, mientras que en las medidas de positrones que se presentan en este trabajo son medidas promedio de todas las vacantes que atrapan positrones en la muestra. El hecho de que el valor estimado esté cerca del valor correspondiente al Ni y al Mn apoya la hipótesis de que las vacantes que se están midiendo son principalmente de Ni y Mn.

Por último, Pons et al. [111] obtienen un valor de 0.7 ± 0.1 eV para la energía de activación en muestras en forma de cinta con e/a de 7.69. Este valor coincide con el valor para la energía de migración de vacantes obtenido mediante PALS en este trabajo. Las cintas empleadas en este estudio son muestras recién templadas, con vacantes retenidas durante el templado. Con lo que la energía de activación en estas coincide con la energía de migración.

La figura 6.1 b) muestra los valores presentados en la figura 6.1 a) para la energía de formación y migración en función de e/a. Las líneas continuas presentan ajustes lineales de los citados valores. Las líneas punteadas verticales correspondientes a los valores de e/a correspondientes a las muestras estudiadas. La intersección entre estas líneas y los ajustes lineales proporcionan los valores para las energías de las muestras estudiadas en este capítulo (P3, P4, P5, M4 y M0). En esta figura también se muestran los valores experimentales obtenidos mediante PALS para las energías de migración y formación en el capítulo anterior para las muestras P1, P2 y M1.

Estos valores serán los que se utilizarán en la siguiente sección para determinar los valores de los otros dos parámetros, $\frac{n}{V}$ y S_V , que permitan ajustar las medidas experimentales.

En todo el rango de e/a en estudio la energía de migración varía en 0.29 eV, mientras que la variación de la energía de formación es de 0.09 eV. En el capítulo 4 se determinó el efecto de la variación del valor tanto de la energía de migración como de energía de formación de vacantes en los recocidos isócronos simulados. Se observó que una reducción en el valor de la energía de migración conducía a un aumento en la concentración de vacantes retenidas en la zona 3, de alta temperatura. Por otro lado, se observó que un aumento en el valor de la energía de formación conduce a una reducción en la concentración de las vacantes retenidas en la zona 3.

Siendo tres veces mayor el aumento de la energía de migración con respecto a la energía de formación al variar e/a de 7.75 a 7.50 se concluye que, de acuerdo con estos datos, el aumento de valor del tiempo de vida en la zona 3 observado en las muestras de menor e/a puede ser debido a un aumento en el valor de la energía de migración en aquellas muestras con menor valor de e/a. Esto es, por una menor eliminación de vacantes durante la rampa de enfriamiento en los recocidos isócronos a alta temperatura.

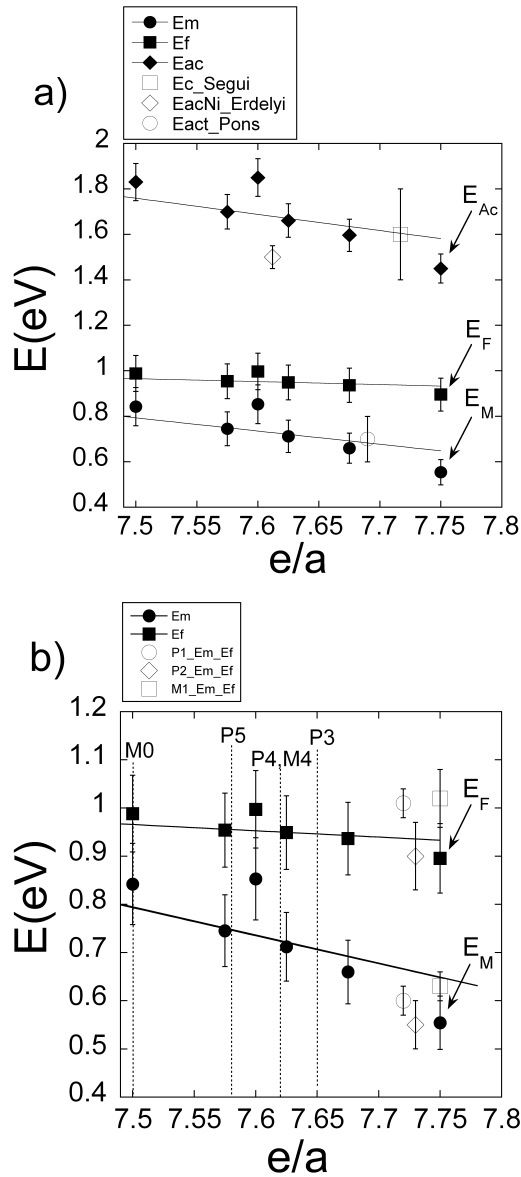


Figura 6.1: a) Energía de formación, migración y la suma de ambos, que corresponde a la energía de activación, en función de e/a en el rango 7.75-7.50. Además, se muestran tres valores experimentales de energías obtenidos en tres experimentos diferentes (ver texto). b) Energía de formación y migración en función de e/a en el rango 7.75-7.50. En esta figura también se muestran los valores experimentales obtenidos mediante PALS para las energías de migración y formación en el capítulo anterior para las muestras P1, P2 y M1 (símbolos vacíos).

6.2. Determinación de $\frac{n}{\nu}$ y S_V compatibles con recocidos isócronos

6.2.1. Estudio de la muestra con $T_M < T_C$

En esta sección se presenta la determinación teórica de la dinámica de vacantes en recocidos isotermos mediante el modelo presentado en el capítulo 4 para aquellas muestras (P4, M4, P5 y M0) para las cuales la temperatura de transformación estructural está por debajo de la de Curie, $T_M < T_C$. El tiempo de vida medio del positrón medido en estas muestras siempre es alto, lo cual indica que la concentración de vacantes en toda la curva de recocido isócrono está cerca del límite de sensibilidad asociado con las medidas PALS. En esta sección se mostrarán las gráficas de tiempos de vida medidos experimentalmente junto a los valores de tiempos de vida calculados teóricamente mediante el modelo presentado en el capítulo 4 y la curva de sensibilidad 3.12.

De toda la familia de muestras con $T_M < T_C$, M0, M4, P5 y P4, es en esta última donde se observa un comportamiento del tiempo de vida medio más variado. La explicación más sencilla de este comportamiento es considerar en primer lugar en la zona 2 la eliminación de vacantes seguida, en la zona 3, por una subsiguiente recuperación en la concentración de estas. El modelo expuesto en el capítulo anterior es capaz de reproducir este comportamiento (ver figuras 4.7 y 4.9) y, por lo tanto, se procederá a calcular que valores de $\frac{n}{\nu}$ y $\frac{S_V}{\kappa_B}$ reproducen el comportamiento observado. Los otros tres parámetros se han determinado de la forma previamente discutida, E_M y E_F a partir de las gráficas de las figuras 6.1 a) y b) y acotando C_0 con un valor mínimo de 800 ppm.

