

## **Treball final de grau**

**Estudi:** Grau en Enginyeria Mecànica

**Títol:** Anàlisi d'aliatges magnètics tipus Heusler i  $(\text{Mn,Fe})_2\text{P}$  i els seus compòsits

**Document:** Memòria i Annexos

**Alumne:** Jason Daza Collier

**Tutor:** Joan Josep Suñol i Maria Lluïsa Escoda

**Departament:** Departament de Física

**Àrea:** Física Aplicada

**Convocatòria (mes/any):** Juny 2020

**ÍNDEX****MEMÒRIA**

1. INTRODUCCIÓ .....	5
1.1. Antecedents .....	5
1.2. Objecte del projecte .....	5
1.3. Abast .....	6
2. INTRODUCCIÓ TEÒRICA .....	6
2.1. Memòria de forma magnètica .....	6
2.2. Efecte magnetocalòric .....	7
2.3. Estructures cristal·logràfiques .....	9
2.4. Aliatges del tipus Heusler .....	13
2.5. Aliatges del tipus $(\text{Mn,Fe})_2\text{P}$ .....	14
3. DESCRIPCIÓ DE LES MOSTRES .....	15
3.1. Aliatges magnètics utilitzats .....	15
3.2. Compòsits .....	16
4. ALIATGES EN FORMA DE CINTA .....	18
4.1. Anàlisi calorimètrica dels aliatges en forma de cinta .....	18
4.2. Anàlisi estructural (DRX) dels aliatges .....	22
4.3. Caracterització termomagnètica .....	27
4.4. Cicles d'histeresi magnètica .....	31
5. ALIATGES EN FORMA DE MICROFIL .....	35
5.1. Anàlisi estructural (DRX) dels aliatges .....	36
5.2. Anàlisi morfològica (SEM) del compòsit .....	37
5.3. Comportament magnètic de l'aliatge .....	39
5.4. Caracterització dinamomecànica (DTMA) del compòsit .....	44

6. ALIATGES DEL TIPUS (Mn,Fe) <sub>2</sub> P .....	48
6.1. Caracterització dinamomecànica (DTMA) del compost .....	48
6.2. Anàlisi morfològica (SEM) del compost.....	51
7. RESUM DEL PRESSUPOST .....	53
8. CONCLUSIONS.....	53
8.1. Aliatges en forma de cinta .....	53
8.2. Aliatges en forma de microfil i els seus composts .....	56
8.2.1. Anàlisi de l'aliatge ferromagnètic.....	56
8.2.2. Anàlisi del compost.....	56
8.3. Aliatges del tipus (Mn,Fe) <sub>2</sub> P .....	57
9. RELACIÓ DE DOCUMENTS .....	59
10. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES .....	59
<b>ANNEX A: ANÀLISI TERMOMECÀNIC PER DTMA</b>	
A.1. ANÀLISI TERMOMECÀNIC DINÀMIC .....	62
A.2. MÒDUL DINÀMIC .....	62
A.3. MÒDULS ELÀSTIC (E') I VISCÓS (E'').....	63
A.4. TANGENT DE $\delta$ .....	64
A.5. INTERPRETACIÓ DE RESULTATS .....	64
A.6. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES.....	66
<b>ANNEX B: CALORIMETRIA DIFERENCIAL D'ESCOMBRATGE</b>	
B.1. CALORIMETRIA DIFERENCIAL D'ESCOMBRATGE.....	68
B.2. INTERPRETACIÓ DE RESULTATS .....	68
B.3. EXEMPLE DE CÀLCUL .....	70
B.4. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES.....	71
<b>ANNEX C: DIFRACCIÓ DE RAIGS X</b>	
C.1. DIFRACCIÓ DE RAIGS X .....	73
C.2. FUNCIONAMENT .....	74

C.3. INTERPRETACIÓ DE RESULTATS.....	75
C.4. MÈTODE DE RIETVELD.....	76
<b>ANNEX D: MICROSCOPIA ELECTRÒNICA DE RASTREIG</b>	
D.1. MICROSCOPIA ELECTRÒNICA DE RASTREIG .....	78
D.2. ORÍGENS .....	78
D.3. FUNCIONAMENT I FORMACIÓ D'IMATGE .....	78
<b>ANNEX E: REFINAMENT PER MAUD</b>	
E.1. OBTENCIÓ DE RESULTATS.....	80
E.2. VALIDACIÓ DE RESULTATS .....	82
E.3. PARÀMETRES DE REFINAMENT I RESULTATS.....	83
E.3.1. Aliatge de $Ni_{50}Mn_{36,5}Sn_{13}Fe_{0,5}$ .....	83
E.3.2. Aliatge de $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{13}Fe_1$ .....	84
E.3.3. Aliatge de $Ni_{50}Mn_{35,5}Sn_{13}Fe_{1,5}$ .....	85
E.3.4. Aliatge de $Ni_2Mn_{1,75}In$ .....	86
E.3.5. Aliatge de $Ni_2MnGa$ .....	87
E.4. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES.....	88

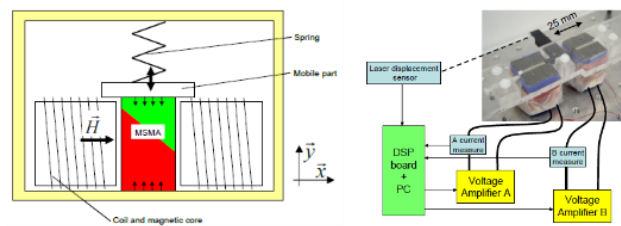
**MEMÒRIA**

---

## 1. INTRODUCCIÓ

### 1.1. Antecedents

Entre les investigacions del Grup de Recerca en Materials i Termodinàmica de la Universitat de Girona es troba l'anàlisi i caracterització de diversos aliatges metàl·lics magnètics amb efecte magnetocalòric i/o de memòria de forma (MSMA). L'estudi d'aquests aliatges ha centrat les línies de recerca d'un ampli grup d'investigadors d'arreu del món per el seu ús i aplicació en varis camps de l'enginyeria contemporània. Un dels camps és el de la mecatrònica, concretament en el disseny d'actuadors lineals. J. Abadie et al. han aconseguit fabricar un d'aquesta actuadors. La [Figura 1](#) representa l'esquema de l'actuador i l'actuador fabricat<sup>[1]</sup>.



*Figura 1: J. Abadie et al. Principi bàsic de l'actuador (esquerra) i Actuador amb diagrama de subministrament (dreta). ResearchGate, mar. 2008, p.3.*

La peculiaritat d'aquests tipus d'aliatges és la transformació i canvi de propietats que pateixen a temperatures properes a la temperatura ambient la qual els distingeix de la resta d'aliatges metàl·lics que pateixen aquest tipus de transformacions a temperatures molt més altes. Per aquest motiu, cal fer una anàlisi de les seves propietats tèrmiques, mecàniques i magnètiques, tant d'aliatges massius (en forma de cinta o de microfil) com de composts reforçats amb aquests aliatges.

### 1.2. Objecte del projecte

L'objecte del projecte és caracteritzar una sèrie d'aliatges magnètics (d'estructura Heusler i  $(\text{Mn,Fe})_2\text{P}$ ) amb efecte magnetocalòric i d'alguns composts formats per aquests aliatges reforçats per una matriu polimèrica. S'analitzen una a sèrie de mostres en forma de cinta, microfil i de pols i, per alguns d'aquests aliatges el seus composts, amb l'objectiu de determinar la caracterització calorimètrica, estructural i magnètica dels aliatges. L'objectiu pels composts és determinar la seva caracterització morfològica i termodinàmica. Per assolir aquests objectius s'empren diferents tècniques. Per la caracterització calorimètrica s'utilitza la calorimetria diferencial d'escombratge (DSC), per l'estructural la difracció de raigs X XRD i, per la magnètica, la magnetometria de mostra vibrant (VSM) i, també, una raó geomètrica pels aliatges en forma de microfil. Per la caracterització morfològica dels composts s'utilitza la microscòpia electrònica de rastreig (SEM) i, per la termomecànica, s'obté a partir de l'anàlisi termomecànic dinàmic (DTMA).

### 1.3. Abast

L'abast d'aquest projecte inclou la caracterització dels aliatges i la producció i corresponent anàlisi dels compòsits emprant les diferents tècniques descrites anteriorment. La finalitat de les caracteritzacions és obtenir una sèrie de resultats que permetin indicar les seves possibles aplicacions i, per tant, la viabilitat i l'ús d'aquests aliatges i els seus compòsits en varis camps de l'enginyeria.

## 2. INTRODUCCIÓ TEÒRICA

Un material difereix d'un altre principalment per la seva composició química i estructura i, en conseqüència, per les seves propietats magnètiques, mecàniques i tèrmiques. Aquestes propietats característiques de cada material són essencials per la correcta elecció d'un material per ser emprat en aplicacions concretes tant en l'àmbit industrial com en altres àmbits.

Els aliatges emprats en aquest projecte són aliatges ferromagnètics. Aquests aliatges ferromagnètics tenen una sèrie de propietats i característiques que els diferencien de la resta de materials. D'aquestes propietats, cal destacar-ne, dues: la memòria de forma magnètica i l'efecte magnetocalòric. Aquestes dues propietats són les més importants atès que són les que defineixen l'ús i aplicació d'aquests tipus d'aliatges. Per aquest motiu, a continuació, es descriuen en detall aquestes dues propietats.

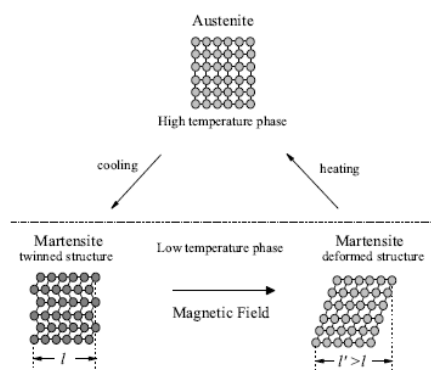
### 2.1. Memòria de forma magnètica

Per entendre l'efecte de memòria de forma magnètica, cal entendre primerament l'efecte de memòria de forma. El concepte de memòria de forma sorgeix de la capacitat que té un material a recordar, o recuperar, la seva forma original al ser escalfat després d'haver estat deformat. Un cas particular és el dels aliatges metàl·lics amb memòria de forma. La memòria de forma, en aquest cas, es dona quan el material és deformat en fase martensítica i al ser escalfat per sobre de la temperatura de transformació austenítica, aquest material recupera la seva forma original.

Normalment, la transformació austenita-martensita s'associa a una combinació d'estímul mecànics i tèrmics. Un exemple de transformació estructural sota estímuls tèrmics és el tremp dels acers. L'acer s'escalfa fins a una temperatura d'aproximadament 50°C per sobre de la temperatura de transformació austenítica per garantir que tot l'aliatge es troba en fase d'austenita, fase estable de l'acer a temperatures elevades. Un cop l'aliatge s'ha transformat completament en austenita, l'acer es refreda ràpidament afavorint un canvi estructural i obtenint una nova fase amb propietats diferents a la inicial: la fase martensita. La martensita és una fase metaestable de l'acer a temperatura ambient.

La transformació d'austenita a martensita és una transformació de primer ordre sense difusió. Cal remarcar que en el cas dels acers descrita anteriorment, aquesta transformació és per difusió. Una transformació de primer ordre és una transformació relacionada amb una calor latent. Durant la transformació s'absorbeix o s'allibera energia tèrmica depenent si el material pateix una transformació d'austenita a martensita o de martensita a austenita. Tècniques com la calorimetria diferencial d'escombratge detecten, entre d'altres paràmetres, aquesta variació d'energia tèrmica. Idealment, en un procés de transformació estructural la temperatura és constant. No obstant, normalment la transformació estructural no es dona en una temperatura concreta sinó en un rang de temperatures. Per aquest motiu se solen definir les temperatures d'inici i acabament de la transformació estructural.

A diferència de l'exemple anterior de l'acer on la transformació austenítica és provocada per un tractament tèrmic, els aliatges amb memòria de forma magnètica poden respondre a un canvi estructural originat per un estímul magnètic. Aquesta resposta a l'estímul magnètic causa la reorientació dels moments magnètics de l'aliatge. Aquesta reorientació és capaç de generar un esforç mecànic que, en certes condicions concretes, pot originar grans deformacions i, en conseqüència, pot provocar la transformació austenita-martensita de l'aliatge. La [Figura 2](#)<sup>[2]</sup> és un esquema que representa l'efecte de memòria de forma magnètica.



*Figura 2:* Aksoy, Seda. Esquema representatiu de l'efecte de memòria de forma magnètica. ResearchGate, abril 2010, p.8.

## 2.2. Efecte magnetocalòric

L'efecte magnetocalòric és, en essència, un fenomen magneto-termodinàmic. Aquest fenomen és caracteritzat per la variació de la temperatura o de l'entropia sotmesa a un camp magnètic extern variable. Aquestes variacions de camp magnètic es realitzen de forma adiabàtica. Un procés adiabàtic és aquell procés on el sistema, en aquest cas el sòlid magnètic, no intercanvia calor amb el seu entorn sota els efectes del camp magnètic extern variable.

El camp magnètic extern aplicat, en situació adiabàtica, origina un increment de la temperatura del sòlid magnètic per compensar la disminució de l'entropia a causa de la reorientació dels moments magnètics del material. Aquesta reorientació és manté sempre que el camp



magnètic aplicat sigui d'intensitat suficient. A mesura que la intensitat de camp disminueix, els moments magnètics es desorienten a causa de l'energia tèrmica present en el material. Aquesta energia tèrmica és la que causa l'agitació de les partícules del material. Si el procés és adiabàtic, l'energia tèrmica present en el material és absorbida pels moments magnètics. Aquesta absorció d'energia permet als moments magnètics reorientar-se quan la intensitat del camp magnètic aplicat ho permet.

L'efecte magnetocalòric es pot quantificar seguint l'expressió de l'equació *Eq. 1*.

$$\Delta T_{ad} = - \int_{H_0}^{H_1} \left( \frac{T}{C(T, H)} \right)_H \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (Eq. 1)$$

On  $\Delta T_{ad}$  és la variació de temperatura adiabàtica del sistema magnètic al voltant d'una temperatura  $T$ ,  $H$  és el camp magnètic extern aplicat,  $C$  és la capacitat calorífica del material ferromagnètic (que actua absorbint i cedint calor al sistema) i  $M$  és la magnetització del refrigerant.

De l'equació *Eq. 1* s'extreuen algunes conclusions. S'observa que l'efecte magnetocalòric es veu afavorit per variacions elevades de camp magnètic. També es pot observar que materials magnètics amb una capacitat calorífica baixa afavoreixen a l'efecte magnetocalòric.

Segons M. Balli et al. existeix una relació entre la variació d'entropia magnètica del material magnètic,  $\Delta S_M$ , i la variació de temperatura adiabàtica<sup>[3]</sup>. R. Caballero-Flores et al. determinen que la quantificació d'aquest paràmetre per aplicacions on es requereixi l'efecte magnetocalòric s'ha de fer a partir de l'equació *Eq. 2*<sup>[4]</sup>, determinada per les relacions de Maxwell de la termodinàmica. Això es justifica pel fet de què, en l'efecte magnetocalòric, la variació de la magnetització d'un material és degut a la reorientació dels moments magnètics quan el material es troba sotmès a un camp magnètic  $H$ .

L'equació *Eq. 2* segueix la següent expressió.

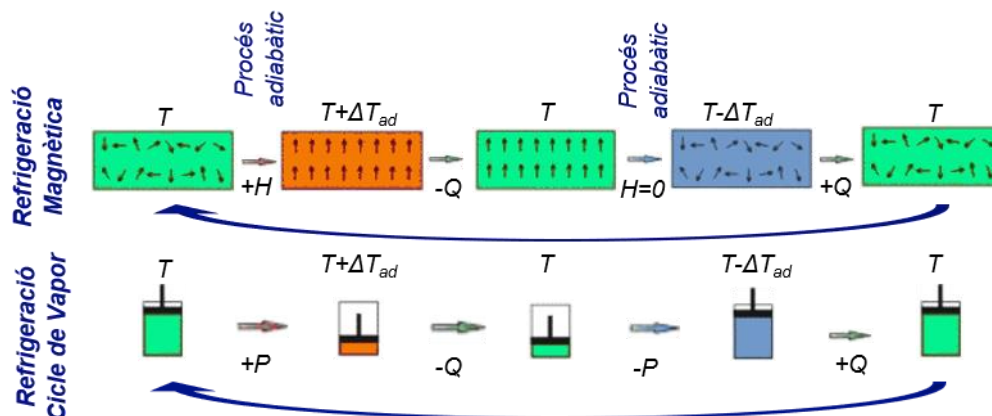
$$\Delta S_M(T) = \int_0^H \mu_0 \left. \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right|_H dH \quad (Eq. 2)$$

Analitzant les equacions *Eq. 1* i *Eq. 2* es pot concloure que existeix una relació entre les dues. L'equació *Eq. 2* implica que la variació d'entropia magnètica és capaç de determinar la possible magnitud de la variació de temperatura adiabàtica quan s'aplica un camp magnètic variable a un cicle termodinàmic.

Com s'ha descrit anteriorment, un camp magnètic extern, en situació adiabàtica, origina una disminució de l'entropia a causa de la reorientació dels moments magnètics del material. Aquesta variació en l'entropia origina una variació en la temperatura adiabàtica d'acord amb les equacions *Eq. 1* i *Eq. 2* i, en conseqüència, varia la temperatura del material ferromagnètic. Si es donen les condicions adequades, la variació d'entropia originada per l'aplicació d'un camp magnètic extern pot escalfar o refredar el material fins a la seva temperatura de Curie.

La temperatura de Curie d'un material és aquella temperatura a on un material perd les seves propietats ferromagnètiques degut a una transformació magnètica. Aquesta transformació magnètica converteix un material ferromagnètic en un material paramagnètic. Per tant, un camp magnètic extern d'intensitat suficient és capaç de forçar aquesta transformació magnètica en un material. Cal remarcar que els camps magnètics aplicats són d'intensitat limitada i, per tant, les variacions en l'entropia i, en conseqüència, les variacions en la temperatura són també limitades. És per aquest motiu que s'acostuma a treballar en un rang de temperatures proper a la temperatura de Curie. Per això, interessa que els aliatges que s'utilitzin en aplicacions magnetocalòriques tinguin la seva temperatura de Curie a prop de la temperatura ambient.