La figura 6.2 a) muestra el tiempo de vida medio medido experimentalmente para la muestra P4 (círculos huecos) y calculado mediante el modelo teórico (rombos) utilizando para ello los siguientes parámetros: $E_M=0.72$ eV, $\frac{n}{\nu}=2.5 \times 10^{-3}$ s; $E_F=0.95$ eV, $\frac{S_V}{\kappa_B}=8.4$; $C_0=800$ ppm. El cálculo teórico reproduce la paulatina reducción del valor del tiempo de vida, el mínimo observado a 753 K y el posterior aumento del tiempo de vida. Los valores de estos parámetros se muestran en la tabla 6.1.

El aumento en el valor de E_M respecto a los valores determinados en las muestras P1, P2 y M1, incrementa la concentración de vacantes retenidas en el enfriamiento, en rampa de 10 K/min, durante el recocido isócrono a temperaturas por encima de 753 K, y por lo tanto el tiempo de vida medio calculado. Sin embargo, el aumento de E_M , por si solo, no explica el aumento de la concentración de vacantes a alta temperatura. Es necesario incrementar también el valor del $\frac{S_V}{\kappa_B}$, de 6 a 8.4. Cambios en el valor del factor entrópico con la composición han sido observados anteriormente. En particular en la aleación Ni_3Al se ha observado que este valor del factor entrópico cambia de 4, para una muestra con un 74 % at. de Ni, a 7 para una muestra con 76.5 % at. de Ni [117].

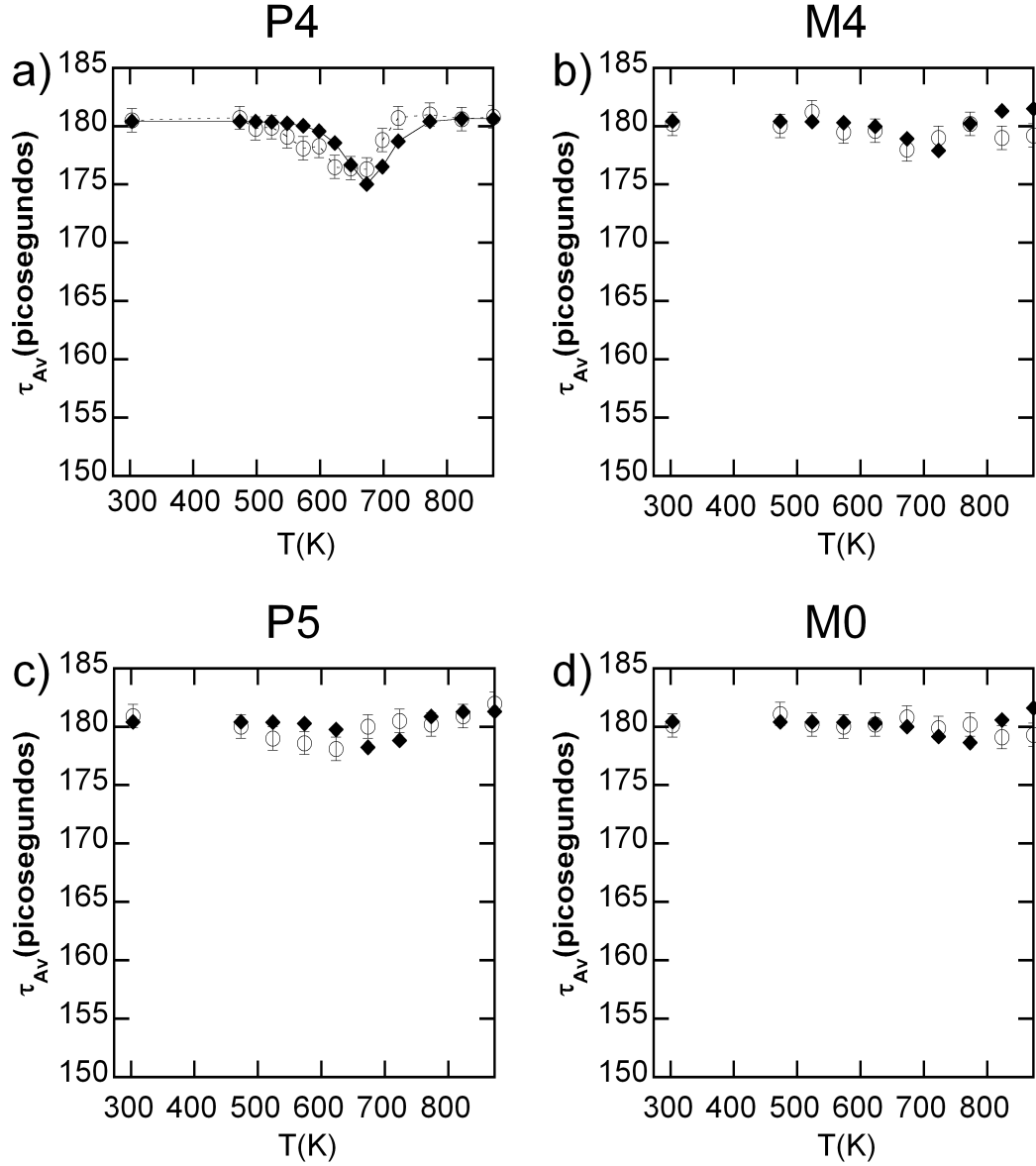


Figura 6.2: a) Tiempo de vida medido experimentalmente para la muestra P4 (círculos huecos) y calculado teóricamente con $E_M=0.72\text{eV}$, $\frac{n}{\nu}=2.5\times 10^{-3}\text{s}$; $E_F=0.95\text{eV}$, $\frac{S_V}{\kappa_B}=8.4$; $C_0=800\text{ppm}$ (rombos), b) tiempo de vida medio medido experimentalmente para la muestra M4 (círculos huecos) y calculado mediante el modelo teórico (rombos) utilizando para ello los siguientes parámetros: $E_M=0.72\text{eV}$, $\frac{n}{\nu}=7.5\times 10^{-3}\text{s}$; $E_F=0.95\text{eV}$, $\frac{S_V}{\kappa_B}=8.4$; $C_0=800\text{ppm}$; c) tiempo de vida medio medido experimentalmente para la muestra P5 (círculos huecos) y calculado teóricamente con $E_M=0.75\text{ eV}$, $\frac{n}{\nu}=2\times 10^{-3}\text{s}$; $E_F=0.96\text{ eV}$, $\frac{S_V}{\kappa_B}=8.6$; $C_0=800\text{ppm}$ (rombos), d) tiempo de vida medio medido experimentalmente para la muestra M0 (círculos huecos) y calculado mediante el modelo teórico (rombos) utilizando para ello los siguientes parámetros: $E_M=0.79\text{eV}$, $\frac{n}{\nu}=5\times 10^{-3}\text{s}$; $E_F=0.97\text{ eV}$, $\frac{S_V}{\kappa_B}=7.5$; $C_0=800\text{ppm}$.