La relació de l'efecte magnetocalòric amb un cicle termodinàmic és la similitud que té aquest cicle amb el cicle de Carnot. L'única diferència entre el cicle de Carnot i un cicle de refrigeració magnètica és que el cicle de Carnot es fonamenta en els efectes de la variació de la pressió del fluid refrigerant mentre que el cicle magnètic es basa en els efectes originats per la variació de la intensitat de camp magnètic extern al sistema. La [Figura 3](#) és una comparativa entre el cicle de refrigeració magnètica i el cicle de refrigeració per cicle de vapor (Carnot).



[Figura 3](#): Comparativa entre els cicles de refrigeració magnètica i per cicle de vapor.

### 2.3. Estructures cristal·logràfiques

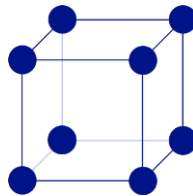
Tant pels aliatges amb memòria de forma, magnètica com no magnètica, com per l'estudi del comportament magnetocalòric dels aliatges són fonamentals les transformacions estructurals dels aliatges. Les transformacions estructurals en aquest treball són de primer ordre i no són originades per difusió. Al ser transformacions de primer ordre, existeix un interval finit de temperatures en el qual coexisteixen dues fases i també presenten histèresis de temperatura associada a la transformació estructural. El fet de què la difusió no intervingui en el procés de transformació estructural és un factor important atès que no origina canvis composicionals localitzats en la transformació

En un material cristal·lí, els àtoms que el formen s'ordenen d'una forma concreta. L'estat cristal·lí implica l'estat de major ordre dels àtoms constituents del material. Depenent de com s'ordenin s'obté una estructura cristal·logràfica o una altra. Per tant, l'estructura cristal·logràfica es pot definir com la descripció d'una ordenació atòmica concreta.

Aquesta ordenació es caracteritza principalment per la repetició de patrons simètrics al llarg de cadascun dels tres eixos d'orientació a l'espai. El patró repetitiu de cada eix pot ser diferent. El conjunt més petit de partícules que formen un patró s'anomena unitat de cel·la. La geometria bàsica d'una unitat de cel·la es representa amb un paral·lelepípede. Aquest paral·lelepípede està determinat per els paràmetres de cel·la. El paràmetres de cel·la són la sèrie de longituds i angles necessaris per definir el paral·lelepípede descrit anteriorment. Consisteixen en tres paràmetres longitudinals ( $a$ ,  $b$  i  $c$ ), que defineixen les longituds dels eixos de la cel·la, i tres paràmetres angulars ( $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$ ), que defineixen els angles entre els eixos de la cel·la.

En l'anàlisi estructural dels materials, uns dels resultats que es volen obtenir són els paràmetres de cel·la del material que s'analitza. Els paràmetres de cel·la no només varien depenent de l'estructura cristal·logràfica sinó també dels àtoms que la formen. Per una mateixa estructura, els paràmetres de cel·la longitudinals ( $a$ ,  $b$  i  $c$ ) són més grans per àtoms de mida elevada que no pas de mida més petita.

No sempre es quantifiquen els sis paràmetres de cel·la en un anàlisi cristal·logràfic. En les estructures regulars i simples normalment només es necessita conèixer un paràmetre de cel·la o malla. Per exemple, l'estructura cúbica només necessita un paràmetre de cel·la,  $a$ , atès que els angles entre eixos són perpendiculars i les tres longituds són iguals, tal i com s'observa en la [Figura 3](#).



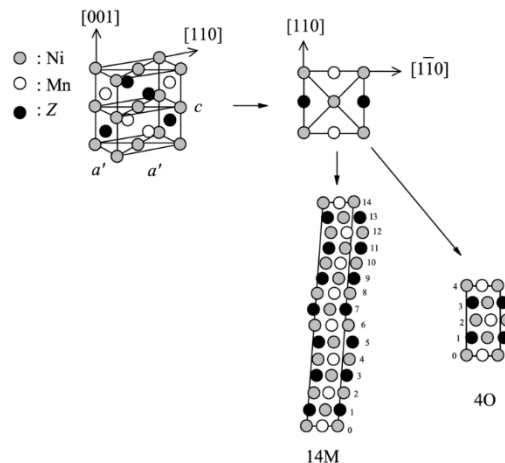
*Figura 3: Estructura cúbica simple.*

Hi ha diferents estructures depenen del tipus de material. Per exemple, pels aliatges metàl·lics es coneixen 14 estructures cristal·lines. En el present treball es descriuen les estructures cristal·logràfiques obtingudes en els aliatges analitzats. No obstant, s'ha de tenir present que aliatges amb composicions diferents als analitzats es poden trobar en altres estructures cristal·logràfiques atès que l'estructura és sensible a la composició, procés d'obtenció i als tractaments tèrmics dels aliatges. També, una composició determinada pot presentar polimorfisme i trobar-se en estructures diferents en funció de la temperatura com és el cas del present treball. En els aliatges amb memòria de forma tipus Heusler, la fase estable a alta temperatura és l'austenita que es pot trobar en diferents estructures cúbiques segons el seu grau d'ordenació, essent l'estructura cúbica del tipus  $L2_1$ , la que presenta el major grau

d'ordenació. Per aquests mateixos aliatges, la fase estable a temperatures inferiors a la transformació austenita martensita és la martensita. Aquesta fase es pot trobar en diferents estructures depenen de la composició de l'aliatge: tetragonal  $L1_0$ , ortoròmbica o monoclínic i en diferents graus de modulació.

En aquest treball, s'analitzen dues martensites ortoròmbiques amb diferent grau de modulació, 4O i 14M, i l'austenita  $L2_1$ .

Les estructures 4O i 14M ortoròmbica presenten una característica que els diferencia força d'altres estructures com la  $L2_1$ . Són estructures modulades. A diferència de les altres estructures simples o no modulades, els àtoms no estan alineats en línia recte com l'estructura cúbica de la [Figura 3](#). En aquest cas els àtoms estan alineats de tal manera que dibuixen una forma d'ona. Això es pot veure a la [Figura 4](#)<sup>[2]</sup>.



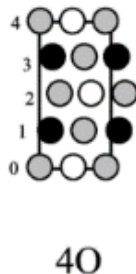
[Figura 4](#): Aksoy, Seda. Estructures 14M i 4O. ResearchGate, abril 2010, p.12.

La [Figura 4](#) és una ajuda visual per entendre la modulació. Les estructures no modulades, com la  $L2_1$  i la cúbica simple, tots els àtoms estan alineats de tal manera que els àtoms de l'estructura es poden unir només amb línies rectes, tal i com es pot veure a la [Figura 3](#). Per les estructures modulades, això no es compleix. A la [Figura 4](#), per sota els àtoms de les estructures 14M i 4O, es poden observar les línies rectes corresponents a una alineació d'àtoms en una estructura no modulada. Tal i com es pot observar, la majoria dels àtoms es troben en posicions diferents a les marcades per les línies. No obstant, es visualitza com els àtoms segueixen una alineació que no és recta. Com s'ha descrit anteriorment, aquesta alineació dibuixa una forma d'ona. Aquesta forma d'ona és el que rep el nom de modulació.

Tal i com s'ha descrit anteriorment, l'estructura 14M és una estructura modulada. La característica principal d'aquesta estructura és la seva longitud de modulació. La longitud de modulació de l'estructura 14M correspon a 14 posicions atòmiques, com s'indica a la [Figura 4](#). El detall més important d'aquesta estructura per entendre el perquè de les 14 posicions atòmiques també s'observa a la [Figura 4](#). Si analitzem amb detall la figura s'aprecia com a la

posició 7, els àtoms estan alineats amb els de la posició 0 d'acord amb la línia de les estructures no modulades. Però, analitzant l'estructura, encara amb més detall, s'observa que els àtoms que es troben en la posició 7 pertanyen a elements diferents dels àtoms de la posició 0. Per aquest motiu, no es considera que el patró que es repeteix d'aquesta estructura acaba a la posició 7. Ara bé, a la posició 14, els àtoms d'aquesta posició tornen a estar alineats amb els de la 0. La diferència però és que els àtoms en la posició 14 són del mateix element que els de la 0. Per això, es considera que el patró repetitiu arriba a la posició 14.

La 4O també és una estructura modulada però amb un patró de repetició més petit que la 14M. La seva longitud de modulació correspon a 4 posicions atòmiques. En aquest cas són els àtoms de la posició 4 que estan alineats, d'acord amb la línia de les estructures no modulades de la [Figura 5](#), amb els de la posició 0. També, els àtoms d'aquesta posició 4 són del mateix element que els àtoms de la posició 0. És per aquest motiu que el patró repetitiu és de la posició 0 a la posició 4.



*Figura 5: Estructura 4O ortoròmbica.  
Ampliació de la [Figura 4](#).*

La 4O no és del tot igual que les estructures modulades com la 14M. Primerament, la longitud de la modulació, com s'ha descrit anteriorment, correspon a quatre posicions atòmiques. Seguidament, l'estructura 4O és mitja modulació a diferència de la 14M que és una modulació completa, observació de la [Figura 4](#). Finalment, la diferència més significativa entre la 4O i la resta d'estructures modulades està relacionada amb un paràmetre de cel·la angular. L'estructura 4O té els tres paràmetres angulars  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  iguals ( $90^\circ$ ). Això es pot veure a la [Figura 5](#) que és una ampliació de la [Figura 4](#). En canvi, la resta d'estructures modulades, la 14M ortoròmbica en el cas d'aquest projecte, poden tenir un paràmetre de cel·la angular diferent a  $90^\circ$  el qual implica que l'estructura no sigui vertical i tendeixi a inclinar-se respecte un dels tres eixos de l'espai.

L'estructura  $L2_1$  també és coneguda com l'estructura Heusler. Es caracteritza principalment per ser un conjunt de quatre estructures cúbiques centrades a les cares. Això es pot veure a la [Figura 6a](#).

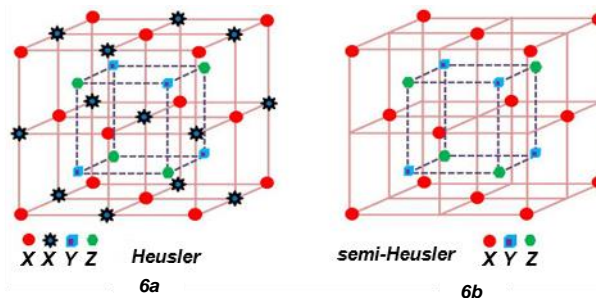
## 2.4. Aliatges del tipus Heusler

El nom d'aliatge Heusler ve donat per l'enginyer i químic alemany Friedrich Heusler (1866-1947) després d'estudiar un aliatge format per coure, Cu, manganès, Mn, i estany, Sn, en una proporció atòmica de 2:1:1, formant l'aliatge  $\text{Cu}_2\text{MnSn}$ . Heusler va estudiar principalment les propietats magnètiques de dit aliatge i, també, va estudiar-ne les corresponents propietats mecàniques i tèrmiques.

Com s'ha descrit anteriorment, un aliatge Heusler presenta una estructura  $L2_1$ , cúbica centrada a les cares ([Figura 6a](#)). No obstant, també es poden trobar exemples d'aliatges Heusler amb una estructura cúbica centrada al cos (per exemple,  $\text{Fe}_{52}\text{Mn}_{18}\text{Ga}_{30}$ )<sup>[5]</sup>. Per definició, aquests tipus d'aliatges estan formats per tres elements amb una relació  $X_2YZ$ , on X, Y i Z són els tres elements que formen l'aliatge. Per cada dos àtoms de l'element X hi ha un de Y i un de Z. També existeixen els anomenats aliatges semi-Heusler on la relació d'elements passa a ser XYZ ([Figura 6b](#)). En aquest projecte no hi ha cap aliatge que sigui del tipus semi-Heusler.

La [Figura 6](#) representa les estructures Heusler i semi-Heusler. Com s'ha descrit anteriorment, la relació dels elements que formen l'aliatge Heusler és de 2:1:1. Els àtoms de l'element X a l'hora es divideixen en dos. Aquesta divisió està relacionada amb les posicions dels àtoms de X i amb la proporció de cada element. Si es divideixen els àtoms de X en dos grups, la relació entre els elements seria de 1:1:1:1. En els vèrtex de l'estructura i en els centres de les cares de l'estructura es col·loca una part dels àtoms de X (cercles vermells). En el centre del cub i en els espais lliures a les superfícies de l'estructura es col·loca l'altre part dels àtoms de X. Aquestes dues parts d'àtoms de X es col·loquen en posicions alternes. Per entendre les posicions dels àtoms de Y i Z cal dividir l'estructura en vuit cubs petits (quatre a la part superior i quatre a l'inferior). Els centres d'aquest vuit cubs són on es col·loquen els àtoms dels elements Y i Z. Els àtoms dels elements Y i Z també es col·loquen en posicions alternes.

Per la seva banda, l'aliatge semi-Heusler és similar a l'Heusler. L'única diferència entre aquestes dues estructures és la proporció d'àtoms de X. La divisió dels àtoms de X descrits en el paràgraf anterior simplifiquen la definició d'aliatge semi-Heusler. L'estructura semi-Heusler és una estructura Heusler amb només un dels dos grups d'àtoms de X descrits anteriorment. En aquest cas, els àtoms de X ocupen les posicions dels vèrtex de l'estructura i els centres de les superfícies (cercles vermells).

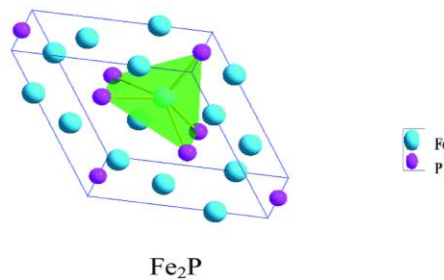


[Figura 6](#): 6a, estructura d'un aliatge Heusler i, 6b, estructura d'un aliatge semi-Heusler.

La raó, o relació, de presència d'àtoms d'un aliatge Heusler de 2:1:1 correspon a la composició estequiomètrica. També cal afegir que l'estructura Heusler típica de  $X_2YZ$ , l'estequiomètrica, no sempre es compleix. En les mostres amb estructura Heusler d'aquest projecte, aquesta raó no es compleix excepte pel cas de l'aliatge de  $Ni_2MnGa$ . Les relacions reals entre els elements que formen els aliatges analitzats són propers als valors estequiomètrics de 2:1:1. Per això, a aquests aliatges se'ls refereix com a aliatges no estequiomètrics.

## 2.5. Aliatges del tipus $(Mn,Fe)_2P$

Aquest tipus d'aliatges presenten certes diferències amb els aliatges del tipus Heusler. L'estructura habitual d'aquest tipus d'aliatge és una estructura hexagonal compacta, com la que es mostra a la [Figura 7](#)<sup>[6]</sup>.



*Figura 7: Estructura hexagonal compacte característica dels aliatges del tipus  $(Mn,Fe)_2P$ .*

D'aquest tipus d'aliatges cal destacar que són aliatges amb memòria de forma magnètica i amb efecte magnetocalòric. No obstant, aquests aliatges, com els aliatges Heusler, tenen una transformació magnètica però, a diferència dels Heusler, no tenen una transformació estructural.

La transformació magnètica implica una variació en les propietats magnètiques d'un material ferromagnètic. A temperatures baixes, els moments magnètics del material ferromagnètic s'orienten en una direcció concreta. A mesura que s'augmenta la temperatura, augmenta també l'agitació tèrmica i les forces que genera aquesta agitació. Quant la temperatura és suficientment elevada, les forces generades per l'agitació tèrmica són suficient com per desorientar els moments magnètics. A partir d'aquest instant, el comportament del material deixa de ser ferromagnètic i passa a ser paramagnètic. La temperatura a la qual el comportament del material es transforma a paramagnètic s'anomena temperatura de Curie.

Aquest tipus d'aliatges són clars candidats per aplicacions magnetocalòriques degut a la seva magnetització de saturació relativament alta i transformació magnètica de primer ordre. A més a més, aquests aliatges presenten valors de coercitivitat ( $H_c$ ) baixos, variacions elevades de temperatura adiabàtica i variacions altes d'entropia magnètica<sup>[7]</sup>. Totes aquestes propietats indiquen que el comportament magnètic d'aquest tipus d'aliatge és un comportament tou. Un comportament tou és el comportament desitjat per aplicacions magnetocalòriques.

Estudis per A. Brahim i et al.<sup>[7]</sup> i S. Alleg et al.<sup>[8]</sup> demostren que el comportament magnètic i tèrmic d'aquest tipus d'aliatges es veuen afectats per la seva composició química. Petites variacions en la composició química d'aliatges similars causen variacions notables en el comportament termomagnètic<sup>[7,8]</sup>.

### 3. DESCRIPCIÓ DE LES MOSTRES

#### 3.1. Aliatges magnètics utilitzats

Els aliatges metàl·lics emprats en l'estudi realitzat en aquest projecte es troben originalment en forma de cinta, de microfil o de pols. Cal remarcar, que les mostres en forma de cinta (o d'encenalls de cinta) es molturen fins a obtenir una mostra polvoritzada per a l'obtenció del compost. Els aliatges en forma de cinta i microfil són aliatges ferromagnètics de la família Heusler, mentre que l'aliatge en forma de pols és del tipus  $(\text{Mn,Fe})_2\text{P}$  amb d'altres elements minoritaris.

Les mostres en forma de cinta són aliatges formats per Ni, Mn, Sn i Fe. El contingut en Ni i Sn és el mateix per els tres aliatges emprats en aquest estudi mentre que la quantitat de Mn i Fe varia en cada una de les mostres (al augmentar el Fe disminueix el Mn). Les fórmules químiques d'aquest aliatges són  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{0,5}$ ,  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_1$  i  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{1,5}$ .

Els aliatges en forma de microfil corresponen als aliatges  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}$  i  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ . Aquests microfils estan formats per un nucli de l'aliatge ferromagnètic i envoltat per una capa de quars. A la [Taula 1](#) es descriuen els diàmetres dels nuclis metàl·lics i del conjunt del microfil proporcionats pel fabricant. El fabricant dels microfils és el *Grupo de Magnetismo y Materiales Magnéticos* (GMMMT) de la *Universidad del País Vasco*.

	$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}$	$\text{Ni}_2\text{MnGa}$
<b>Diàmetre fil</b>	22,4 $\mu\text{m}$	23,2 $\mu\text{m}$
<b>Diàmetre nucli</b>	10,8 $\mu\text{m}$	7,5 $\mu\text{m}$

*Taula 1: Diàmetres del nucli i fil de cada un dels aliatges en forma de microfil.*

La darrera mostra, l'aliatge de  $(\text{Mn}_{1,25}\text{Co}_{0,05}\text{Fe}_{0,70})-(\text{P}_{0,45}\text{Si}_{0,49}\text{B}_{0,06})$  o Pastille A2, és la mostra en pols. Originalment, aquesta mostra es trobava en forma de pastilla abans de ser molturada i obtenir la corresponent pols. Aquest aliatge ha estat tractat tèrmicament (per a obtenir una composició homogènia i afavorir l'estabilització de la l'estructura cristal·logràfica hexagonal compacte) abans de ser utilitzada per fer el compost. Cal a dir que el tractament tèrmic no s'ha realitzat per aquest projecte sinó que la mostra original ja havia estat tractada tèrmicament abans d'iniciar-se aquest estudi.



La [Taula 2](#) recull els aliatges emprats en aquest projecte indicant la seva morfologia i tipus d'aliatge.

Aliatge	Morfologia	Tipus
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{0,5}$	cinta	Heusler
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_1$	cinta	Heusler
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{1,5}$	cinta	Heusler
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}$	microfil	Heusler
$\text{Ni}_2\text{MnGa}$	microfil	Heusler
$(\text{Mn}_{1,25}\text{Co}_{0,05}\text{Fe}_{0,70})-(\text{P}_{0,45}\text{Si}_{0,49}\text{B}_{0,06})$	pols	$(\text{Mn,Fe})_2\text{P}$

[Taula 2](#): Aliatges emprats en l'estudi d'aquest projecte

Com es descriu en l'apartat anterior, **2.4. Aliatges del tipus Heusler**, totes els aliatges analitzats en quest projecte són del tipus Heusler, amb l'excepció de la Pastille A2 que és un aliatge del tipus  $(\text{Mn,Fe})_2\text{P}$ .

### 3.2. Compostos

Els composts produïts estan formats per una matriu polimèrica de reïna d'epòxid del tipus RSF 816. Les dades més significatives d'aquesta reïna s'exposen a la [Taula 3](#).

	Ràtio barreja	Viscositat a 25°C	Pes específic	Resistència a tracció	Elongació a la ruptura	Temperatura vitrificació ( $T_g$ )
<b>RSF 816</b>	10:4 (pes)	35 mPa·s	1,16 g/cm <sup>3</sup>	60 MPa	5%	60°C

[Taula 3](#): Principals propietats de la reïna d'epòxid RSF 816.

De la taula anterior, cal destacar la temperatura de vitrificació,  $T_g$ . Aquest paràmetre indica la temperatura màxima que es pot assolir durant qualsevol dels assajos experimentals que requereixin un augment de temperatura. En el cas de superar aquesta temperatura, la reïna patiria una transformació vítria la qual afectaria als resultat experimentals donant lectures errònies del comportament del compost analitzat.

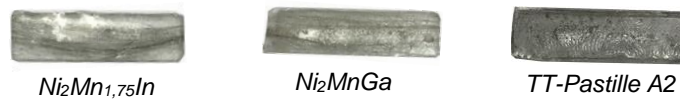
Per aconseguir endurir la reïna, cal barrejar-la amb un catalitzador específic per aquest tipus de reïna. La quantitat de catalitzador necessari ve determinat per la ràtio de la barreja 10:4. Per cada 10g de reïna s'ha d'afegir 4g de catalitzador. Un cop barrejada la mescla es necessari deixar-la curar durant 16 hores a temperatura ambient.

Pel que fa al reforç del compòsit, aquest és diferent a cada mostra. S'han emprat els dos microfils i l'aliatge de  $(\text{Mn}_{1,25}\text{Co}_{0,05}\text{Fe}_{0,70})-(\text{P}_{0,45}\text{Si}_{0,49}\text{B}_{0,06})$ , descrits en la [Taula 2](#), per a obtenir un compòsit de matriu polimèrica. Aquests aliatges són introduïts en un motlle ([Figura 8](#)) conjuntament amb la mescla de reïna i catalitzador per poder obtenir el compòsit final.



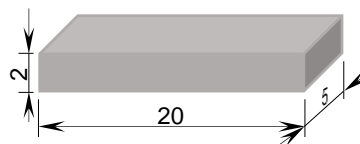
[Figura 8](#): En el rectangle, motlles on s'han produït els compòsits.

Passades les 16 hores de curació s'obtenen les provetes il·lustrades a la [Figura 9](#).



[Figura 9](#): Provetes curades i preparades per assajar.

Totes les provetes tenen aproximadament les mateixes dimensions ja que totes han estat produïdes amb el mateix motlle. Les dimensions d'aquestes provetes es poden observar a la [Figura 10](#).



[Figura 10](#): Figura esquemàtica de les provetes amb les seves dimensions en mm.

El principal objectiu per aquests compòsits és analitzar el seu comportament termomecànic, i magnètic per observar el seu efecte sobre els aliatges metàl·lics que conformen el material de reforç.

#### 4. ALIATGES EN FORMA DE CINTA

En aquest capítol s'analitzen els aliatges en forma de cinta. Les cintes analitzades en aquest capítol són aliatges del tipus Heusler no estequiomètrics. Els aliatges emprats han estat dopats amb diferents quantitats de Fe. Concretament, s'analitzen els aliatges de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{0,5}$ ,  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_1$  i  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{1,5}$ .

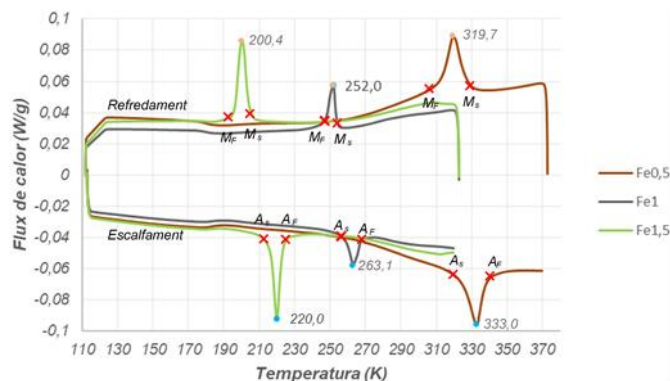
Els aliatges de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{0,5}$ ,  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_1$  i  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{1,5}$ , s'obtenen emprant les quantitats adequades de Ni, Mn, Sn i Fe com a precursors, amb una puresa del 99%. Els precursors es fonen en un forn de fusió per arc i, posteriorment, la peça obtinguda és conformada en forma de cinta, a diferència dels aliatges de  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}$  i  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  que es conformen en forma de microfil. Tot el procés d'obtenció de les cintes es realitza sota atmosfera controlada d'argó per evitar l'oxidació.

En aquest capítol s'analitza el comportament calorimètric, magnètic i estructural dels aliatges. Concretament, es determina el comportament calorimètric en funció de la temperatura dels aliatges, emprant DSC. L'anàlisi del comportament magnètic es porta a terme a partir de magnetometria de mostra vibrant, VSM (de les sigles angleses *Vibrating Sample Magnetometry*). L'anàlisi estructural es realitza a partir d'anàlisis per DRX per determinar les estructures cristal·logràfiques, i els corresponents paràmetres de cel·la, presents en les mostres analitzades.

##### 4.1. Anàlisi calorimètrica dels aliatges en forma de cinta

Les mesures calorimètriques es porten a terme dins un rang de temperatures comprès entre 110 i 370K per l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{0,5}$  i entre 110 i 320K pels altres dos i amb una velocitat d'escalfament de 10K/min sobre les cintes prèviament al procés d'obtenció del compost. A partir d'aquestes mesures calorimètriques es pot extreure informació sobre el comportament de l'aliatge en funció de la temperatura i obtenir diferents paràmetres calorimètrics, com ara, el rang de temperatures on té lloc la transformació estructural reversible: la transformació martensita – austenita.

Les dades obtingudes de la evolució del flux de calor d'un cicle escalfament-refredament, en W/g, de les cintes en funció de la temperatura per DSC es representen en la [Figura 11](#).



[Figura 11](#): Gràfica del flux de calor en funció de la temperatura obtinguda per DSC.

En la gràfica s'observa que les transformacions estructurals reversibles tenen lloc a diferents temperatures en funció del contingut en Fe. A mesura que augmenta la quantitat en Fe en la mostra, les transformacions estructurals tenen lloc a temperatures més baixes. La transformació estructural reversible de l'aliatge de  $Ni_{50}Mn_{36,5}Sn_{13}Fe_{0,5}$  es dona en un rang de temperatures superior a la temperatura ambient. A diferència d'aquest, les transformacions estructurals reversibles dels altres dos aliatges es donen en un rang de temperatures inferior a la temperatura ambient. A més a més, s'observa que entre la transformació d'austenita a martensita i la de martensita a austenita existeix una histèresi tèrmica atès que les temperatures de pic, per a les dues transformacions, no són coincidents..

La [Taula 4](#) resumeix les temperatures característiques obtingudes per DSC pels tres aliatges analitzats. Aquestes temperatures són: temperatura de pic de la transformació de martensita a austenita ( $T_{MA}$ ), temperatura de pic de la transformació d'austenita a martensita ( $T_{AM}$ ), temperatures d'inici i d'acabament de la transformació de martensita a austenita ( $A_S$  i  $A_F$  respectivament) i temperatures d'inici i d'acabament de la transformació d'austenita a martensita ( $M_S$  i  $M_F$  respectivament).

Aliatge	$T_{MA}$ (K)	$T_{AM}$ (K)	$A_S$ (K)	$A_F$ (K)	$M_S$ (K)	$M_F$ (K)
$Ni_{50}Mn_{36,5}Sn_{13}Fe_{0,5}$	333,0	319,7	318,5	338,5	328,4	305,5
$Ni_{50}Mn_{36}Sn_{13}Fe_1$	263,1	252,0	256,7	268,3	255,1	249,9
$Ni_{50}Mn_{35,5}Sn_{13}Fe_{1,5}$	220,0	200,4	215,9	224,5	204,5	195,3

[Taula 4](#): Resum de les temperatures característiques obtingudes per DSC.

Els valors de la [Taula 4](#) conjuntament amb l'entalpia del procés permeten calcular els paràmetres termodinàmics descrits en l'**Annex B: Calorimetria Diferencial d'Escombratge**. La [Taula 5](#) compara els paràmetres termodinàmics calculats en aquest projecte (J. Daza) amb els paràmetres calculats per R. Coll et al.<sup>[9]</sup> i T. Bachaga et al.<sup>[10]</sup> en els seus corresponents estudis sobre aliatges, també, en forma de cinta.

Aliatge	$M_S$ (K)	$M_F$ (K)	$A_S$ (K)	$A_F$ (K)	$T_0$ (K)	$\Delta T_{hy}$ (K)	$\Delta T_{el}$ (K)	$E_{el}/\Delta H_{ef}$	$W_d/\Delta H_{ef}$	$\Delta S_i/\Delta S$
$Ni_{50}Mn_{36,5}Sn_{13}Fe_{0,5}^*$	328,4	305,5	318,5	338,5	333,5	11,6	21,5	0,032	0,035	0,0204
$Ni_{50}Mn_{36}Sn_{13}Fe_1^*$	255,1	246,9	256,7	268,3	261,7	11,5	9,9	0,019	0,044	0,0215
$Ni_{50}Mn_{35,5}Sn_{13}Fe_{1,5}^*$	204,5	195,3	215,9	224,5	214,5	20,3	8,9	0,021	0,095	0,0466
$Mn_{50}Ni_{44}Sn_6^{[9]}$	593	565	590	603	598	20,5	17,5	0,01714	0,02926	0,01625
$Mn_{50}Ni_{42}Sn_8^{[9]}$	420	391	410	429	424,5	24	14	0,02827	0,03298	0,01446
$Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}^{[9]}$	224	191	211	239	231,5	30,5	17,5	0,06587	0,07559	0,04147
$Mn_{50}Ni_{44}In_6^{[9]}$	611	587	667	728	669,5	42,5	98,5	0,03174	0,14712	0,05138
$Mn_{50}Ni_{42}In_8^{[9]}$	522	488	510	547	534,5	35,5	23,5	0,03321	0,04397	0,01949
$Ni_{50}Mn_{37,5}Sn_{7,5}Co_5^{[10]}$	475	410	555	587,5	531,25	129	49	0,04588	0,12118	0,10784
$Ni_{50}Mn_{42,5}Sn_{7,5}^{[10]}$	394	374	548	570	482	175	21	0,02178	0,18154	0,18519
$Ni_{50}Mn_{37}Sn_{6,5}In_{6,5}^{[10]}$	274	265	286	297	285,5	22	10	0,01751	0,03853	0,01504

[Taula 5](#): Comparació entre paràmetres termodinàmics obtinguts per DSC dels aliatges analitzats en aquest projecte (\*) amb resultats experimentals obtinguts per altres autors referenciats en la pròpia taula.

De les dades recollides en la [Taula 5](#), s'observa com les temperatures de transformació estructural són diferents entre els aliatges estudiats en aquest projecte i la resta de resultats experimentals. Dels nou resultats experimentals procedents d'altres autors, només dues mostres tenen unes temperatures de transformació estructural similars als tres aliatges d'aquest projecte. Aquestes dues mostres són la de  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$  (R. Coll et al.) i la de  $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{6,5}In_{6,5}$  (T. Bachaga et al.). La resta de mostres presenten temperatures molt superiors. Aquest fet constata que la temperatura de transformació estructural martensita austenita depèn de la composició dels aliatges entre altres factors, com ara, la morfologia d'aquests.

A l'analitzar el paràmetre d'histeresi tèrmica associada a l'energia dissipada,  $\Delta T_{hy}$ , s'observa com els valors calculats en aquest projecte són clarament inferiors als aliatges dels altres dos autors referenciats en el paràgraf anterior. El fet de què els valors de la histeresi tèrmica,  $\Delta T_{hy}$ , siguin inferiors als dels aliatges dels altres autors implica que l'energia dissipada en la histeresi és, també, inferior. Per la seva banda, els valors del rang de temperatura elàstica emmagatzemada,  $\Delta T_{el}$ , dels aliatges d'aquest projecte són similars als dels altres aliatges. No obstant, els aliatges de  $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{13}Fe_1$  i  $Ni_{50}Mn_{35,5}Sn_{13}Fe_{1,5}$  són els aliatges amb els valors més baixos de  $\Delta T_{el}$ .

Les fraccions relatives a l'entalpia total de l'energia elàstica retinguda,  $E_{el}$ , i del treball irreversiblement dissipat,  $W_d$ , prenen valors molt similars entre totes les 12 mostres comparades en aquest apartat. Una observació que es pot fer està relacionada amb el valor de  $W_d$ . En els aliatges d'aquest projecte, a mesura que augmenta la quantitat de Fe en l'aliatge (de 0,5 a 1 i a 1,5), el valor de  $W_d$  augmenta. Aquesta mateixa observació es pot fer per tres de les mostres dels estudis de R. Coll et al. Aquestes mostres són les de  $Mn_{50}Ni_{50-x}Sn_x$ . A mesura que augmenta quantitat de Sn ( $x = 6, 8$  i  $10$ ) augmenta el valor de  $W_d$ .

Finalment, els valors de la contribució irreversible d'entropia,  $\Delta S_i/\Delta S$ , són similar per tots els aliatges de la [Taula 5](#). Però, segons R. Coll et al. en aliatges Heusler, aquest darrer paràmetre hauria prendre valors propers 0,02<sup>[9]</sup>. En aquesta comparativa només la meitat dels aliatges compleixen aquesta darrera afirmació. No obstant, de les mostres analitzades en aquest projecte només la de  $Ni_{50}Mn_{35,5}Sn_{13}Fe_{1,5}$  presenta un valor superior a 0,02 per aquest paràmetre. Cal remarcar que, el que més interessa d'aquesta component irreversible és que sigui la més baixa possible. Un valor baix per aquesta component irreversible implica que la pèrdua energètica és menor per un cicle d'escalfament-refredament.

A part de la comparativa de resultats termodinàmics, es pot realitzar una altra comparativa que relaciona la temperatura d'inici de la transformació martensítica amb la densitat d'electrons a la capa de valència,  $e/a$ . La [Figura 12](#) relaciona gràficament la temperatura d'inici de la transformació martensítica amb la densitat d'electrons a la capa de valència,  $e/a$ . La densitat d'electrons  $e/a$  es pot calcular d'acord amb l'equació  $Eq. 3$ <sup>[9]</sup>.

$$\frac{e}{a} = \frac{10X_{Ni} + 7X_{Mn} + 4X_{Sn} + 8X_{Fe}}{100} \quad (Eq. 3)$$

El paràmetre X és el percentatge atòmic de l'element en l'aliatge, el subíndex en la fórmula química de l'aliatge. Les constants que multipliquen a aquest percentatge atòmic estan relacionats amb el nombre d'electrons de valència que s'assumeixi per cada element. Aquesta constant s'obté a partir de la configuració electrònica de cada element que forma l'aliatge ferromagnètic. A continuació s'indiquen els valors usats per cada un dels elements presents en l'aliatge a partir de la seva configuració electrònica.