Por otro lado, para reproducir la paulatina reducción del tiempo de vida observado, previa al mínimo, es necesario reducir el valor de $\frac{n}{\nu}$ a 2.5×10^{-3} s, mientras que para las dos muestras policristalinas previamente caracterizadas, P1 y P2, ha sido de 9×10^{-3} s y 17×10^{-3} s, respectivamente. Esta variación puede explicarse o por una reducción en la distancia promedio de las vacantes hasta sus sumideros o por un aumento de la frecuencia promedio.

La muestra M4 de similar composición a la muestra P4 pero monocristalina en lugar de policristalina. En las muestras P1 y M1, que también son de similar composición pero siendo la primera policristalina y la segunda monocristalina, todos los parámetros determinados fueron idénticos a excepción de $\frac{n}{\nu}$ que resultó ser cinco veces mayor para la muestra monocristalina que para la policristalina. Por consiguiente resulta razonable ajustar la curva de la muestra M4 con los parámetros utilizados en la muestra P4, pero con un valor de $\frac{n}{\nu}$ cinco veces mayor.

La figura 6.2 b) muestra el tiempo de vida medio medido experimental para la muestra M4 (círculos huecos) y calculado mediante el modelo teórico (rombos) utilizando para ello los siguientes parámetros: $E_M=0.72$ eV, $\frac{n}{\nu}=7.5 \times 10^{-3}$ s; $E_F=0.96$ eV, $\frac{S_V}{\kappa_B}=8.4$; $C_0=800$ ppm. La curva teórica obtenida es aproximadamente una línea horizontal que concuerda con la medida experimental. En este caso no se ha realizado una optimización de los valores de $\frac{n}{\nu}$ y $\frac{S_V}{\kappa_B}$ buscando aquellos que mejor produzca un recocido isócrono simulado los más cercano posible al experimental. Sino que se han comprobado que los valores así obtenidos para la muestras P4 son congruentes con la medida de una muestra monocristalina de similar composición, como es la M4. En este sentido, la comparativa realizada en la figura 6.2 b) confirma este punto. El mínimo que se observa en la figura 6.2 a) no se observa en la figura 6.2 b).

La figura 6.2 c) muestra el tiempo de vida medido experimentalmente para la muestra P5 (círculos blancos) y calculado mediante el modelo teórico (rombos) utilizando para ello los siguientes parámetros: $E_M=0.75$ eV, $\frac{n}{\nu}=2 \times 10^{-3}$ s; $E_F=0.96$ eV, $\frac{S_V}{\kappa_B}=8.6$; $C_0=800$ ppm.

En este caso las medida es una simple línea horizontal. Por ello con el cálculo se pretende establecer una cota inferior para los valores de $\frac{n}{\nu}$ y $\frac{S_V}{\kappa_B}$. Valores menores de cualquiera de ellos implicaría la aparición de una curva en forma de valle análoga a la que se observa en la muestra P4. Por lo tanto, los valores obtenidos pueden considerarse como una cota inferior, siendo esta curva compatible con valores superiores a estos.

En la tabla 6.1 se muestran los valores obtenidos con una desigualdad indicando que son cotas inferiores de los mismos.

	E_M (eV)	E_F (eV)	$\frac{n}{\nu}$ (10^{-3} s)	$\frac{S_V}{\kappa_B}$	C_0
P3	0.70	0.94	1.5	11.0	800
P4	0.72	0.95	2.5	8.4	800
M4	0.72	0.95	>7.5	>8.0	800
P5	0.75	0.96	>2	>8.6	800
M0	0.79	0.97	>5.5	>7.5	800

Tabla 6.1: Valores de los parámetros E_M , E_F , $\frac{n}{\nu}$, $\frac{S_V}{\kappa_B}$ y C_0 compatibles con las medidas de recocido isócronos para las muestras P3, P4, M4, P5 y M0.

La figura 6.2 d) muestra el tiempo de vida medido experimentalmente para la muestra M0 (círculos huecos) y calculado mediante el modelo teórico (rombos) utilizando para ello los siguientes parámetros: $E_M=0.79$ eV, $\frac{n}{\nu}=5 \times 10^{-3}$ s; $E_F=0.97$ eV, $\frac{S_V}{\kappa_B}=7.5$; $C_0=800$ ppm. Como en el caso de la muestra anterior la curva de recocido isócrono es prácticamente una línea horizontal. Por esta razón los valores obtenidos son valores mínimos compatibles con el espectro.

El valor de $\frac{S_V}{\kappa_B}$ en la muestra M0 es el menor de todos los considerados en estas muestras. Esto se debe a que es la muestra con mayor valor de la energía de migración. Con lo que una gran cantidad de vacantes se retienen durante la rampa de enfriamiento a 10 K/min para los puntos de la zona 3. Esto hace que en la simulación de los recocidos isócronos valores menores de $\frac{S_V}{\kappa_B}$ conduzcan a comportamientos similares.

6.2.2. Estudio de la muestra con $T_M \simeq T_C$

La figura 6.3 muestra el tiempo de vida medido experimental para la muestra P3 (círculos huecos) y calculado mediante el modelo teórico (rombos) utilizando para ello los siguientes parámetros: $E_M=0.70$ eV, $\frac{n}{\nu}=1.5 \times 10^{-3}$ s; $E_F=0.94$ eV, $\frac{S_V}{\kappa_B}=11$; $C_0=800$ ppm. Esta muestra se desvía del comportamiento de las muestras anteriores. Para ajustar el mínimo que se observa a 573 K, con una energía de migración de 0.70 eV, $\frac{n}{\nu}$ ha de disminuir hasta 1.5×10^{-3} s. Esto produce una notable reducción de la concentración de vacantes retenidas a alta temperatura (lo cual produce así mismo una reducción en el tiempo de vida medio calculado teóricamente) que solo puede ser compensada con un valor de $\frac{S_V}{\kappa_B}$ tan alto como 11. No se han encontrado valores tan altos para el factor entrópico en la literatura para aleaciones metálicas.

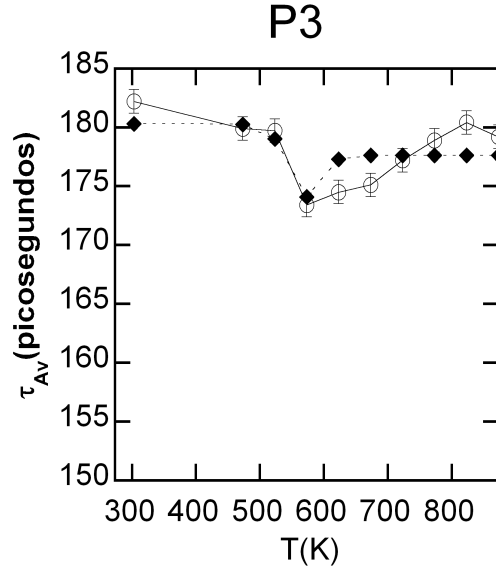


Figura 6.3: Tiempo de vida medido experimental para la muestra P3 (círculos huecos) y calculado mediante el modelo teórico (rombos) utilizando para ello los siguientes parámetros: $E_M=0.70$ eV, $\frac{n}{\nu}=1.5 \times 10^{-3}$ s; $E_F=0.94$ eV, $\frac{S_V}{\kappa_B}=11$; $C_0=800$ ppm.

6.2.3. Discusión de los valores obtenidos

La tabla 6.1 muestra el valor de los cinco parámetros compatibles con las medidas para las muestras P4, M4, M0 y P5. Estos valores indican una clara dependencia de $\frac{n}{\nu}$ y $\frac{S_V}{\kappa_B}$ con la composición dentro del modelo considerado.

Estos resultados indican que $\frac{S_V}{\kappa_B}$ ha de ser claramente mayor en las muestras cuya temperatura de transformación está por debajo de la temperatura de Curie que aquellos en los que está por encima.

Los ajustes realizados indican que $\frac{n}{\nu}$ es menor para muestras que transforman por debajo de la temperatura de Curie que en aquellas en las que transforman por encima.

Por último, comparando los valores obtenidos en este capítulo con los obtenidos en el capítulo anterior para las muestras P1, M1 y P2, se observa que la dependencia de la composición para el valor de los 5P puede explicar las diferencias cualitativas observadas entre las dos familias de muestras, aquellas que transforman por debajo y por encima de la temperatura de Curie. En particular, mayores valores de la energía de migración y del factor entrópico para muestras cercanas a la estequiométrica explicarían las diferencias observadas entre ambas familias.

6.3. Resumen y conclusiones

En este capítulo se han determinado los cinco parámetros que determinan la evolución de la concentración de vacantes para las muestras cuya temperatura

de transformación martensítica es inferior o similar a la temperatura de Curie, ($T_M \lesssim T_C$) P3, P4, P5, M4 y M0.

Con el fin de reducir el número de parámetros en el cálculo se presenta un modelo que determina las energías de formación y de migración en función de e/a . Los valores obtenidos están en concordancia con los valores experimentales de la literatura. En particular se han comparado los valores obtenidos para las energías en función de e/a con tres valores experimentales obtenidos en la literatura. Dos de ellos se relacionan con la energía de activación de vacantes, suma de la energía de migración más la energía de formación de vacantes. Para el tercero valor experimental, en el que se parte de muestras ya templadas, el valor se aproxima al valor de migración de vacantes. De esta manera, los cálculos presentados explicarían la dispersión observada en la literatura en las energías de activación en el NiMnGa. Siendo en unos casos la energía medida la energía de activación (suma de la energía de migración y formación de vacantes) y en otros la energía de migración solamente, al tratarse de muestras templadas y por lo tanto con vacantes retenidas.

Seguidamente se han buscado valores para los otros tres parámetros capaces de reproducir el comportamiento de las curva de recocido isócrono para las muestras que transforman por debajo de la temperatura de Curie.

Estos resultados indican que $\frac{S_V}{\kappa_B}$ ha de ser mayor en las muestras cuya temperatura de transformación está por debajo de la temperatura de Curie que para aquellos en los que aquella esta por encima de esta.

Los ajustes realizados indican que $\frac{n}{\nu}$ es menor para muestras que transforman por debajo de la temperatura de Curie que en aquellas en las que transforman por encima.

Se observa un comportamiento anómalo en la muestra en la que la temperatura de transformación y de Curie se superponen.

Capítulo 7

Conclusiones finales

En el presente trabajo se ha estudiado la dinámica de vacantes en el sistema Ni-Mn-Ga, perteneciente a la familia de aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma, mediante PALS. Se han caracterizado ocho muestras con un amplio rango de composición, siendo tres de ellas monocristalinas. Se han llegado a las siguientes conclusiones:

- Se han simulado tratamientos de recocido isócronos mediante rampas de calentamiento y enfriamiento lineales. Para ello se ha presentado un modelo capaz de predecir la evolución de la concentración de vacantes en tratamientos térmicos simulados en función de cinco parámetros físicos: la concentración de vacantes presentes en la muestra al inicio del tratamiento de recocido, C_0 ; el número de saltos que éstas han de realizar en promedio para llegar a su sumidero dividido entre la frecuencia de vibración promedio, $\frac{n}{\nu}$; la energía de migración de las vacantes, E_M ; el factor entrópico ligado a la formación de vacantes, S_V ; y la energía de formación de vacantes, E_F .
- Se ha determinado experimentalmente el valor de los cinco parámetros que determinan la dinámica de vacantes para aquellas muestras que transforman por encima de la temperatura de Curie ($T_M > T_C$).
- El modelo presentado para la dinámica de vacantes reproduce satisfactoriamente la evolución en la concentración de vacantes durante los tratamientos térmicos realizados. Estos cálculos dejan de manifiesto que el modelo es compatible con las medidas realizadas. Con lo que es posible establecer una relación entre las curvas medidas mediante PALS y parámetros microscópicos tales como las energías de migración y formación de vacantes.
- Se observa un comportamiento claramente diferenciado entre aquellas muestras que transforman martensíticamente por encima y por debajo de la temperatura de Curie. En aquellas muestras que transforman por encima de la temperatura de Curie ($T_M > T_C$) se ha determinado una clara reducción de la concentración de vacantes durante el recocido,

mientras que para las muestras que transforman por debajo ($T_M < T_C$) esta eliminación no se ha producido.

- Se han acotado, mediante el modelo propuesto, los valores de los parámetros que determinan la dinámica de vacantes para aquellas muestras que transforman por debajo de la temperatura de Curie ($T_M < T_C$) en función de la estequiometría. Estableciendo una clara dependencia de estos con la composición.
- Se constata el rol de las vacantes en el proceso de ordenamiento del que da cuenta el pico exotérmico presente en los DSC de las muestras recién templadas. Se observa un claro orden en los sucesos térmicos: las vacantes comienzan a migrar, seguidamente se da el proceso de reordenamiento y, por último, tiene lugar la eliminación de las vacantes. Durante todo el proceso de reordenamiento la concentración de vacantes provenientes del temple es muy superior a la concentración de vacantes en equilibrio. Con lo que se concluye que de los cinco parámetros que determinan la evolución en la concentración de vacantes solo C_0 y E_M resultan ser determinantes en el proceso de reordenamiento.
- Se ha determinado que el número de saltos que las vacantes han de realizar en promedio para llegar a sus sumideros es cinco veces mayor para la muestra monocristalina que para la policristalina. Lo cual pone de manifiesto el papel de las fronteras de grano como sumideros de vacantes en este sistema.
- Se ha observado que la dinámica de vacantes en fase martensita es más lenta que en fase austenita.