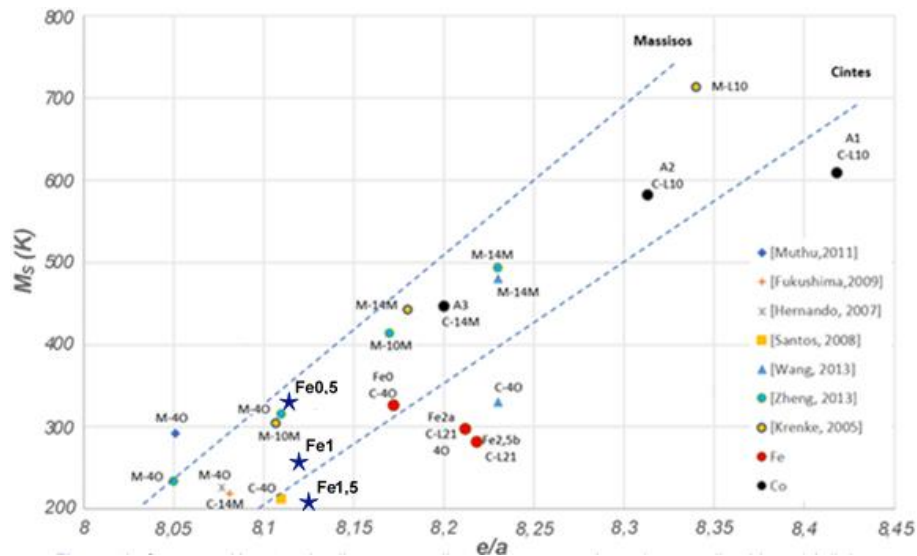
- Ni (Z=28): [Ar] 4s<sup>2</sup>3d<sup>8</sup>; d'aquí el 10
- Mn (Z=25): [Ar] 4s<sup>2</sup>3d<sup>5</sup>; d'aquí el 7
- Sn (Z=50): [Kr] 5s<sup>2</sup>4d<sup>10</sup>5p<sup>2</sup>; d'aquí el 4 (orbitals 5s<sup>2</sup>5p<sup>2</sup>)
- Fe (Z=26): [Ar] 4s<sup>2</sup>3d<sup>6</sup>; d'aquí el 8

Tenint en compte tots aquests aspectes, es confecciona la [Taula 6](#) on es calcula el paràmetre e/a dels aliatges de Ni<sub>50</sub>Mn<sub>36,5</sub>Sn<sub>13</sub>Fe<sub>0,5</sub>, Ni<sub>50</sub>Mn<sub>36</sub>Sn<sub>13</sub>Fe<sub>1</sub> i Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35,5</sub>Sn<sub>13</sub>Fe<sub>1,5</sub>

Aliatge	M <sub>s</sub> (K)	X <sub>Ni</sub>	X <sub>Mn</sub>	X <sub>Sn</sub>	X <sub>Fe</sub>	e/a
Ni <sub>50</sub> Mn <sub>36,5</sub> Sn <sub>13</sub> Fe <sub>0,5</sub>	346,3	50	36,5	13	0,5	8,115
Ni <sub>50</sub> Mn <sub>36</sub> Sn <sub>13</sub> Fe <sub>1</sub>	260,9	50	36	13	1	8,120
Ni <sub>50</sub> Mn <sub>35,5</sub> Sn <sub>13</sub> Fe <sub>1,5</sub>	220,9	50	35,5	13	1,5	8,125

*Taula 6: Dades relacionades amb la temperatura M<sub>s</sub> i la relació e/a.*

Amb les dades d'aquesta taula, es poden situar els tres aliatges analitzats sobre la gràfica de la [Figura 12](#) per poder ser comparats amb resultats experimentals d'altres aliatges de composició similar. Cal recordar que els aliatges analitzats en aquest projecte són originalment en forma de cinta. Els autors dels diferents resultats estan referenciats en el propi gràfic.



*Figura 12: Comparació entre els aliatges estudiats en aquest projecte (en estrelles blaves) i d'altres amb una composició similar realitzats per altres autors referenciats en la pròpia gràfica.*

De la gràfica anterior s'observa com a l'augmentar el percentatge atòmic del ferro en l'aliatge (de 0,5 a 1 i finalment a 1,5) la temperatura d'inici de transformació martensítica,  $M_s$ , disminueix notablement. Aquesta tendència difereix de la majoria dels resultats experimentals dels altres autors; a l'augmentar el percentatge atòmic augmenta també la temperatura  $M_s$ . La tendència esperable és la indicada per les línies discontinues. No obstant, no tots els aliatges dels altres autors contenen Fe. Si es comparen els resultats d'aquest projecte amb els aliatges dels altres que sí contenen Fe (cercles vermells en la [Figura 12](#)), s'observa la mateixa tendència que l'observada en el present treball. A l'augmentar la quantitat de Fe, disminueix la temperatura  $M_s$ .

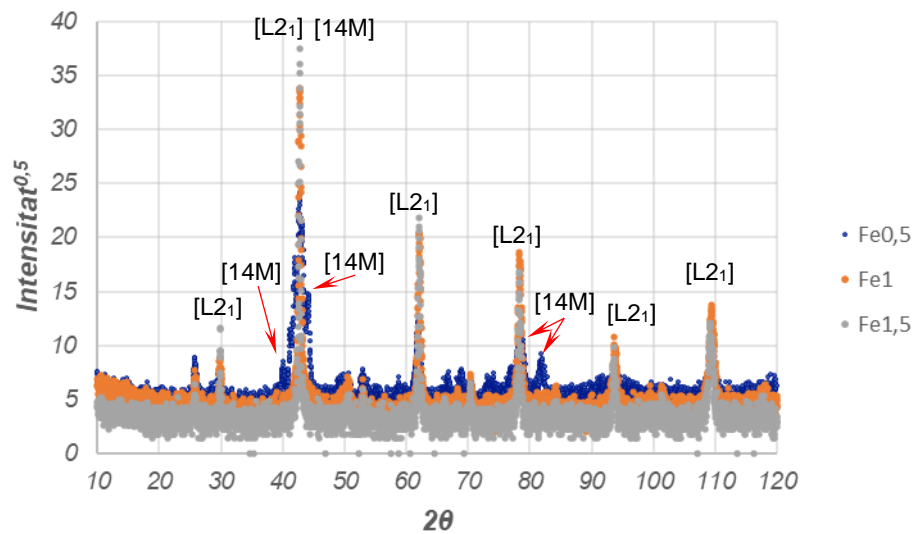
L'explicació d'aquesta tendència contrària a l'esperada ve donada per la pròpia equació *Eq.4* que permet calcular el paràmetre  $e/a$ . A l'augmentar la presència de ferro disminueix la quantitat de manganès. El ferro té una densitat mitjana d'electrons en la capa de valència superior a la del manganès. Això és clarament observable en l'equació *Eq.4* on les constants relacionades amb el nombre d'electrons a la capa de valència són 8 pel ferro i 7 pel manganès. En conseqüència, l'augment de la quantitat de ferro i disminució de manganès en l'aliatge originen aquest augment de la relació  $e/a$  i en conseqüència, l'augment en la quantitat de ferro causa que les temperatures de transformació estructural siguin més baixes per continguts més elevats de ferro.

En conclusió, els resultats del DSC han detectat transformacions estructurals en el rang de temperatures de l'assaig pels tres aliatges analitzats. S'ha observat una tendència que relaciona la quantitat de Fe en l'aliatge i les temperatures de transformació estructural. Les transformacions estructurals tenen lloc a temperatures inferiors per quantitats més elevades de Fe. A partir d'aquestes temperatures de transformació estructural, s'han calculat paràmetres termodinàmics que han permès la comparativa dels resultats obtinguts en aquest projecte amb resultats d'altres autors. En general, els valors dels resultats obtinguts en aquest projecte són inferiors als valors dels resultats obtinguts per altres autors. Això implica, entre d'altres conclusions, una menor dissipació d'energia durant les transformacions dels aliatges d'aquest projecte.

## 4.2. Anàlisi estructural (DRX) dels aliatges

L'anàlisi per difracció de raigs X, DRX, es realitza a partir dels difractogrames obtinguts per cada aliatge. El DRX s'ha realitzat a temperatura ambient, en el rang d'angles  $2\theta$  comprès entre  $10^\circ$  i  $120^\circ$  i amb una longitud d'ona del feix incident de  $1,5406\text{\AA}$ . A partir d'aquests difractogrames es poden analitzar diferents paràmetres estructurals de l'aliatge. Concretament s'analitzen les estructures cristal·logràfiques presents i es determinen els seus paràmetres de cel·la.

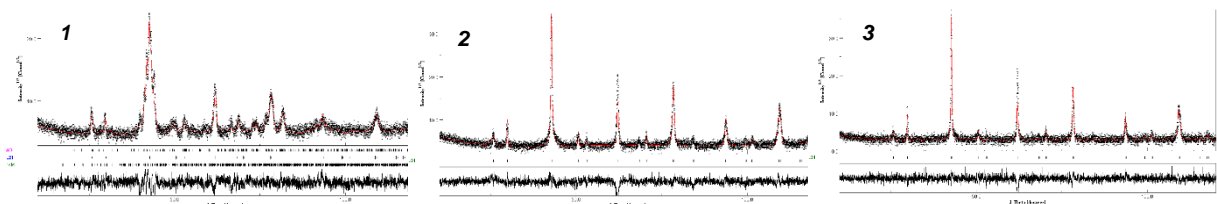
La [Figura 13](#) correspon als difractogrames dels tres aliatges analitzats en aquest capítol proporcionats pels Serveis Tècnics de Recerca del Parc Tecnològic de la Universitat de Girona.



[Figura 13](#): Diffractogrames dels aliatges de  $Ni_{50}Mn_{36,5}Sn_{13}Fe_{0,5}$  (blau), de  $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{13}Fe_1$  (taronja) i de  $Ni_{50}Mn_{35,5}Sn_{13}Fe_{1,5}$  (gris) obtinguts per DRX.

En aquesta darrera figura s'observa com dos difractogrames són pràcticament iguals. Aquests dos difractogrames corresponen als aliatges de  $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{13}Fe_1$  (taronja) i de  $Ni_{50}Mn_{35,5}Sn_{13}Fe_{1,5}$  (gris). A més a més, el difractograma de l'aliatge de  $Ni_{50}Mn_{36,5}Sn_{13}Fe_{0,5}$  (blau), també, és similar als altres dos però té algun pic més que no tenen els altres. Aquestes similituds impliquen que les estructures cristal·logràfiques dels tres aliatges, probablement, seran les mateixes i amb paràmetres de cel·la similars. No obstant, com que el difractograma de l'aliatge de  $Ni_{50}Mn_{36,5}Sn_{13}Fe_{0,5}$  té més pics que els altres, aquest aliatge probablement té més d'una estructura cristal·logràfica en el seu patró de difracció.

L'ajust dels difractogrames es realitza mitjançant el programari MAUD aplicant el mètode de Rietveld (veure **Annex C: Difracció de Raigs X** per més informació). Els paràmetres de l'ajust per MAUD conjuntament amb els resultats obtinguts es detallen en l'**Annex E: Refinament per MAUD**. La [Figura 14](#) correspon als ajustos obtinguts per MAUD dels tres difractogrames de la [Figura 13](#).



[Figura 13](#): Diffractogrames ajustats per MAUD de l'aliatge de  $Ni_{50}Mn_{36,5}Sn_{13}Fe_{0,5}$  (1),  $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{13}Fe_1$  (2) i  $Ni_{50}Mn_{35,5}Sn_{13}Fe_{1,5}$  (3).



A partir dels resultats de l'ajust, es confecciona la [Taula 7](#). La [Taula 7](#) inclou el paràmetre de residu ponderat de perfil ( $R_{wp}$ ), el residu de Bragg ( $R_b$ ), el residu esperat de perfil ( $R_{exp}$ ), la qualitat de l'ajustatge (GoF), l'estructura o estructures cristal·logràfiques detectades i els corresponents paràmetres de cel·la.

Aliatge	$R_{wp}$ (%)	$R_b$ (%)	$R_{exp}$ (%)	GoF	Estructura	Paràmetres (Å)
$Ni_{50}Mn_{36,5}Sn_{13}Fe_{0,5}$	20,86	16,30	15,90	1,31	L2 <sub>1</sub> (78,1%)	a=5,96±0,03
					14M (21,4%)	a=4,20±0,05
						b=4,86±0,03
						c=30,98±0,15
4O (0,5%)	a=8,63±0,02					
						b=5,54±4·10 <sup>-3</sup>
						c=4,38±3·10 <sup>-3</sup>
$Ni_{50}Mn_{36}Sn_{13}Fe_1$	24,98	18,63	18,42	1,36	L2 <sub>1</sub>	a=5,97±3·10 <sup>-4</sup>
$Ni_{50}Mn_{35,5}Sn_{13}Fe_{1,5}$	34,78	25,65	24,05	1,45	L2 <sub>1</sub>	a=5,98±3·10 <sup>-4</sup>

[Taula 7](#): Resum dels resultats de l'ajust per MAUD pels tres aliatges.

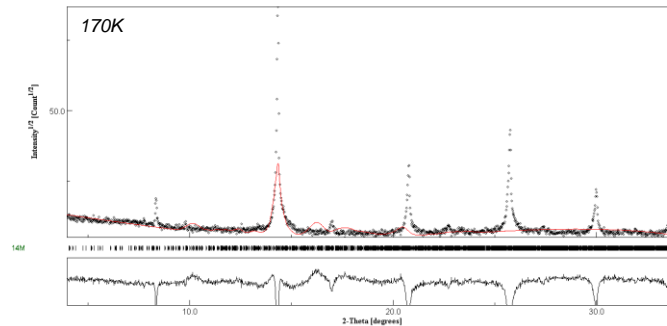
Els valors de la qualitat de l'ajust, GoF, són molt propers a 1. Això implica que els ajustos obtinguts per MAUD són bons. Com s'explica en l'**Annex E: Refinament per MAUD**, aquest valor està dins dels límits marcats pels criteris de Kisi i Lutteroti i, per tant, els ajustos es poden acceptar com a bons. També, com es descriu anteriorment, pels aliatges de  $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{13}Fe_1$  i  $Ni_{50}Mn_{35,5}Sn_{13}Fe_{1,5}$  es detecta la mateixa estructura cristal·logràfica amb paràmetres de cel·la molt similars. Això és coherent amb els difractogrames de la [Figura 13](#).

Dels resultats de la [Taula 7](#), cal destacar els resultats de l'aliatge de  $Ni_{50}Mn_{36,5}Sn_{13}Fe_{0,5}$ . En aquest cas, l'ajust per MAUD detecta més d'una estructura cristal·logràfica. Si s'analitzen conjuntament els resultats obtinguts amb el DSC i el DRX (diffractograma obtinguts a temperatura ambient), s'observa amb el DSC que al voltant de la temperatura ambient, l'aliatge de  $Ni_{50}Mn_{36,5}Sn_{13}Fe_{0,5}$ , hauria de trobar-se majoritàriament en fase martensítica atès que la temperatura final de la transformació ( $M_F = 305,5K$ ) es troba al voltant d'aquesta temperatura. Per aquest motiu, els resultats del DRX haurien d'indicar una clara majoria d'estructures relacionades amb la fase martensítica, la 14M i 4O.

A partir dels resultats obtinguts del diffractograma de l'aliatge  $Ni_{50}Mn_{36,5}Sn_{13}Fe_{0,5}$  s'obté que la fase majoritària és l'estructura austenítica L2<sub>1</sub> característica dels aliatges tipus Heusler i, que a temperatura ambient, aquesta fase no s'ha transformat completament en la corresponent martensita modulada 14M. Una explicació raonada de la transformació incompleta de l'austenita a martensita és que la temperatura d'obtenció del diffractograma (temperatura ambient) és una temperatura propera al rang de temperatures de la transformació estructural (de 328,4K a 305,5K).

Amb l'objectiu de comprovar si la transformació d'austenita a martensita es completa a temperatures inferiors a la temperatura ambient s'analitza estructuralment l'aliatge de  $Ni_{50}Mn_{36,5}Sn_{13}Fe_{0,5}$  a 170K a l'*European Synchrotron Research Facility*, ESRF, a Grenoble, França.

La [Figura 15](#), mostra els pics de difracció de l'aliatge a 170K, i en la [Taula 8](#) es comparen els valors del refinament per MAUD dels dos difractograms de l'aliatge, a temperatura ambient i a 170K, de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{0,5}$ .



[Figura 15](#): Difractograma de l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{0,5}$  obtingut per DRX a 170K i el resultat del refinament per MAUD.

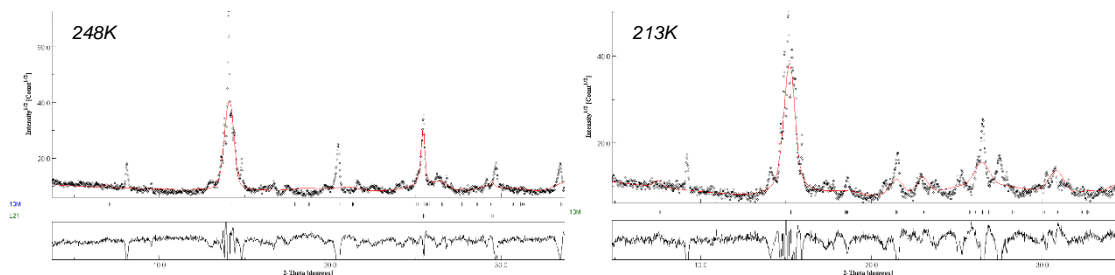
Temperatura	$R_{wp}$ (%)	$R_b$ (%)	$R_{exp}$ (%)	GoF	Estructura
Ambient	20,864	16,301	15,898	1,31	L2 <sub>1</sub> (78,1%) 14M (21,4%) 4O (0,5%)
170K	42,501	32,317	9,400	4,52	14M (100%)

[Taula 8](#): Resum de resultats obtinguts per MAUD pels difractograms obtinguts a temperatura ambient i a 175K.

Tal i com s'observa en els resultats a 170K, l'ajust cau fora dels límits definits pels criteris de Kisi i Lutteroti. Això implica que els paràmetres de cel·la obtinguts amb el programari MAUD no són acceptables. No obstant, els resultats corroboren que la transformació es completa per sota de la temperatura ambient atès que la microestructura de l'aliatge correspon a la martensita modulada 14M. Això és degut a què la temperatura de 170K, segons DSC, és una temperatura llunyana a la franja de temperatures de transformació estructural i, per tant, només s'haurien de detectar estructures relacionades amb la fase martensítica. Aquest darrer anàlisi ha permès observar com ha evolucionat l'estructura cristal·logràfica de la mostra d'una majoria de la fase austenita L2<sub>1</sub> a temperatura ambient a una estructura 14M Ortoròmbica a una temperatura de 170K.

Els aliatges  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_1$  i  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{1,5}$  són aliatges austenítics a temperatura ambient tal i com es pot observar en els difractograms corresponents. Amb l'objectiu de conèixer l'efecte del dopatge amb ferro sobre la seva estructura martensítica s'analitzen, també estructuralment a temperatures inferiors a la temperatura ambient. Concretament, per l'aliatge  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_1$  a 248K i a 213K i per l'aliatge  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{1,5}$  a 173K a l'*European Synchrotron Research Facility*, ESRF, a Grenoble, França. Per l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_1$  s'obtenen dos difractograms a 248K i a 213K i, per l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{1,5}$  un a 173K.