Bibliografía

- [1] JW Waanders. *Piezoelectric ceramics: properties and applications*. NV Philips' Gloeilampenfabrieken, 1991.
- [2] Takeshi Morita. Miniature piezoelectric motors. *Sensors and Actuators A: Physical*, 103(3):291–300, 2003.
- [3] Robert C O'handley. *Modern magnetic materials*. Wiley, 2000.
- [4] J Tellinen, I Suorsa, A Jääskeläinen, I Aaltio, and K Ullakko. Basic properties of magnetic shape memory actuators. In *8th international conference ACTUATOR*, pages 566–569, 2002.
- [5] J Pons, E Cesari, C Seguí, F Masdeu, and R Santamarta. Ferromagnetic shape memory alloys: alternatives to Ni-Mn-Ga. *Materials Science and Engineering: A*, 481:57–65, 2008.
- [6] K Ullakko, JK Huang, VV Kokorin, and RC O'handley. Magnetically controlled shape memory effect in Ni₂MnGa intermetallics. *Scripta Materialia*, 36(10):1133–1138, 1997.
- [7] Alexei Sozinov, AA Likhachev, N Lanska, and Kari Ullakko. Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase. *Applied Physics Letters*, 80(10):1746–1748, 2002.
- [8] VV Kokorin, VV Martynov, and VA Chernenko. Phase transitions in Ni₂MnGa under compression. *Soviet physics. Solid state*, 33(4):708–709, 1991.
- [9] PJ Webster, KRA Ziebeck, SL Town, and MS Peak. Magnetic order and phase transformation in Ni₂MnGa. *Philosophical Magazine B*, 49(3):295–310, 1984.
- [10] Yan Xin, Yan Li, Liang Chai, and Huibin Xu. The effect of aging on the Ni-Mn-Ga high-temperature shape memory alloys. *Scripta materialia*, 54(6):1139–1143, 2006.
- [11] V Sánchez-Alarcos, V Recarte, JI Pérez-Landazábal, and GJ Cuello. Correlation between atomic order and the characteristics of the structural and magnetic transformations in Ni-Mn-Ga shape memory alloys. *Acta materialia*, 55(11):3883–3889, 2007.

- [12] V Sánchez-Alarcos, JI Pérez-Landazábal, C Gómez-Polo, and V Recarte. Influence of the atomic order on the magnetic characteristics of a Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloy. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 320(14):e160–e163, 2008.
- [13] C Segui, E Cesari, J Font, J Muntasell, and VA Chernenko. Martensite stabilization in a high temperature Ni-Mn-Ga alloy. *Scripta materialia*, 53(3):315–318, 2005.
- [14] Junkai Deng, Xiangdong Ding, Turab Lookman, Tetsuro Suzuki, Kazuhiro Otsuka, Jun Sun, Avadh Saxena, and Xiaobing Ren. Microscopic mechanism of martensitic stabilization in shape-memory alloys: Atomic-level processes. *Physical Review B*, 81(22):220101, 2010.
- [15] G. Erdelyi, H. Mehrer, A.W. Imre, T.A. Lograsso, and D.L. Schlagel. Self-diffusion in Ni₂MnGa. *Intermetallics*, 15(8):1078 – 1083, 2007.
- [16] EW Elcock and CW McCombie. Vacancy diffusion in binary ordered alloys. *Physical Review*, 109(2):605, 1958.
- [17] Helmut Mehrer. *Diffusion in solids*. Springer, 2010.
- [18] Hans Eckhardt Schaefer, R Gugelmeier, M Schmolz, and Alfred Seeger. Positron lifetime spectroscopy and trapping at vacancies in aluminium. In *Materials Science Forum*, volume 15, pages 111–116. Trans Tech Publ, 1987.
- [19] Pekka J Hautojärvi. Vacancies and vacancy-impurity interactions in metals studied by positrons. In *Materials Science Forum*, volume 15, pages 81–98. Trans Tech Publ, 1987.
- [20] A Dupasquier, G Kögel, and A Somoza. Studies of light alloys by positron annihilation techniques. *Acta Materialia*, 52(16):4707–4726, 2004.
- [21] LC Chang and TA Read. Plastic deformation and diffusionless phase changes in metals the gold-cadmium beta-phase. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 191(1):47–52, 1951.
- [22] William J Buehler, JV Gilfrich, and RC Wiley. Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition *tini*. *Journal of applied physics*, 34(5):1475–1477, 1963.
- [23] VV Kokorin and VV Martynov. Sequential formation of martensitic phases during uniaxial loading of single crystals of alloy Ni₂MnGa. *Physics of metals and metallography*, 72(3):101–108, 1991.
- [24] Kari Ullakko, JK Huang, C Kantner, RC O’handley, and VV Kokorin. Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals. *Applied Physics Letters*, 69(13):1966–1968, 1996.

- [25] VV Martynov. X-ray diffraction study of thermally and stress-induced phase transformations in single crystalline Ni-Mn-Ga alloys. *Le Journal de Physique IV*, 5(C8):C8–91, 1995.
- [26] T Kakeshita, T Fukuda, T Terai, T Takeuchi, and K Kishio. Martensitic transformation in fe-based shape memory alloys under magnetic field. In *Journal de Physique IV (Proceedings)*, volume 112, pages 93–100. EDP sciences, 2003.
- [27] Jun Cui and Richard D James. Study of Fe₃Pd and related alloys for ferromagnetic shape memory. *IEEE transactions on magnetics*, 37(4):2675–2677, 2001.
- [28] Junya Koeda, Yuki Nakamura, Takashi Fukuda, Tomoyuki Kakeshita, Tetsuya Takeuchi, and Kohji Kishio. Giant magnetostriction in fe-pd alloy single crystal exhibiting martensitic transformation. *TRANSACTIONS-MATERIALS RESEARCH SOCIETY OF JAPAN*, 26(1):215–218, 2001.
- [29] Tomoyuki Kakeshita, Tetsuya Takeuchi, Takashi Fukuda, Masato Tsujiguchi, Toshio Saburi, Ryuichiro Oshima, and Shunsuke Muto. Giant magnetostriction in an ordered Fe₃Pt single crystal exhibiting a martensitic transformation. *Applied Physics Letters*, 77(10):1502–1504, 2000.
- [30] PD Thang, E Brück, KHJ Buschow, and FR de Boer. Phase transition, thermodynamic properties, and microstructure of fe-pt based alloys. *Journal of applied physics*, 93:7586–7588, 2003.
- [31] Y Sutou, I Ohnuma, R Kainuma, and K Ishida. Ordering and martensitic transformations of Ni₂MnAl heusler alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 29(8):2225–2227, 1998.
- [32] 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. *Applied Physics Letters*, 79(20):3290–3292, 2001.
- [33] Katsunari Oikawa, Takuya Ota, Fumihiko Gejima, Toshihiro Ohmori, Ryosuke Kainuma, and Kiyohito Ishida. Phase equilibria and phase transformations in new b2-type ferromagnetic shape memory alloys of Co-Ni-Ga and Co-Ni-Al systems. *Materials transactions*, 42(11):2472–2475, 2001.
- [34] Manfred Wuttig, Jian Li, and Corneliu Craciunescu. A new ferromagnetic shape memory alloy system. *Scripta materialia*, 44(10):2393–2397, 2001.
- [35] AUB Wolter, A Bosse, D Baabe, I Maksimov, D Mienert, HH Klauß, FJ Litterst, D Niemeier, R Michalak, C Geibel, et al. Structure and magnetic order of the heusler compound Co₂NbSn. *Physical Review B*, 66(17):174428, 2002.

- [36] ZH Liu, M Zhang, YT Cui, YQ Zhou, WH Wang, GH Wu, XX Zhang, and Gang Xiao. Martensitic transformation and shape memory effect in ferromagnetic heusler alloy Ni_2FeGa . *Applied physics letters*, 82(3):424–426, 2003.
- [37] Haruhiko Morito, Asaya Fujita, Kazuaki Fukamichi, Takuya Ota, Ryosuke Kainuma, Kiyohito Ishida, and Katunari Oikawa. Magnetocrystalline anisotropy in a single crystal Fe-Ni-Ga ferromagnetic shape memory alloy. *Materials transactions*, 44(4):661–664, 2003.
- [38] F Masdeu, J Pons, C Seguí, E Cesari, and J Dutkiewicz. Some features of Ni-Fe-Ga shape memory alloys under compression. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 290:816–819, 2005.
- [39] V Recarte, JI Pérez-Landazábal, C Gómez-Polo, E Cesari, and J Dutkiewicz. Magnetocaloric effect in Ni-Fe-Ga shape memory alloys. *Applied physics letters*, 88(13):132503–132503, 2006.
- [40] C Seguí, J Pons, E Cesari, and J Dutkiewicz. Low-temperature behaviour of Ni-Fe-Ga shape-memory alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 438:923–926, 2006.
- [41] 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(6):1105–1109, 2006.
- [42] VK Sharma, MK Chattopadhyay, Ravi Kumar, Tapas Ganguli, Rakesh Kaul, S Majumdar, and SB Roy. Magnetic and calorimetric investigations of ferromagnetic shape memory alloy $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(11):3292, 2007.
- [43] PJ Brown, AP Gandy, K Ishida, R Kainuma, T Kanomata, H Morito, KU Neumann, K Oikawa, and KRA Ziebeck. Crystal structures and magnetization distributions in the field dependent ferromagnetic shape memory alloy $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(1):016201, 2006.
- [44] S Kustov, I Golovin, ML Corró, and E Cesari. Isothermal martensitic transformation in metamagnetic shape memory alloys. *Journal of Applied Physics*, 107(5):053525, 2010.
- [45] W Ito, Y Imano, R Kainuma, Y Sutou, K Oikawa, and K Ishida. Martensitic and magnetic transformation behaviors in heusler-type NiMnIn and NiCoMnIn metamagnetic shape memory alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 38(4):759–766, 2007.
- [46] MJ Otto, RAM Van Woerden, PJ Van der Valk, J Wijngaard, CF Van Bruggen, C Haas, and KHJ Buschow. Half-metallic ferromagnets. i. structure and magnetic properties of NiMnSb and related intermetallic compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1(13):2341, 1989.

- [47] Y Sutou, Y Imano, N Koeda, T Omori, R Kainuma, K Ishida, and K Oikawa. Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X= In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys. *Applied Physics Letters*, 85(19):4358–4360, 2004.
- [48] SJ Murray, MA Marioni, AM Kukla, J Robinson, RC O’Handley, and SM Allen. Large field induced strain in single crystalline Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloy. *Journal of Applied Physics*, 87(9):5774–5776, 2000.
- [49] Patricia Lázpita Arizmendiarieta. *Transiciones magnéticas y estructurales en aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma*. PhD thesis, Universidad del País Vasco-Euskal Herriko Unibertsitatea, 2008.
- [50] VA Chernenko, E Cesari, J Pons, and C Segui. Phase transformations in rapidly quenched Ni-Mn-Ga alloys. *J. Mater. Res*, 15(7):1496–1504, 2000.
- [51] J. Encovaara. *Atomistic similtationes of magnetic shape memory alloys*. PhD thesis, Helsinky University of Technology, 2003.
- [52] Fr Heusler, W Starck, and E Haupt. Magnetic-chemical studies. *Verh. Dtsch. Phys. Ges*, 5:219–223, 1903.
- [53] FA Hames. Ferromagnetic-alloy phases near the compositions Ni₂MnIn, Ni₂MnGa, Co₂MnGa, Pb₂MnSb, and Pd₂MnSb. *Journal of Applied Physics*, 31:370, 1960.
- [54] J Soltys. Magnetic properties of the heusler alloy Ni₂MnGa. *Acta Phys. Polon.*, (3):383–384, 1974.
- [55] J Soltys. Effect of heat treatment on the atomic arrangement and the magnetic properties in Ni₂MnGa. *Acta Phys. Pol.*, (4):521–523, 1975.
- [56] M Elfazani, M DeMarco, S Jha, Glenn M Julian, and James W Blue. Hyperfine magnetic field at cadmium impurity in heusler alloys Ni₂MnGa, Ni₂MnIn, Cu₂MnIn, and Au₂MnGa. *Journal of Applied Physics*, 52(3):2043–2045, 1981.
- [57] Ron W Overholser, Manfred Wuttig, and DA Neumann. Chemical ordering in Ni-Mn-Ga heusler alloys. *Scripta materialia*, 40(10):1095–1102, 1999.
- [58] O Söderberg, M Friman, A Sozinov, N Lanska, Y Ge, M Hämäläinen, and VK Lindroos. Transformation behavior of two Ni-Mn-Ga alloys. *Zeitschrift für Metallkunde*, 95(8):724–731, 2004.
- [59] O. Gutfleisch : P. Liu, E. Fuellerton and D. J. Sellmyer. *Nano scale Magnetic Materials and Applications*. Springer, 2009.