A continuació s'adjunten la [Figura 16](#), que correspon als difractograms ajustats a 248K i 213K, i la [Taula 9](#) on es comparen els valors del refinament per MAUD dels dos difractograms de l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_1$ .



**Figura 16:** Difractograma de l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_1$  obtingut per DRX a 248K i a 213K i el resultat del refinament per MAUD.

Temperatura	$R_{wp}$ (%)	$R_b$ (%)	$R_{exp}$ (%)	GoF	Estructura
Ambient	24,983	18,634	18,424	1,36	$L2_1$ (78,1%)
248	32,599	25,709	8,340	3,91	$L2_1$ (85%) 14M (15%)
213	28,459	22,861	8,402	3,39	14M (100%)

**Taula 9:** Resum de resultats obtinguts per MAUD pels difractograms obtinguts a temperatura ambient, a 248K i a 213K.

A l'anàlitzar els resultats de l'ajust es pot determinar que els resultats obtinguts a 248K i 213K cauen fora dels límits definits en els criteris de Kisi i Lutteroti. El valor de GoF no supera 4 en cap dels casos analitzats. Això implica que la qualitat de l'ajust sí que és vàlid pel criteri de Kisi. No obstant, els resultats obtinguts permeten observar el comportament estructural de l'aliatge en funció de la temperatura. A la temperatura de 248K la fase majoritària és l'austenita (85%) però, a 213K tot l'aliatge és martensític monofàsic.

Les dades proporcionades pels difractograms concorden amb les dades obtingudes per DSC. El DSC indica que a temperatura ambient l'aliatge es troba en fase austenítica, que a 248K es troba en plena transformació estructural i que a 213K es troba en fase martensítica. Les dades aportades pel DRX indiquen el mateix.

L'estructura cristal·logràfica estable a temperatures elevades (superiors a temperatura ambient) és la  $L2_1$ , que és l'estructura típica de la fase austenítica dels aliatges tipus Heusler. En canvi, a les temperatures baixes l'estructura és la 14M, que és una de les estructures típiques de la fase martensítica.

L'observació interessant correspon a l'anàlisi a 248K. Al ser una temperatura compresa en el rang de temperatures de transformació estructural (de 255,1K a 246,9K) és d'esperar que es detectin múltiples estructures. L'anàlisi per DRX permet afirmar que la mostra es troba en plena transformació estructural. Al refredar la mostra a 248K, part d'aquesta començarà la seva transformació estructural. Si la mostra no es continua refredant, part d'ella es quedarà

en fase austenítica. En aquest cas, la mostra es troba majoritàriament en fase austenítica ja que la seva estructura típica, la L2<sub>1</sub>, és l'estructura predominant de l'aliatge.

Finalment, s'analitza el difractograma de l'aliatge de Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35,5</sub>Sn<sub>13</sub>Fe<sub>1,5</sub>. A continuació s'adjunta la [Taula 10](#) on es comparen els valors del refinament per MAUD dels dos difractogrames.

Temperatura	R <sub>wp</sub> (%)	R <sub>b</sub> (%)	R <sub>exp</sub> (%)	GoF	Estructura
Ambient	34,784	25,652	24,047	1,45	L2 <sub>1</sub> (100%)
173	31,865	23,439	7,546	4,22	14M (100%)

*Taula 10: Resum de resultats obtinguts per MAUD pels difractogrames obtinguts a temperatura ambient i a 173K.*

A l'observar els resultats de l'ajust es determina que en els resultats obtinguts a 173K cauen fora dels límits definits en els criteris de Kisi i Lutteroti. En el cas dels resultats obtinguts a 173K, i a diferència dels altres casos, el paràmetre de GoF és superior a 4. Per aquest motiu, es poden determinar les estructures presents en la mostra però no els valors dels paràmetres de cel·la. En conseqüència, es detecta l'estructura 14M però no s'analitza.

Les dades proporcionades pels difractogrames tornen a concordar amb les dades obtingudes per DSC. El DSC indica que a temperatura ambient l'aliatge es troba en fase austenítica i, que a 173K, es troba en fase martensítica. Les dades aportades pel DRX indiquen el mateix. A temperatura ambient, l'estructura cristal·logràfica de l'aliatge correspon a la L2<sub>1</sub>, que és l'estructura típica de la fase austenítica. En canvi, a la temperatura de 173K, l'estructura és la 14M, que és una de les estructures típiques de la fase martensítica.

### 4.3. Caracterització termomagnètica

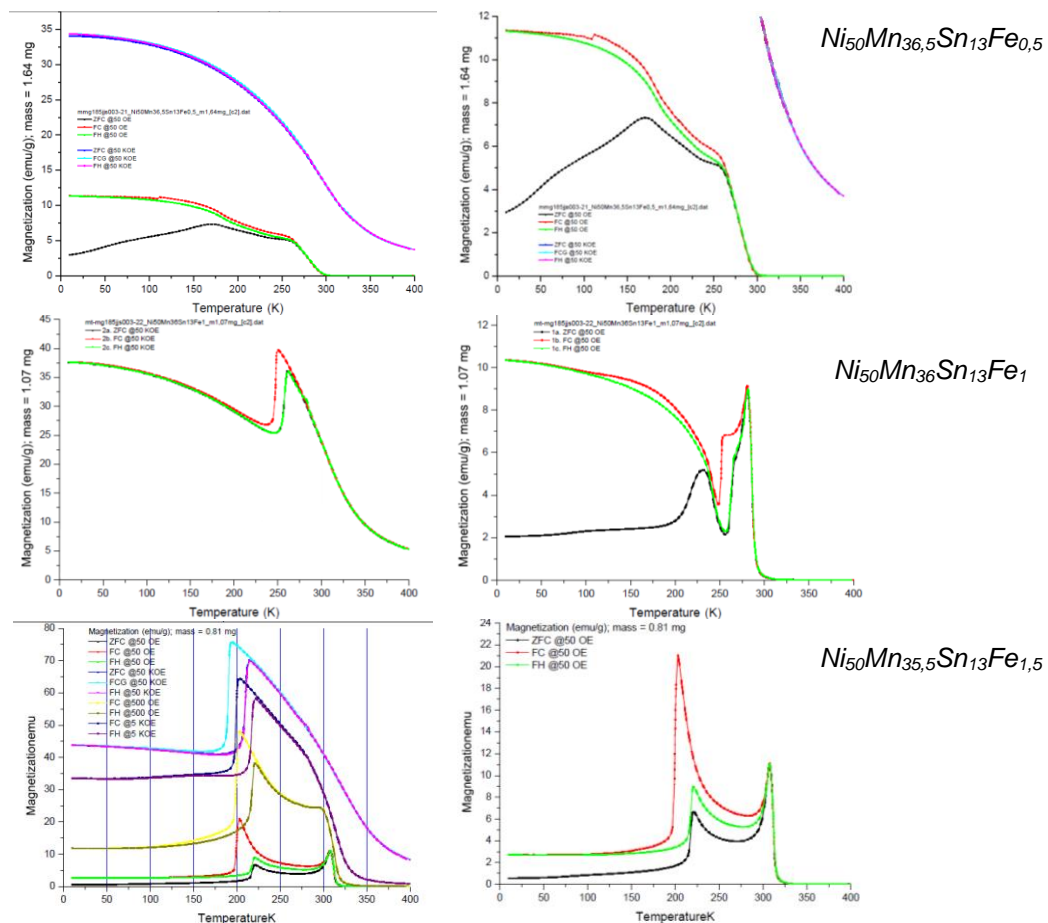
La caracterització termomagnètica es realitza amb un magnetòmetre de mostra vibrant, VSM (de les sigles angleses *Vibrating Sample Magnetometry*). Aquest magnetòmetre és capaç de detectar el moment dipolar induït en la mostra analitzada quan aquest és sotmesa a un camp magnètic extern. Les gràfiques obtingudes per la mostra de Ni<sub>50</sub>Mn<sub>36,5</sub>Sn<sub>13</sub>Fe<sub>0,5</sub> han sigut realitzades pel *Grupo de Magnetismo y Materiales Magnéticos* (GMMMT) de la *Universidad del País Vasco*.

En aquests tipus de caracterització, l'objectiu principal és obtenir una sèrie de corbes que il·lustren el comportament magnètic de la mostra analitzada en funció de la temperatura, M(T), i/o del camp magnètic aplicat. La caracterització de la mostra s'ha realitzat en processos d'escalfament i refredament controlats quan a la mostra se li aplica un camp magnètic extern constant. Aquest cicle de refredament i escalfament es repeteix per diverses intensitats de camp magnètic extern. En els casos de la caracterització dels aliatges de Ni<sub>50</sub>Mn<sub>36,5</sub>Sn<sub>13</sub>Fe<sub>0,5</sub> i de Ni<sub>50</sub>Mn<sub>36</sub>Sn<sub>13</sub>Fe<sub>1</sub>, s'han realitzat dos cicles: un a 50 Oe i un altre a 50 kOe. Per la caracterització de l'aliatge de Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35,5</sub>Sn<sub>13</sub>Fe<sub>1,5</sub> s'han realitzat quatre cicles a 50 Oe, 500Oe, 5 kOe i 50 kOe.

Les corbes obtingudes s'ha realitzat d'acord amb tres protocols: ZFC, FC i FH. ZFC prové de les sigles angleses *Zero Field Cooling* i implica un refredament de la mostra sense l'aplicació d'un camp magnètic extern. FC prové de les sigles angleses *Field Cooling* i, a diferència del ZFC, el refredament de la mostra es realitza sota els efectes d'un camp magnètic extern (50 Oe, 500 Oe, 5kOe o 50 kOe en el casos analitzats en aquest projecte). Finalment, FH prové de les sigles angleses de *Field Heating* i implica un escalfament de la mostra sota els efectes d'un camp magnètic extern (també de 50 Oe, 500 Oe, 5kOe o 50 kOe en els casos analitzats en aquest projecte).

La [Figura 18](#) correspon a les corbes obtingudes per a cada aliatge. Per l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{0,5}$  (primera fila) s'adjunten les corbes obtingudes a 50 Oe i a 50 kOe (esquerra) i una ampliació d'aquestes per observar millor les corbes obtingudes a 50 Oe (dreta). Per l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_1$  (segona fila) s'adjunten les corbes obtingudes a 50 kOe (esquerra) i a 50 Oe (dreta). Finalment, per l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{1,5}$  (tercera fila) s'adjunten les corbes obtingudes a 50 Oe, 500 Oe, 5 kOe i 50 kOe (esquerra) i una ampliació d'aquestes per observar millor les corbes obtingudes a 50 Oe (dreta).

A continuació s'adjunten totes les corbes de la magnetització de la mostra en funció de temperatura,  $M(T)$ , en la [Figura 18](#).



**Figura 18:** Corbes de l'evolució de la magnetització en funció de la temperatura,  $M(T)$  sota camps magnètics externs de 50Oe, 500 Oe, 5 kOe i 50kOe depenent de l'aliatge analitzat.

D'aquesta darrera figura s'observen tendències diferents pels tres aliatges. No obstant, les temperatures de Curie de la fase austenítica pels tres aliatges donen valors molt propers entre ells. L'obtenció d'aquesta temperatura de Curie a partir de les corbes  $M(T)$  s'obté en el punt d'inflexió de la baixada (hi ha estudis en què s'agafa com a temperatura de Curie la intersecció de la tangent entre la corba de baixada al punt d'inflexió i l'extrapolació lineal de la part plana final, donant valors més alts per aquest paràmetre). Amb això, es pot concloure que les temperatures de Curie de les fases austenítiques pels tres aliatges són: 296K per l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{0,5}$ , 295K per l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_1$  i 310K per l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{1,5}$ . Cal notar que aquestes temperatures de Curie estan molt a prop de la temperatura ambient.

De totes les corbes destaquen principalment les de l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{0,5}$ . De les corbes d'aquest aliatge, s'aprecia com les corbes de FC i FH estan poc separades i, gairebé, es troben una a sobre de l'altre. En les corbes dels altres aliatges, la separació entre les corbes FC i FH és major. Aquest fet està relacionat amb la histèresi tèrmica. Per l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{0,5}$ , el seu comportament magnètic pràcticament no varia entre els processos de refredament i escalfament. Si es recuperen els càlculs termodinàmics realitzats en l'anàlisi per DSC anterior, el paràmetre d'histèresi tèrmica donava un valor de 11,6K. Aquest valor, indica el mateix que indiquen les corbes FC i FH. Amb aquests dos anàlisis es pot concloure que el comportament de l'aliatge és molt similar en el procés de refredament com en el procés d'escalfament.

De les corbes de l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{0,5}$ , cal destacar el canvi de tendència detectable en la corba de ZFC a 50 Oe (color negra). Aquesta anomalia es detecta a una temperatura d'aproximadament 175K i es caracteritza per una disminució de la magnetització a temperatura baixa, provocant un canvi de tendència molt notable en aquesta corba. Aquest canvi està associat a un fenomen conegut que està associat a què a baixa temperatura hi ha un comportament superparamagnètic. Aquest comportament està associat a què els moments magnètics no s'acoblen entre si i es perd la resposta magnètica corresponent a la presència de zones magnètiques ordenades (dominis magnètics). Aquest fenomen sol ser detectat en nanopartícules però, en aquest tipus d'aliatges també ha estat detectat. A més a més, s'observa que la magnetització a baixes temperatures no arriba a un valor proper a zero. Això implica, que el superparamagnetisme no és total. La temperatura de 175K, que correspon al màxim a on la magnetització disminueix a banda i banda, és coneguda com la temperatura de bloqueig.

Les corbes de l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_1$  obtingudes a 50 kOe destaquen per la seva forma. D'aquestes corbes s'observen amb molta claredat les temperatures de transformacions estructurals. En les dues gràfiques d'aquest aliatge s'observa una zona on la magnetització pateix una important variació. Aquests canvis de variació estan directament relacionats amb les temperatures  $M_S$  i  $A_F$  en els pics més alts i amb les temperatures  $M_F$  i  $A_S$  en les valls de les corbes. A causa del canvi estructural, les interaccions entre els àtoms que formen l'aliatge

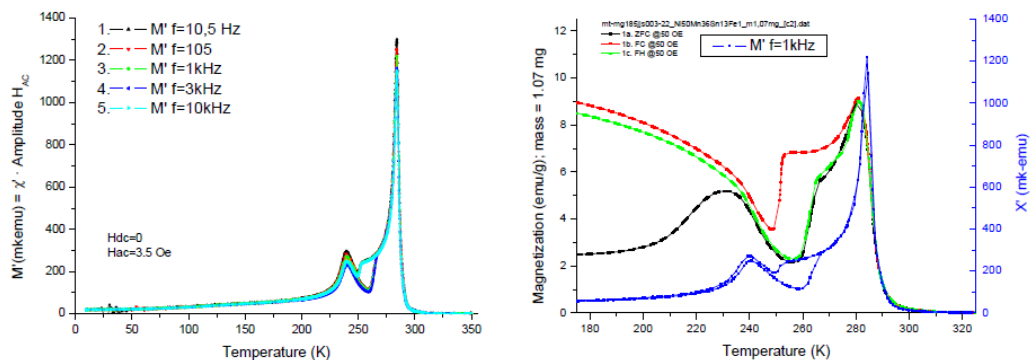
causen aquesta desmagnetització. A més a més, les temperatures d'inici i acabament de les transformacions estructurals són similars als valors obtinguts en l'anàlisi per DSC.

Concretament, les corbes  $M(T)$  donen els següents valors per les temperatures de transformacions estructurals (els valors entre parèntesi corresponen als resultats obtinguts per DSC):

- $M_S = 246\text{K}$  (255,1K)
- $M_F = 243\text{K}$  (246,9K)
- $A_S = 254\text{K}$  (256,7K)
- $A_F = 261\text{K}$  (268,3K)

Aquestes dades permeten observar l'efecte d'aplicar un camp magnètic extern a l'aliatge. Al aplicar un camp magnètic extern, les temperatures d'inici i acabament de les transformacions estructurals ( $M_S$ ,  $M_F$ ,  $A_S$  i  $A_F$ ) prenen valors lleugerament inferiors a les temperatures obtingudes sense l'aplicació d'un camp magnètic extern (dades obtingudes per DSC).

En l'anàlisi de l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_1$ , també s'ha estudiat l'evolució de la magnetització per un camp magnètic extern oscil·lant, a partir de corren altern. La [Figura 19](#) és la representació gràfica de l'evolució de la magnetització per diferents freqüències.



[Figura 19](#): Corbes de l'evolució de la magnetització de l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_1$  en funció de la temperatura aplicant un camp magnètic extern oscil·lant.

Les corbes de l'esquerra corresponen a l'evolució de la susceptibilitat magnètica en funció de la temperatura per diferents freqüències, en concret de la component real de la susceptibilitat magnètica. A les corbes de la dreta, es representen les corbes de magnetització  $M(T)$  amb la corba de la susceptibilitat a una freqüència de 1kHz. L'evolució de la susceptibilitat concorda amb l'evolució de la magnetització. A temperatures baixes, el valor de la susceptibilitat és baixa. A partir de la temperatura de bloqueig, la susceptibilitat comença a augmentar degut al comportament ferromagnètic del material. Després, degut a la disminució forta de la magnetització associada a la temperatura de Curie de la fase martensítica, la susceptibilitat torna a baixar. Com que la corba de susceptibilitat recull dades tant en cicle d'escalfament com de refredament, aquesta és doble en el rang de temperatures de transformació estructural degut a la histèresi d'aquesta transformació. A continuació, la susceptibilitat augmenta fins a

la temperatura de Curie de la fase austenítica. Finalment, després d'assolir aquesta temperatura torna a baixar.

Finalment, cal destacar les gràfiques de l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{1,5}$ . La diferència principal de les corbes d'aquest aliatge amb les altres és la detecció d'un pic d'intensitat elevada a una temperatura de 210K. Aquest pic està relacionat amb l'efecte Hopkinson. Aquest efecte és present en certs aliatges ferromagnètics a temperatures a prop però inferiors a la temperatura de Curie del material.