- [60] VV Khovailo, T Takagi, AN Vasilev, H Miki, M Matsumoto, and R Kainuma. On order-disorder ($L2_1 \rightarrow B2'$) phase transition in $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ Heusler alloys. *physica status solidi (a)*, 183(2):R1–R3, 2001.
- [61] PJ Brown, J Crangle, T Kanomata, M Matsumoto, KU Neumann, B Ouladdiaf, and KRA Ziebeck. The crystal structure and phase transitions of the magnetic shape memory compound Ni_2MnGa . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(43):10159, 2002.
- [62] S Banik, Aparna Chakrabarti, U Kumar, PK Mukhopadhyay, AM Awasthi, R Ranjan, J Schneider, BL Ahuja, and SR Barman. Phase diagram and electronic structure of $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$. *Physical Review B*, 74(8):085110, 2006.
- [63] VV Kokorin, VA Chernenko, E Cesari, J Pons, and C Segui. Pre-martensitic state in Ni-Mn-Ga alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8(35):6457, 1996.
- [64] G Fritsch, VV Kokorin, and A Kempf. Soft modes in Ni_2MnGa single crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6(8):L107, 1994.
- [65] VV Kokorin, VA Chernenko, J Pons, C Segui, and E Cesari. Acoustic phonon mode condensation in Ni_2MnGa compound. *Solid state communications*, 101(1):7–9, 1997.
- [66] V Sánchez-Alarcos, JI Pérez-Landazábal, V Recarte, C Gómez-Polo, and VA Chernenko. Pre-martensitic phenomena in a near stoichiometric Ni_2MnGa polycrystalline alloy. *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*, 23(1, 2):93–98, 2006.
- [67] Zahirul Islam, D Haskel, JC Lang, G Srajer, Y Lee, BN Harmon, AI Goldman, DL Schlagel, and TA Lograsso. An x-ray study of non-zero nickel moment in a ferromagnetic shape-memory alloy. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 303(1):20–25, 2006.
- [68] VA Chernenko, E Cesari, VV Kokorin, and IN Vitenko. The development of new ferromagnetic shape memory alloys in Ni-Mn-Ga system. *Scripta metallurgica et materialia*, 33(8):1239–1244, 1995.
- [69] VA Chernenko. Compositional instability of β -phase in Ni-Mn-Ga alloys. *Scripta Materialia*, 40(5):523–527, 1999.
- [70] VV Martynov and VV Kokorin. The crystal structure of thermally- and stress-induced martensites in Ni_2MnGa single crystals. *Journal de Physique III*, 2(5):739–749, 1992.
- [71] N Lanska, O Soderberg, A Sozinov, Y Ge, K Ullakko, and VK Lindroos. Composition and temperature dependence of the crystal structure of Ni-Mn-Ga alloys. *Journal of Applied Physics*, 95(12):8074–8078, 2004.

- [72] AT Zayak, P Entel, J Enkovaara, A Ayuela, and Risto M Nieminen. First-principles investigation of phonon softenings and lattice instabilities in the shape-memory system Ni_2MnGa . *Physical Review B*, 68(13):132402, 2003.
- [73] Oleg Heczko and Ladislav Straka. Compositional dependence of structure, magnetization and magnetic anisotropy in Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloys. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 272:2045–2046, 2004.
- [74] A. Paoluzi L. Morellón P. A. Algarabel M. R. Ibarra L. Righi F. Albertini, L. Pareti. Composition and temperature dependence of the magnetocrystalline anisotropy in $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1+y}\text{Ga}_{1+z}$ ($x+y+z=0$) heusler alloys. *app. Phys. Lett.*, 81:4032, 2002.
- [75] O Heczko, L Straka, and K Ullakko. Relation between structure, magnetization process and magnetic shape memory effect of various martensites occurring in Ni-Mn-Ga alloys. In *Journal de Physique IV (Proceedings)*, volume 112, pages 959–962. EDP sciences, 2003.
- [76] AN Vasil'ev, AD Bozhko, VV Khovailo, IE Dikshtein, VG Shavrov, VD Buchelnikov, M Matsumoto, S Suzuki, T Takagi, and J Tani. Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$. *Physical Review B*, 59(2):1113, 1999.
- [77] SK Wu and ST Yang. Effect of composition on transformation temperatures of Ni-Mn-Ga shape memory alloys. *Materials Letters*, 57(26):4291–4296, 2003.
- [78] Chengbao Jiang, Gen Feng, Shengkai Gong, and Huibin Xu. Effect of ni excess on phase transformation temperatures of NiMnGa alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 342(1):231–235, 2003.
- [79] X Jin, M Marioni, D Bono, SM Allen, RC O'handley, and TY Hsu. Empirical mapping of Ni-Mn-Ga properties with composition and valence electron concentration. *Journal of applied physics*, 91(10):8222–8224, 2002.
- [80] VA Chernenko. Compositional instability of β -phase in Ni-Mn-Ga alloys. *Scripta Materialia*, 40(5):523–527, 1999.
- [81] M Pugacheva and A Jezierski. Dependence of the magnetic moment on the local atomic order in Rh_2MnX heusler alloys. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 151(1):202–206, 1995.
- [82] VV Khovailo, K Oikawa, T Abe, and T Takagi. Entropy change at the martensitic transformation in ferromagnetic shape memory alloys $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$. *Journal of Applied Physics*, 93(10):8483–8485, 2003.

- [83] Xavier Moya, Lluís Mañosa, Antoni Planes, Thorsten Krenke, Mehmet Acet, and Eberhard F Wassermann. Martensitic transition and magnetic properties in Ni-Mn-X alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 438:911–915, 2006.
- [84] J Soltys. Magnetic properties of the Heusler alloy Ni₂MnGa. *Acta Phys. Polon.*, (3):383–384, 1974.
- [85] J Soltys. Effect of heat treatment on the atomic arrangement and the magnetic properties in Ni₂MnGa. *Acta Phys. Pol.*, (4):521–523, 1975.
- [86] T. Stephens K. R. A. Ziebeck M. Kreissl, K. U. Newmann. The influence of atomic order on the magnetic and structural properties of the ferromagnetic shape memory compound ni₂mnga. *J. Phys: Condens. Matter.*, 15:3831, 2003.
- [87] Hideki Hosoda, Tsuyoshi Sugimoto, Kenji Ohkubo, Seiji Miura, Tetsuo Mohri, and Shuichi Miyazaki. Characterization of phase transformations, long range order and thermal properties of Ni₂MnGa alloys. *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*, 12(1, 2):9–17, 2000.
- [88] V. Recarte. *Estudio de los parámetros microestructurales que controlan la transformación martensítica en las aleaciones de Cu-Al-Ni con memoria de forma*. PhD thesis, Universidad del País Vasco, 1997.
- [89] *DSC Differential Scanning Calorimeter Q Series™ Getting Started Guide*.
- [90] F. J. Mildford J. R. Reitz and R. W. Crhisty. *Fundamentos de la teoría electromagnética*. New York: Addison-Wesley, 1996.
- [91] S. Chikazumi. *Physics of Magnetism*. Wiley Series on the Science and Technology of Materials, New York: John Wiley & Sons, Inc, 1964.
- [92] P. A. M. Dirac. The quantum theory of the electron. *Proceeding of the Royal Society of London*, page 610, 1928.
- [93] Paul AM Dirac. A theory of electrons and protons. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 126, pages 360–365. The Royal Society, 1930.
- [94] Carl D. Anderson. The positive electron. *Phys. Rev.*, 43:491–494, Mar 1933.
- [95] PAM Dirac. On the annihilation of electrons and protons. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 26, pages 361–375. Cambridge Univ Press, 1930.
- [96] M. J. Puska y R. M. Nieminen. Theory of positron in solids and on solid surface. *Rev. Mod. Phys*, 66:841, 1994.