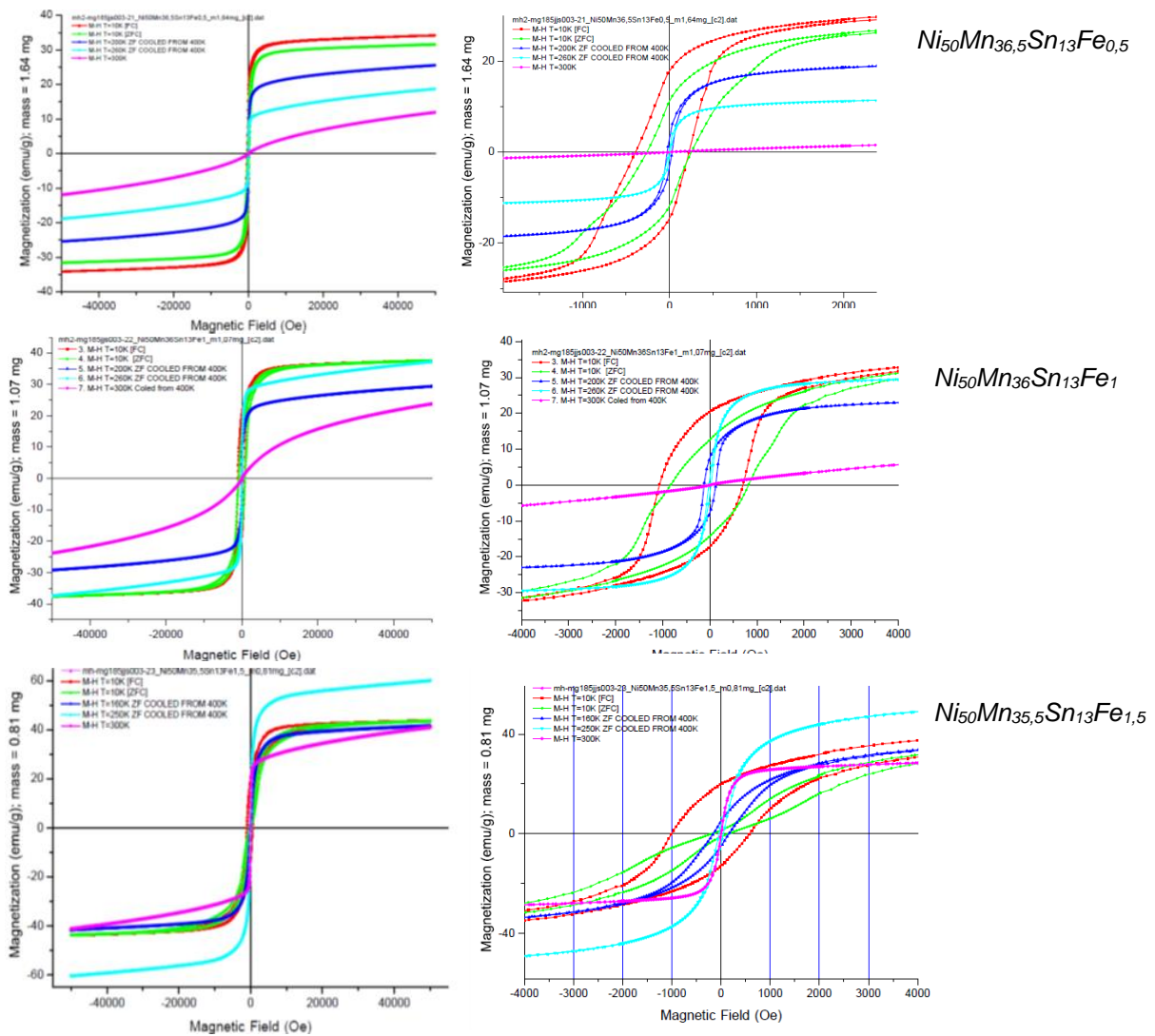
L'efecte Hopkinson és present en certs materials ferromagnètics i és detectable en les corbes termomagnètiques, com les de l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{1,5}$ . Aquest efecte causa un augment molt significatiu en la magnetització d'un material. En les corbes termomagnètiques, l'efecte Hopkinson es detecta en forma de pic i a una temperatura inferior a la temperatura de Curie. Aquest efecte ha sigut observat tant en materials ferromagnètics tous com durs<sup>[11]</sup>. L'efecte Hopkinson s'associa principalment amb el moviment de les parets o fronteres dels dominis magnètics.

#### 4.4. Cicles d'histeresi magnètica

En aquests tipus de caracterització, l'objectiu principal és obtenir una sèrie de corbes que il·lustren el comportament magnètic de la mostra analitzada en funció d'un camp magnètic extern. Aquestes variacions en el camp magnètic aplicat es realitzen a una temperatura constant. Per visualitzar l'efecte que té la temperatura s'ha de realitzar la caracterització per diferents temperatures. La caracterització a una temperatura concreta proporciona una de les corbes obtingudes en aquest anàlisi. Per tant, cada una de les corbes obtingudes està relacionada amb una temperatura concreta. A continuació s'adjunten les corbes obtingudes pels tres aliatges. La [Figura 20](#) correspon a les corbes obtingudes per cada aliatge (ordenades en files) i una ampliació de la zona central d'aquestes.



A continuació s'adjunten les corbes obtingudes pels tres aliatges en La [Figura 20](#).



**Figura 19:** Corbes de l'evolució de la magnetització dels aliatges en forma de cinta en funció del camp magnètic extern aplicat i a diferents temperatures.

De les corbes anteriors s'identifiquen els seus punt més característics. Aquests punts són: la magnetització de saturació ( $M_S$ ), la romanència ( $M_R$ ), la raó de quadratura ( $M_R/M_S$ ) i la coercitivitat ( $H_C$ ). La [Taula 11](#) resumeix aquests el valors d'aquests punts de les corbes de la [Figura 20](#).

Aliatge	Corba	$M_S$ (emu/g)	$M_R$ (emu/g)	$M_R/M_S$	$H_C$ (Oe)
<i>Ni<sub>50</sub>Mn<sub>36,5</sub>Sn<sub>13</sub>Fe<sub>0,5</sub></i>	10K ZFC (verd)	32	11	0,344	258
	200K ZF (blau marí)	25	3	0,120	63
	260K ZF (blau cel)	19	2	0,105	47
<i>Ni<sub>50</sub>Mn<sub>36</sub>Sn<sub>13</sub>Fe<sub>1</sub></i>	10K ZFC (verd)	37	12	0,324	825
	200K ZF (blau marí)	29	9	0,310	175
	260K ZF (blau cel)	37	5	0,135	25
<i>Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35,5</sub>Sn<sub>13</sub>Fe<sub>1,5</sub></i>	160K ZF (blau marí)	42	7	0,167	150
	250K ZF (blau cel)	60	0	0,000	≈0
	300K (fúcsia)	40	0	0,000	≈0

**Taula 11:** Resum dels punts característics dels cicles d'histeresi magnètica de la [Figura 19](#).

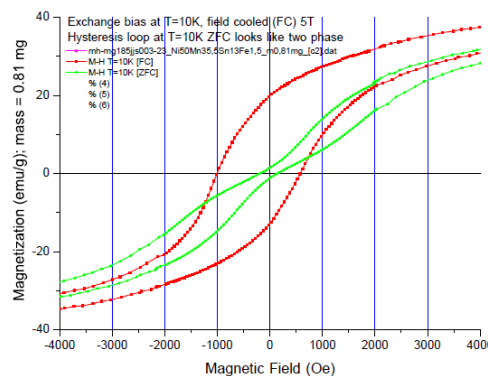
La primera observació de la taula anterior és que no s'inclouen totes les corbes de la [Figura 20](#). En el cas de la corba mesurada a 300K (color fúcsia) pels aliatges de  $Ni_{50}Mn_{36,5}Sn_{13}Fe_{0,5}$  i de  $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{13}Fe_1$ , en els dos casos aquesta corba té un comportament diferent a les altres (no presenta un valor per la magnetització de saturació d'entre altres diferències). Cal recordar que la temperatura de Curie de la fase austenítica d'aquests dos aliatges es troba per sota dels 300K. És per aquest motiu que el comportament magnètic dels aliatges és diferent a les altres corbes mesurades a temperatures inferiors a les de Curie.

La corba mesurada a 10K FC (color vermell) tampoc s'inclou a la [Taula 11](#) per cap dels tres aliatges. El motiu és perquè aquesta corba no està centrada com les altres. Aquest fenomen es coneix com *Exchange Bias*. Quan això succeeix s'acostuma a donar el valor de la magnetització de saturació, un valor màxim i un valor mínim per la coercitivitat i la semisuma dels valors màxim i mínim de la coercitivitat en valor absolut. L'efecte *Exchange Bias* o intercanvi de polarització es produeix quan en un material hi ha zones amb una resposta ferromagnètica (FM) i d'altres antiferromagnètiques (AFM). Les zones estan en contacte i es dona una forta interacció magnètica entre elles. El resum d'aquestes valors es dona a la [Taula 12](#).

Aliatge	Corba	$M_s$ (emu/g)	$H_{c,max}$ (Oe)	$H_{c,min}$ (Oe)	Semisuma
$Ni_{50}Mn_{36,5}Sn_{13}Fe_{0,5}$	10K FC (vermell)	35	219	-383	82
$Ni_{50}Mn_{36}Sn_{13}Fe_1$	10K FC (vermell)	37	700	-1074	187
$Ni_{50}Mn_{35,5}Sn_{13}Fe_{1,5}$	10K FC (vermell)	42	584	-1000	208

[Taula 12](#): Resum de valors per les corbes 10K FC dels tres aliatges.

La última corba no inclosa en la [Taula 11](#) és la corba mesurada a 10K ZFC (color verd) de l'aliatge de  $Ni_{50}Mn_{35,5}Sn_{13}Fe_{1,5}$ . El motiu de no incloure aquesta corba a la [Taula 11](#) és una anomalia visible en la [Figura 21](#).



[Figura 21](#): Ampliació de les corbes mesurades a 10K FC (vermell) i ZFC (verd) de l'aliatge de  $Ni_{50}Mn_{35,5}Sn_{13}Fe_{1,5}$ .

L'anomalia és el fet que sembla que hi hagi dos cicles d'histeresi magnètica. Una explicació del perquè d'aquesta anomalia pot estar relacionat amb les fases de la mostra. Amb la caracterització termomagnètica s'ha pogut observar com la magnetització de la mostra pateix canvis significatius en les transformacions estructurals. Per tant, és molt probable que coexistissin dues fases magnètiques en la mostra a l'hora de realitzar aquest cicle d'histeresi. Aquesta coexistència afectaria directament als resultats experimentals.

Finalment, cal fer referència a les tendències de les corbes incloses a la [Taula 11](#). La tendència principal de les corbes és la disminució dels valors dels punts característics del cicle d'histeresi magnètica ( $M_S$ ,  $M_R$  i  $H_C$ ) a mesura que s'augmenta la temperatura. Això és cert per totes les corbes amb l'excepció d'una: la corba mesurada a 250K ZF (color blau cel) de l'aliatge de  $Ni_{50}Mn_{35.5}Sn_{13}Fe_{1.5}$ . Aquesta temperatura es troba molt a prop de la temperatura de pic causat per l'efecte Hopkinson, 210K. L'efecte Hopkinson provoca un augment molt significatiu de la magnetització del material. En conseqüència, les temperatures properes a aquest pic presenten una magnetització superior.

En conclusió, les corbes dels cicles d'histeresi magnètica presenten un comportament magnèticament tou a temperatures properes a la temperatura ambient. El comportament magnèticament tou es caracteritza per valors baixos de coercitivitat i valors elevats de magnetització de saturació. Per les aplicacions en el camp de cicles de refrigeració magnètica, un comportament magnèticament tou és el comportament desitjat<sup>[12-14]</sup>. Per tant, a partir de les corbes dels cicles d'histeresi magnètica analitzades, es conclou que els tres aliatges analitzats en aquest capítol són clars candidats per aplicacions on es requereixi un comportament magnèticament tou a temperatures properes a la temperatura ambient.

## 5. ALIATGES EN FORMA DE MICROFIL

En aquest capítol s'analitzen els aliatges obtinguts en forma de microfil i els seus composts. Els microfils estan formats per un nucli ferromagnètic i un recobriment ceràmic exterior. Els aliatges utilitzats en els nuclis ferromagnètics són l'aliatge  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}$  i l'aliatge  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ . Per tant, els microfils analitzats en aquest capítol tenen un nucli del tipus Heusler. En concret, l'aliatge de  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}$  és un aliatge Heusler no estequiomètric mentre que, l'aliatge de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ , és un aliatge Heusler estequiomètric.

Els aliatges  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}$  i  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ , s'obtenen emprant les quantitats adequades de Ni, Mn i In pel primer i Ni, Mn i Ga pel segon, com a precursors, amb una puresa del 99%. Els precursors es fonen en un forn de fusió per arc per assegurar-ne la homogeneïtat composicional. Posteriorment, la peça obtinguda es torna a fondre en emprant la tècnica de Taylor-Ulitovsky<sup>[15]</sup>, i és injectada en forma de microfil, a diferència dels aliatges del capítol anterior que es conformen en forma de cinta. Durant la solidificació en que es forma el microfil, aquest es recobreix amb una recobriment de quars. Com s'ha descrit anteriorment en el Capítol 2, aquest microfils amb el recobriment de quars han estat produïts pel *Grupo de Magnetismo y Materiales Magnéticos* (GMMMT) de la *Universidad del País Vasco*. Tot el procés d'obtenció del microfil es realitza sota atmosfera controlada d'argó per evitar l'oxidació.

Es realitza l'anàlisi estructural de l'aliatge ferromagnètic del nucli del microfil per DRX per determinar les estructures cristal·logràfiques i els corresponents paràmetres de cel·la presents en l'aliatge. A més a més, es determina el comportament magnètic del microfil a partir de la raó geomètrica del quocient entre el diàmetre del nucli ferromagnètic i el diàmetre del microfil incloent el recobriment de quars. No obstant, per obtenir les dades necessàries per determinar el comportament magnètic de l'aliatge és necessari l'estudi de la morfologia interna del compost mitjançant el SEM.

Per obtenir el compost amb el reforç de l'aliatge se segueix el següent procediment:

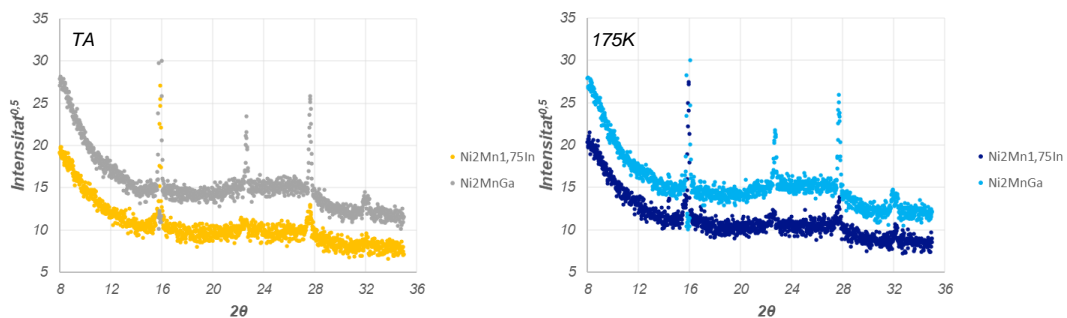
- 1r. Preparar el material de reforç per ajustar-lo al motlle de la [Figura 8](#) (Capítol 3).
- 2n. Preparar la mescla reïna-catalitzador tenint en compte la ràtio de 10:4.
- 3r. Col·locar el material de reforç en el motlle i afegir-hi la mescla preparada en el pas anterior.
- 4t. Deixar que la mescla reïna catalitzador es curi durant 16 hores a temperatura ambient.
- 5è. Extreure el compost del motlle i preparar-lo pels assajos.

L'estudi de la morfologia interna del compost es realitza mitjançant el SEM. Finalment, es determina el comportament dinamomecànic en funció de la temperatura del compost resultant, emprant DTMA.

### 5.1. Anàlisi estructural (DRX) dels aliatges

L'anàlisi per difracció de raigs X, DRX, es realitza a partir dels difractograms obtinguts per cada aliatge. Aquest difractogrames s'han obtingut a l'*European Synchrotron Research Facility*, ESRF, com alguns dels difractogrames del capítol anterior. Pels dos aliatges s'han obtingut dos difractogrames: un a temperatura ambient i l'altre a 175K, per un rang d'angles,  $2\theta$ , comprès entre  $8^\circ$  i  $35^\circ$  i amb una longitud d'ona del feix incident de  $0,56518\text{\AA}$ . A partir d'aquests difractogrames s'obtenen diferents paràmetres estructurals dels aliatges. Concretament s'analitzen les estructures cristal·logràfiques presents i es determinen els seus paràmetres de cel·la.

La [Figura 21](#) correspon als difractogrames dels aliatges de  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}$  (groc i blau marí) i de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  (gris i blau cel) analitzats en aquest capítol i mesurats pel grup de recerca de la UdG en les instal·lacions de l'ESRF a Grenoble.



**Figura 21:** Difractogrames proporcionats per l'ESRF a temperatura ambient (esquerra) i a 175K (dreta) pels aliatges de  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}$  i  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ .

L'ajust dels difractogrames es realitza mitjançant el programari MAUD aplicant el mètode de Rietveld (veure **Annex C: Difracció de Raigs X**). A partir dels resultats de l'ajust, es confecciona la [Taula 13](#). La [Taula 13](#) inclou el paràmetre de residu ponderat de perfil ( $R_{wp}$ ), el residu de Bragg ( $R_b$ ), el residu esperat de perfil ( $R_{exp}$ ), la qualitat de l'ajust (GoF), l'estructura o estructures cristal·logràfiques detectades i els corresponents paràmetres de cel·la.

Aliatge	Temperatura	$R_{wp}$ (%)	$R_b$ (%)	$R_{exp}$ (%)	GoF	Estructura	Paràmetres (Å)
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}$	Ambient	17,263	11,143	9,195	1,88	$L2_1$ (100%)	$a=6,23 \pm 0,08$
	175K	16,437	12,115	8,465	1,94	14M (100%)	$a=6,09 \pm 0,14$ $b=7,03 \pm 0,17$ $c=32,17 \pm 0,26$
$\text{Ni}_2\text{MnGa}$	Ambient	14,341	9,777	6,322	2,27	$L2_1$ (100%)	$a=6,15 \pm 0,08$
	175K	12,852	8,772	6,197	2,07	14M (100%)	$a=5,35 \pm 0,16$ $b=5,08 \pm 0,09$ $c=26,88 \pm 0,41$

**Taula 12:** Resum dels resultats de l'ajust per MAUD pels dos aliatges en forma de microfil.

Els valors de la qualitat de l'ajust, GoF, i el paràmetre de residual ponderat de perfil,  $R_{wp}$ , pels quatre ajustos cauen dins dels límits del criteri de Kisi. A més a més, els valors obtinguts per l'aliatge de  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}$  també cauen dins dels límits del criteri de Lutteroti ja que el valor de GoF és inferior a 2. Això implica que els ajustos obtinguts per MAUD són molt bons.

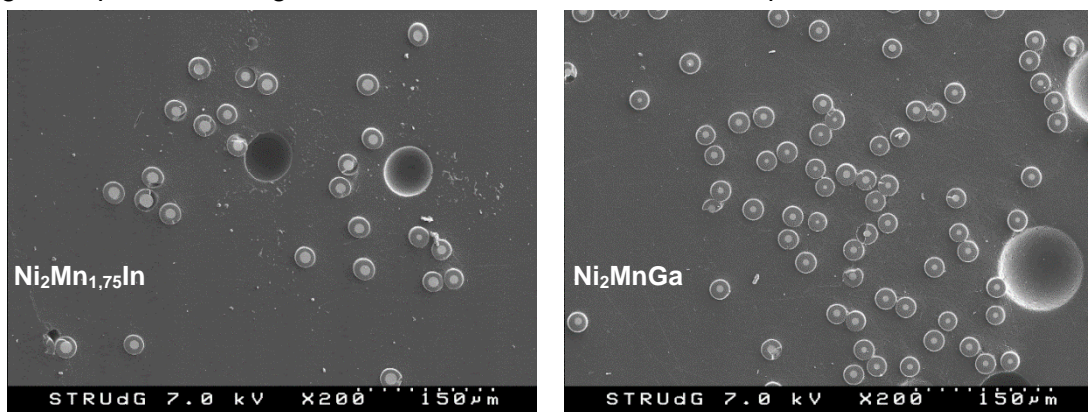
Analitzant els resultats referents a les estructures cristal·logràfiques, s'observa una gran similitud entre els dos aliatges. A temperatura ambient, els dos aliatges són monofàsics amb una estructura austenítica  $L2_1$  i en canvi, a la temperatura de 175K ambdós aliatges són martensítics monofàsics amb una estructura ortoròmbica 14M. El fet de què es detectin dues estructures, a diferents temperatures, implica que els aliatges han patit la transformació estructural martensita austenita. A temperatura ambient la fase estable és l'estructura cúbica ordenada del tipus  $L2_1$ , que és una estructura característica dels aliatges Heusler. A 175K, la fase estable és la ortoròmbica modulada 14M. L'estructura 14M, com s'ha descrit anteriorment, és una estructura típica de la fase martensítica.

De l'anàlisi estructural es pot concloure que entre la temperatura ambient i 175K, els aliatges  $Ni_2Mn_{1,75}In$  i  $Ni_2MnGa$  pateixen la transformació martensítica

## 5.2. Anàlisi morfològica (SEM) del compost

Amb l'objectiu d'observar i caracteritzar el compost format entre la reïna i el microfil, es realitza l'estudi de la morfologia interna del compost emprant un microscopi electrònic, SEM. Les observacions es porten a terme a temperatura ambient, emprant l'impacte de feixos d'electrons accelerats amb una diferència de potencial de 7000 V sobre la mostra preparada pels propis tècnics dels Serveis Tècnics de Recerca del Parc Tecnològic de la Universitat de Girona.

La [Figura 22](#) són dues imatges de la secció transversal dels composts reforçats amb els aliatges ampliat 200 vegades i amb un factor d'escala de  $150\mu m$ .

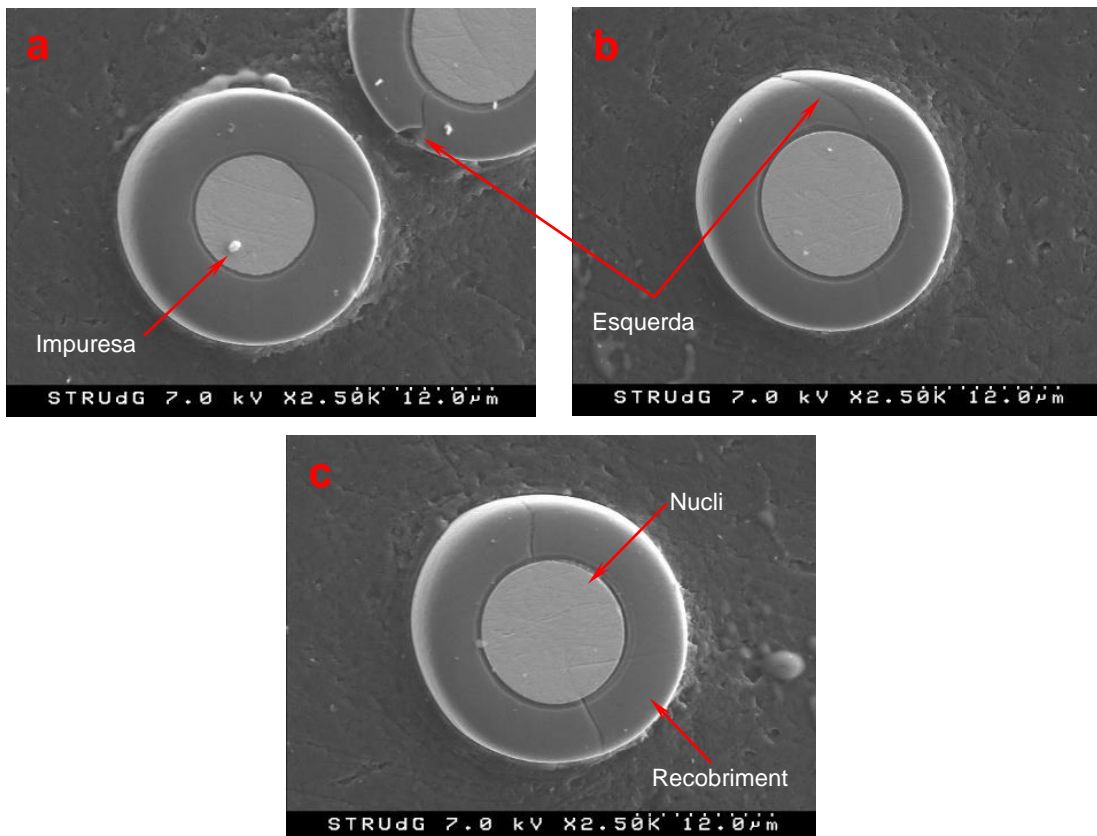


[Figura 22](#): Ampliació de la secció transversal del compost format a partir de l'aliatge de  $Ni_2Mn_{1,75}In$  (esquerra) i per l'aliatge de  $Ni_2MnGa$  (dreta).

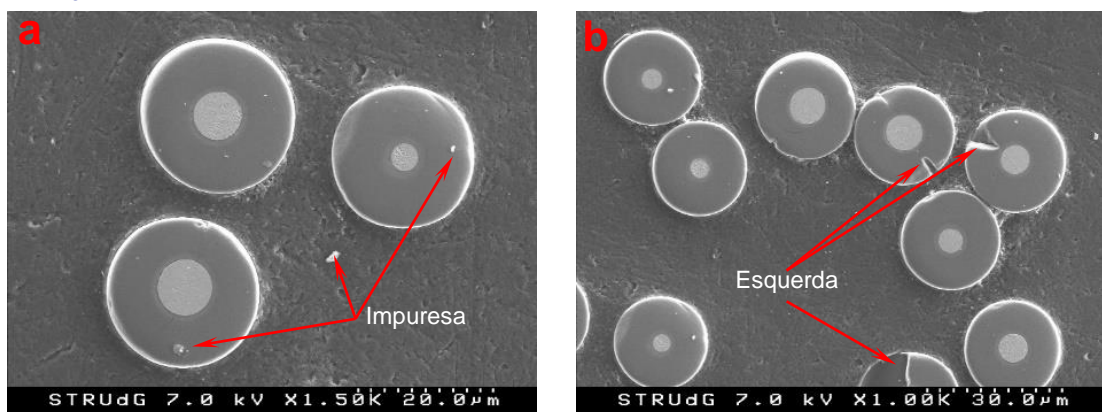
Amb aquesta darrera figura s'observa la col·locació dels microfils dins la reïna, així com, defectes microestructurals dins dels composts. Els punts blancs escampats per tota la secció són impureses que han contaminat el compost durant les fases de producció i preparació de la mostra per realitzar l'observació pel SEM. Aquestes impureses són, probablement, partícules de pols. A més a més, es poden observar dos cercles a cada imatge més grans que els microfils en la zona central de la imatge de  $Ni_2Mn_{1,75}In$  i en la zona dreta de la imatge de  $Ni_2MnGa$ . Aquests cercles són bombolles que es van formar en el moment d'obtenir el

compòsit. A l'afegir la reina en el motlle, es van generar bombolles que van quedar atrapades dins la matriu del polímer.

A continuació, es presenten dues figures. La [Figura 23](#) presenta tres imatges ampliades 2500 vegades per poder observar la secció d'un microfil a l'hora de l'aliatge de  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}$  i amb un factor d'escala de  $12\mu\text{m}$ . La [Figura 24](#) presenta dues imatges ampliades 1500 i 1000 vegades amb factors d'escala de  $20\mu\text{m}$  i de  $30\mu\text{m}$  respectivament. Aquesta figura agrupa més d'un microfil de l'aliatge de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  per imatge per poder-los comparar.



[Figura 23](#): Ampliació de la secció transversal del compòsit reforçat amb l'aliatge de  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}$ .



[Figura 24](#): Ampliació de la secció transversal del compòsit reforçat amb l'aliatge de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ .

Un dels aspectes a analitzar fa referència a l'adhesió de la reïna al microfil. De les diverses imatges de la [Figura 23](#) i de la [Figura 24](#) s'observa com l'adhesió es produeix al llarg de tota la circumferència exterior del microfil (recobriment ceràmic). La importància de l'adhesió és elevada per tal de garantir que la proveta analitzada sigui un compost polimèric amb un reforç ferromagnètic i no uns microfils envoltats per una capa de reïna d'epòxid. En futurs estudis caldria homogeneïtzar la distribució de microfils en el compost i estudiar-ne la seva fractura.

En les dues figures anteriors, es detecten, a part de les impureses prèviament descrites, defectes que afecten sobretot al recobriment ceràmic dels microfils. Aquestes línies corresponen a esquerdes que s'han generat durant la preparació de les mostres per l'observació pel SEM. A l'hora de polir la secció transversal, aquesta operació ha causat que es produïssin les esquerdes observades.

Finalment, cal fer referència a la variabilitat en els diàmetres del nucli ferromagnètic dels microfils de l'aliatge de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ . A la [Figura 24](#), aquesta no homogeneïtat en els diàmetres dels nuclis és molt evident. La possible explicació d'aquesta variabilitat dimensional està relacionada amb la producció del microfil. El procés de producció del microfil és un procés continu i complex i que es veu afectat per moltes variables, entre elles temperatura, velocitat de solidificació... i, en conseqüència, es produeixen discrepàncies en els mides micromètriques dels diàmetres del fil.

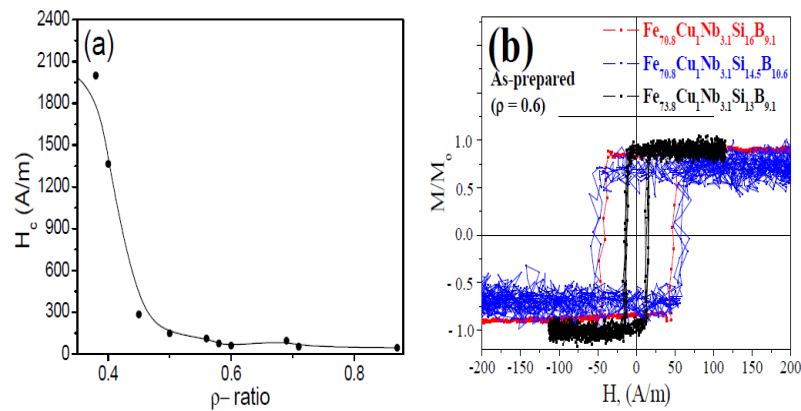
### 5.3. Comportament magnètic de l'aliatge

A partir de l'observació per SEM es poden estimar els diàmetres del nucli ferromagnètic i del microfil (amb el recobriment ceràmic). Amb aquests dos diàmetres es pot definir un nou paràmetre que fa referència a la geometria del microfil, un paràmetre de raó geomètrica  $\rho$ -Ràtio. Aquesta raó geomètrica és el quocient entre el diàmetre del nucli ferromagnètic i el diàmetre total del microfil.

Segons A. Zhukov et al. existeix una relació entre el valor d'aquesta raó geomètrica amb la coercitivitat,  $H_c$ <sup>[16]</sup>. La coercitivitat és un paràmetre magnètic que normalment es determina/mesura en el cicle d'histeresi magnètic d'un material ferromagnètic. La coercitivitat es defineix com la intensitat de camp magnètic extern,  $H$ , necessari perquè la magnetització total d'un material ferromagnètic sigui nul·la. És a dir, si s'aplica un camp magnètic extern amb una intensitat igual a la coercitivitat, la magnetització del material que es trobi en la regió afectada per aquest camp magnètic serà zero.



La [Figura 25](#) és la representació gràfica de la relació entre la raó geomètrica i la coercitivitat procedents dels diferents estudis sobre aliatges de base Fe-Cu-Nb dopats amb Si i B realitzats per A. Zhukov et al.<sup>[16]</sup>



[Figura 25](#): A. Zhukov et al. Dependència de la coercitivitat amb la  $p$ -Ràtio. Crystals, feb. 2017, p.7.

La [Figura 25a](#) és la gràfica que relaciona la coercitivitat amb la raó geomètrica  $p$ -Ràtio. D'aquesta gràfica es pot observar com a partir d'una raó de 0,6 el valor de la coercitivitat és propera a zero. L'efecte de la coercitivitat es pot veure a la [Figura 25b](#). Si la coercitivitat és baixa, la histèresi magnètica disminueix ajustant-se cada vegada més a la forma d'una sigmoide. Gràfiques, com la presentada a la [Figura 25b](#), són imprescindibles per entendre el comportament magnètic de l'aliatge que s'estigui analitzant. Per aquest motiu, també és important entendre la tendència de la coercitivitat per poder entendre les gràfiques com les de la [Figura 25b](#) ja que la coercitivitat és una de les característiques principals d'aquests tipus de gràfiques.

A partir de la informació extreta de les micrografies obtingudes amb el SEM, es crea la [Taula 14](#) on es mostra els diàmetres del nucli i del microfil incloent el recobriment de quars i la raó geomètrica dels microfils de la [Figura 23](#) i de la [Figura 24](#). i, a més a més, s'inclouen altres dades de diferents autors. Aquests autors són V. Vega et al.<sup>[17]</sup>, que presenta els diàmetres per un microfil amb un nucli de  $\text{Ni}_{59}\text{Mn}_{23,5}\text{In}_{17,5}$  (Heusler no estequiomètric), i A. Zhukov et al.<sup>[18]</sup> en un estudi d'un aliatge de tipus Heusler estequiomètric de composició  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ .

A continuació s'adjunta la [Taula 14](#).

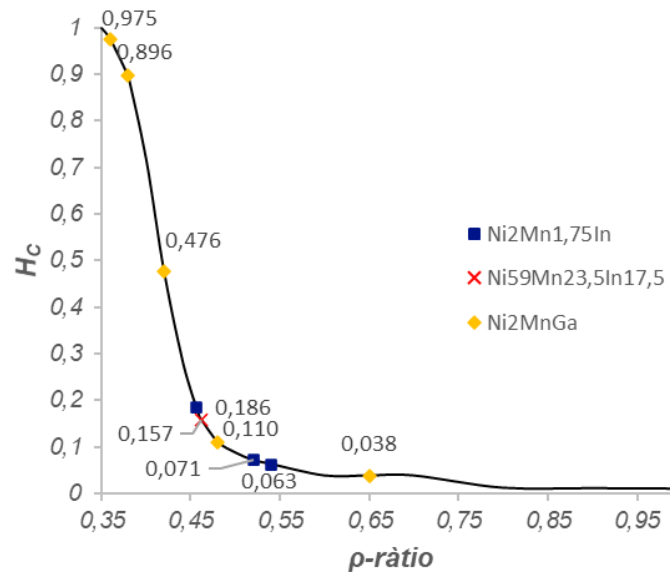
Aliatge	Diàmetre nucli ( $\mu\text{m}$ )	Diàmetre microfil ( $\mu\text{m}$ )	$\rho$ -Ràtio
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}^*$	12,81	24,70	0,519
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}^*$	10,72	23,53	0,456
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}^*$	12,58	23,30	0,540
$\text{Ni}_{59}\text{Mn}_{23,5}\text{In}_{17,5}$ <sup>[14]</sup>	19,30	41,80	0,462
$\text{Ni}_2\text{MnGa}^*$	8,16	22,72	0,359
$\text{Ni}_2\text{MnGa}^*$	8,16	21,84	0,374
$\text{Ni}_2\text{MnGa}^*$	6,99	23,07	0,303
$\text{Ni}_2\text{MnGa}$ <sup>[15]</sup>	6,50	10,00	0,650
$\text{Ni}_2\text{MnGa}$ <sup>[15]</sup>	15,50	32,50	0,477
$\text{Ni}_2\text{MnGa}$ <sup>[15]</sup>	5,20	8,00	0,650
$\text{Ni}_2\text{MnGa}$ <sup>[15]</sup>	22,30	34,75	0,642

[Taula 14](#): Determinació de la  $\rho$ -Ràtio per diferents microfils incloent els analitzats en aquest projecte (\*) i resultats d'altres autors referenciats en la taula.