- [97] Werner Brandt and Robert Paulin. Positron implantation-profile effects in solids. *Physical review B*, 15(5):2511, 1977.
- [98] J Dryzek and J Kansy. Comparison of three programs: Positronfit, resolution and It used for deconvolution of positron lifetime spectra. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 380(3):576–581, 1996.
- [99] Kurt Petersen. *Crystal defects studied by positrons*. Politeknisk Forlag, 1978.
- [100] H-E Schaefer. Investigation of thermal equilibrium vacancies in metals by positron annihilation. *physica status solidi (a)*, 102(1):47–65, 1987.
- [101] TEM Staab, R Krause-Rehberg, B Vetter, and B Kieback. The influence of microstructure on the sintering process in crystalline metal powders investigated by positron lifetime spectroscopy: I. electrolytic and spherical copper powders. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11(7):1757, 1999.
- [102] P. Hautojärvi. *Positron in solids, volume 12 of Topics in Current Physics*. Springer, 1979.
- [103] A Vehanen, P Hautojärvi, J Johansson, J Yli-Kaupilla, and P Moser. Vacancies and carbon impurities in α -iron: electron irradiation. *Physical review B*, 25(2):762, 1982.
- [104] V Sánchez-Alarcos, V Recarte, JI Pérez-Landazábal, C Gómez-Polo, and JA Rodríguez-Velamazán. Role of magnetism on the martensitic transformation in Ni-Mn-based magnetic shape memory alloys. *Acta Materialia*, 60(2):459–468, 2012.
- [105] V Sánchez-Alarcos, JI Pérez-Landazábal, V Recarte, JA Rodríguez-Velamazán, and VA Chernenko. Effect of atomic order on the martensitic and magnetic transformations in Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(16):166001, 2010.
- [106] C Seguí, VA Chernenko, J Pons, and E Cesari. Two-step martensitic transformation in Ni-Mn-Ga alloys. In *Journal de Physique IV (Proceedings)*, volume 112, pages 903–906. EDP sciences, 2003.
- [107] JM Campillo Robles, E Ogando, and F Plazaola. Positron lifetime calculation for the elements of the periodic table. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(17):176222, 2007.
- [108] Damask-Dienes. *Point Defects in Metals*. Gordon and Breach, 1971.
- [109] R. E. Reed-Hill. *Physical Metallurgy Principles*. Van Nostrand Reinhold, 1973.

- [110] B. S. Bokshtein. *Difusión en metales*. MIR Moscú, 1980.
- [111] J Pons, C Segui, VA Chernenko, E Cesari, P Ochin, and R Portier. Transformation and ageing behaviour of melt-spun Ni-Mn-Ga shape memory alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 273:315–319, 1999.
- [112] Jing Bai, Nan Xu, Jean-Marc Raulot, Claude Esling, Xiang Zhao, and Liang Zuo. First-principles investigation of magnetic property and defect formation energy in Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloy. *International Journal of Quantum Chemistry*, 113(6):847–851, 2013.
- [113] K. Badura-Gergen y H. E. Schaefer. Thermal formation of atomic vacancies in ni₃al. *PHYSICAL REVIEW B*, 56:3032, 1997.
- [114] C. P. Flynn. Atomic migration in monatomic crystals. *Phys. Rev.*, 171:682–698, Jul 1968.
- [115] H. Siethoff. Diffusion, debye temperature and elastic constants of cubic metals. *physica status solidi (b)*, 200(1):57–66, 1997.
- [116] Qing-Miao Hu, Chun-Mei Li, Rui Yang, Svetlana E Kulkova, Dmitry I Bazhanov, Börje Johansson, and Levente Vitos. Site occupancy, magnetic moments, and elastic constants of off-stoichiometric Ni₂MnGa from first-principles calculations. *Physical Review B*, 79(14):144112, 2009.
- [117] K Badura-Gergen and H-E Schaefer. Thermal formation of atomic vacancies in Ni₃Al. *Physical Review B*, 56(6):3032, 1997.

Lista de publicaciones

- D Merida, JA García, V Sánchez-Alarcos, JI Pérez-Landazábal, V Recarte, and F Plazaola. Characterisation and modelling of vacancy dynamics in Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 639:180186, 2015.
- D Merida, JA García, V Sánchez-Alarcos, JI Pérez-Landazábal, V Recarte, and F Plazaola. Vacancy dynamic in Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys. *Applied Physics Letters*, 104(23):231905, 2014.
- David Merida, Jose Angel Garcia, Fernando Plazaola, Vicente Sanchez-Alarcos, Jose Ignacio Pérez-Landazábal, and Vicente Recarte. Defects structure characterization of NiMnGa alloys by pals. In *Journal of Physics: Conference Series*, volume 443, page 012039. IOP Publishing, 2013.
- David Merida, Jose Angel Garcia, Estibaliz Apiñaniz, Fernando Plazaola, Vicente Sanchez-Alarcos, Jose Ignacio Pérez-Landazábal, and Vicente Recarte. Positron annihilation spectroscopy study of Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys. *Physics Procedia*, 35:5762, 2012.
- D Mérida, JA García, F Plazaola, V Sanchez-Alarcos, JI Pérez-Landazábal, and V Recarte. Study of co-containing Ni-Mn-Ga by positron annihilation. In *Journal of Physics: Conference Series*, volume 265, page 012015. IOP Publishing, 2011.
- David Merida, Jose Angel García, Estibalitz Apiñaniz, Fernando Plazaola, Vicente Sánchez-Alarcos, Jose Ignacio Pérez-Landazábal, and Vicente Recarte. Positron annihilation spectroscopy study of NiMnGa modulated and non-modulated martensitic phases. In *Materials Science Forum*, volume 635, pages 5561. Trans Tech Publ, 2010.