De la taula anterior es destaca la variabilitat en els diàmetres de tots els microfils analitzats. Aquesta variabilitat és observable tant en els diàmetres dels nuclis ferromagnètics com en els diàmetres dels microfils complets incloent el recobriment ceràmic. En conseqüència, el valor de la  $\rho$ -Ràtio no és el mateix per cada microfil.

La gràfica de la [Figura 26](#) representa l'evolució de la coercitivitat en funció de la  $\rho$ -Ràtio. Aquesta gràfica s'obté a partir de la gràfica de la [Figura 25](#) presentada per A. Zhukov et al. La diferència però, entre aquestes dues figures és que la [Figura 26](#) presenta els valors de la coercitivitat normalitzades a 1 a partir dels resultats de la [Figura 25](#). En aquest estudi es considera que l'evolució de la coercitivitat amb la  $\rho$ -Ràtio és la mateixa pels aliatges obtinguts en forma de microfil. De manera general, només es pot assegurar la tendència a la disminució de la coercitivitat a mesura que el valor de  $\rho$ -Ràtio augmenta, tal i com indiquen la [Figura 25](#) i la [Figura 26](#).

A continuació s'adjunta la [Figura 26](#) on es representen els valors de la  $\rho$ -Ràtio calculats en la [Taula 14](#).



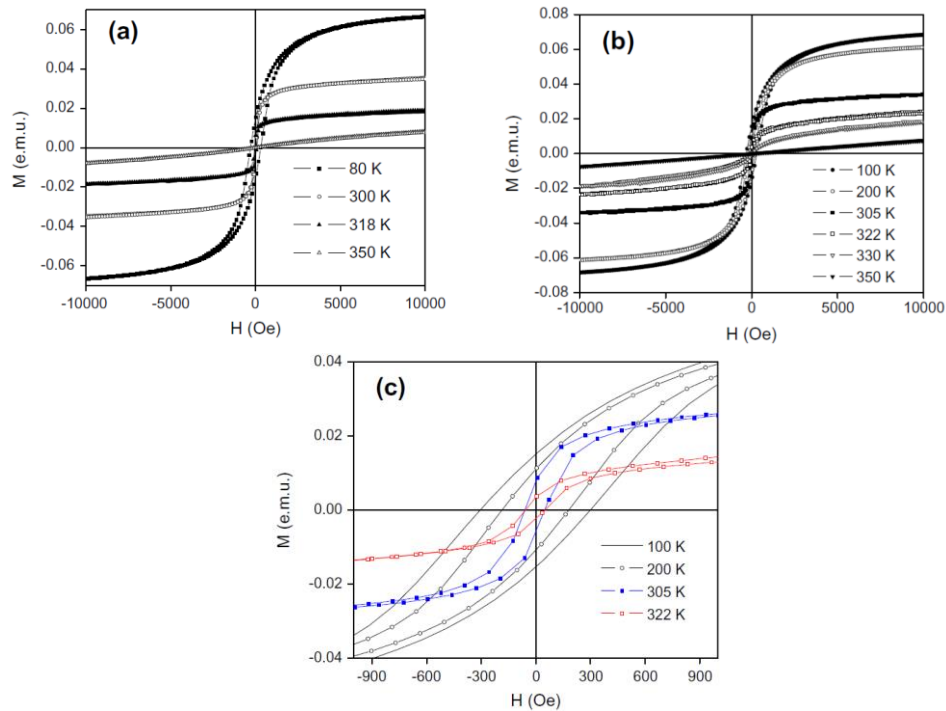
[Figura 26](#): Corba normalitzada de la coercitivitat en funció de la  $\rho$ -Ràtio.

D'aquesta darrera figura destaquen els punts de l'aliatge de Ni<sub>2</sub>MnGa (groc). Cal remarcar que alguns dels microfils de Ni<sub>2</sub>MnGa analitzats en aquest projecte presenten valors de la  $\rho$ -Ràtio per sota del límit inferior de la [Figura 26](#). Per aquest motiu, no s'han inclòs a la [Taula 14](#) atès que no són comparables amb els altres resultats. Per altra banda, aquests microfils presenten valors de la  $\rho$ -Ràtio molt diferents entre ells. Això implica que les propietats magnètiques per aquest aliatge són molt sensibles a la geometria del microfil. Una hipòtesi és que els microfils amb molt baix valor de la  $\rho$ -Ràtio presentin un valor de la coercitivitat normalitzada proper a 1.

D'acord amb la darrera figura, la coercitivitat dels aliatges de Ni<sub>2</sub>MnGa de l'estudi d'A Zhukov et al. ha de ser baix. Per valors baixos de coercitivitat s'obté un comportament magnèticament tou, que és el comportament desitjat per la aplicabilitat d'aquest aliatge.

L'estudi d'A Zhukov et al. inclou els cicles d'histeresi magnètica pels dos aliatges amb una  $\rho$ -Ràtio de 0,650 representats en la [Figura 27](#). En aquesta figura s'inclou una ampliació dels cicles del tercer microfil de la [Taula 14](#) (c).

A continuació es presenta la [Figura 27](#) amb els corresponents cicles d'histèresi magnètica.

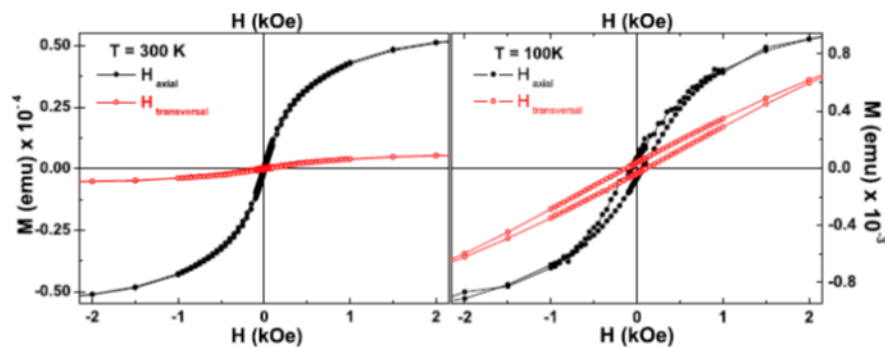


[Figura 27](#): A. Zhukov et al. Cicles d'histèresi magnètica per dos microfils amb nucli de  $Ni_2MnGa$ . *Journal of Alloys and Compounds*, núm. 525, abr. 2013, p.75.

D'aquesta darrera figura s'observa que el comportament de l'aliatge és magnèticament tou. Els valors de la coercitivitat són baixos, entre 65 Oe a 322K i 300 Oe a 100K, i, per tant, confirmen la hipòtesi plantejada a partir dels resultats de la [Figura 26](#). A més a més, sembla que la consideració plantejada anteriorment es compleix. Aquesta consideració determinava que l'evolució de la coercitivitat amb la  $\rho$ -Ràtio és la mateixa pels aliatges obtinguts en forma de microfil independentment de la seva composició química.

Per la seva banda, els aliatges  $Ni_2Mn_{1,75}In$  i  $Ni_{59}Mn_{23,5}In_{17,5}$  tenen una coercitivitat normalitzada a 1 compresa entre 0,063 i 0,186. Aquests valors indiquen que la coercitivitat és baixa i, per tant, el comportament magnètic dels microfils és tou.

V. Vega et al. presenta els cicles d'histèresi magnètica pel microfil amb nucli de  $Ni_{59}Mn_{23,5}In_{17,5}$ . Aquest cicles s'inclouen a la [Figura 28](#). En aquest cas, els cicles han sigut obtingut a 100K (b) i a 300K (a).



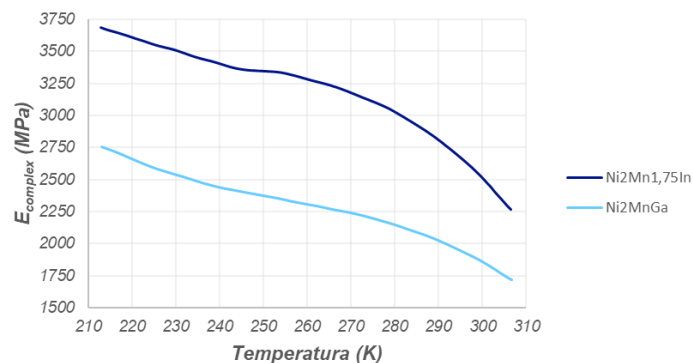
[Figura 27](#): V. Vega et al. Cicles d'histèresi magnètica pel microfil amb nucli de  $Ni_{59}Mn_{23,5}In_{17,5}$ . *Journal of Applied Physics*, núm. 112, ag. 2012, p.3.

Les observacions d'aquesta darrera figura conclouen que el comportament de l'aliatge és magnèticament tou atès que presenta valors de coercitivitat molt baixos, 47 Oe a 300K i 125 Oe a 100K. Es torna a confirmar la hipòtesi plantejada a partir dels resultats de la [Figura 26](#). Amb això, s'afirma la consideració que l'evolució de la coercitivitat amb la  $\rho$ -Ràtio és la mateixa pels aliatges obtinguts en forma de microfil de forma similar a l'aliatge de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ .

#### 5.4. Caracterització dinamomecànica (DTMA) del compòsit

Les mesures dinamomecàniques es porten a terme en un rang de temperatures entre 210 i 310K amb una freqüència de 5Hz i amb una velocitat d'escalfament de 10K/min emprant provetes de compòsits amb les dimensions de 20x5x2mm definides en el Capítol 3. A partir d'aquestes mesures dinamomecàniques es pot analitzar l'evolució de diversos paràmetres en funció de la temperatura. Concretament s'analitza l'evolució del mòdul complex, elàstic i viscos i també l'evolució del paràmetre de desfasament  $\tan\delta$ . Degut al

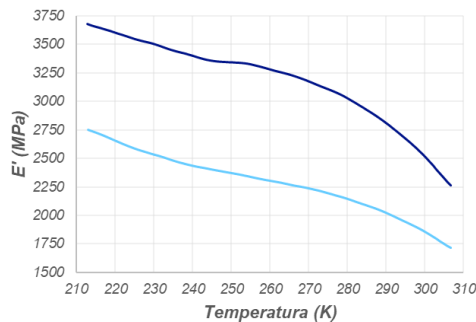
Les dades obtingudes de la evolució del mòdul complex del compòsit en funció de la temperatura es representen en la [Figura 28](#).



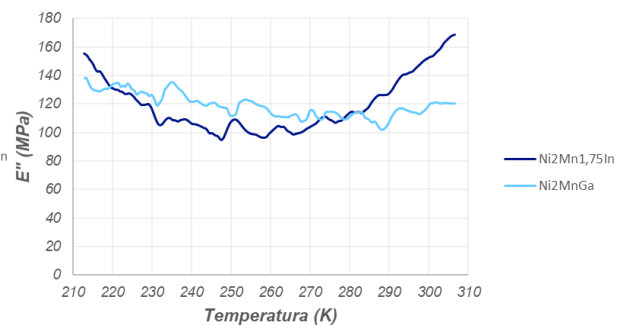
[Figura 28](#): Corba del mòdul complex en funció de la temperatura obtinguda per DTMA.

De la [Figura 28](#) es pot observar un canvi en la tendència de la corba corresponent a l'aliatge de  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}$  a una temperatura d'aproximadament 245K. De la corba corresponent a l'aliatge de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  només es detecta un petit canvi de pendent en la zona central. Aquests canvis no són pronunciats i, per tant, no es pot confirmar que correspongui a un canvi de fase com la transició magnètica. Per acabar de conèixer el comportament dels compòsits en aquest rang de temperatures, s'analitza l'evolució del mòdul elàstic ( $E'$ ) i viscos ( $E''$ ) dels compòsits en funció de la temperatura.

L'evolució del mòdul elàstic es representa a la [Figura 29](#) i del mòdul viscós es recull a la [Figura 30](#).



[Figura 29](#): Corba del mòdul elàstic ( $E'$ ) en funció de la temperatura obtinguda per DTMA.



[Figura 30](#): Corba del mòdul viscós ( $E''$ ) en funció de la temperatura obtinguda per DTMA.

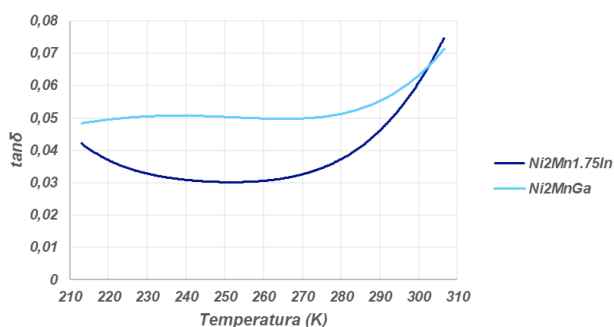
Els resultats del comportament del mòdul elàstic ([Figura 11](#)) presenten una tendència similar al del mòdul complex. S'observa un petit canvi en la corba de Ni<sub>2</sub>Mn<sub>1,75</sub>In a una temperatura d'aproximadament 245K i un petit canvi de pendent en la zona central de la corba de Ni<sub>2</sub>MnGa. Encara que d'aquesta gràfica no es pugui extreure conclusions definitives, el que sí que es pot afirmar és que no s'ha detectat un canvi estructural en la mostra. Aquesta variació en les corbes podria ser degut a un procés de relaxació de la matriu polimèrica. Aquest procés de relaxació pot causar que el valor del mòdul elàstic sigui inferior. El procés de relaxació apareix en materials que es troben sotmesos a una deformació durant un cert interval de temps. Aquesta deformació pot causar una deformació plàstica no desitjada i, en conseqüència, un valor de mòdul elàstic inferior a causa d'aquesta deformació plàstica no desitjada. A més a més, a partir d'aproximadament 260K les dues corbes del mòdul elàstic comencen a disminuir de forma notable. L'explicació més probable que justifiqui aquest canvi és la temperatura de vitrificació del polímer. A mesura que la temperatura augmenta i s'acosta a la de vitrificació, el mòdul elàstic disminueix notablement.

Una altra interpretació relacionada amb el canvi de tendència de la corba podria ser degut a moviments de grups funcionals o fins i tot dels propis enllaços. No obstant, per la reïna d'epòxid RSF 816 no s'han detectat aquestes variacions en propietats a temperatures tan baixes. Per aquest motiu, cal analitzar l'evolució del mòdul viscós dels composts per entendre el que succeeix a una temperatura de 245K en la corba de Ni<sub>2</sub>Mn<sub>1,75</sub>In i en la zona central de la corba de Ni<sub>2</sub>MnGa.

Un comportament diferent es troba amb el mòdul viscós ([Figura 30](#)). En la corba corresponent a l'aliatge de Ni<sub>2</sub>Mn<sub>1,75</sub>In, a una temperatura d'aproximadament 248K, la tendència de la corba canvia amb un creixement del valor del mòdul viscós per temperatures superiors a 248K. A més a més, a partir de 260K aquesta corba adquireix una tendència ascendent pronunciada. En canvi, la corba de l'aliatge de Ni<sub>2</sub>MnGa només presenta un petit canvi en la seva tendència a partir de 260K on la corba adquireix una tendència ascendent. Similarment a les corbes dels mòduls complex i elàstic, la trajectòria ascendent a temperatures superiors a 260K està

relacionada amb la temperatura de vitrificació del polímer. A diferència però de les altres corbes, l'efecte de la temperatura de vitrificació causa un augment significatiu en el valor del mòdul viscos. Cal remarcar, que en les corbes del mòdul viscos ([Figura 30](#)) s'observen moltes fluctuacions que segurament són degudes al soroll de fons de l'equip. No obstant, de forma similar al comportament del mòdul complex i del mòdul elàstic no permet extreure conclusions importants però si permet concloure que no té lloc cap canvi de fase dins l'interval de temperatures de l'assaig. En futurs estudis seria adient emprar una reïna amb una temperatura de transició vítria superior.

Per completar l'estudi del que succeeix en el rang de temperatures entre 245K i 248K pel compost reforçat amb l'aliatge de  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}$ , es representa la tangent del desfasament entre el mòdul elàstic i el viscos en funció de la temperatura ( $\tan\delta$ ). Encara que pel compost reforçat amb l'aliatge de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  no s'hagi detectat cap canvi, com en el cas de l'aliatge de  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}$ , es representa també l'evolució de la tangent del desfasament en funció de la temperatura. La [Figura 31](#) mostra el comportament de la  $\tan\delta$  en funció de la temperatura.



[Figura 31](#): Corba  $\tan\delta$  en funció de la temperatura obtinguda per DTMA.

En aquest cas, les corbes corresponents a cada compost prenen tendències molt diferents. Pel compost reforçat amb el microfil de  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}$ , s'observa com la tendència descendent de la corba canvia a aproximadament 248K. Entre 248 i 260K la corba s'estabilitza en un valor de 0,03. Però, a partir de 260K la corba adquireix una tendència ascendent. A mesura que s'augmenta la temperatura, la tendència de la corba continua ascendent i ho fa de manera més notable. El motiu d'aquest creixement notable és degut a la temperatura de vitrificació de la reïna. A mesura que augmenta la temperatura i s'arriba a aquesta temperatura, que en cas de la reïna RS 816 és de 333K, el valor del mòdul viscos augmenta molt notablement i, en conseqüència, també ho fa la tangent del desfasament entre el mòdul elàstic i viscos. Pel compost reforçat amb el microfil de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ , només s'observa un creixement notable a partir de 270K. Aquest creixement notable és degut a l'acostament a la temperatura de vitrificació del polímer. Aquests valors impliquen un comportament diferent del mateix polímer per aliatges de composició diferent ja que les tendències ascendents comencen a temperatures diferents. Una possible explicació per aquesta diferència està relacionada amb l'adhesió del polímer als microfils. Segurament, l'adhesió de la reïna als microfils de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  sigui millor i, per tant, disminueixi el caràcter viscos de la matriu polimèrica.

Mitjançant la informació extreta de les representacions gràfiques del comportament en funció de la temperatura del mòdul elàstic, del mòdul viscos i de la tangent del desfasament entre els dos mòduls, es pot concloure que, pel compòsit reforçar amb microfils de  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}$ , a una temperatura al voltant dels 248K hi ha un canvi que podria estar associat a relaxacions com a conseqüència del moviment de grups del polímer associats a la temperatura. Però, tal i com s'ha descrit anteriorment, a temperatures baixes la reïna d'epòxid no es veu afectada per aquestes relaxacions. A més a més, les gràfiques anteriors indiquen que no s'ha detectat un canvi de fase en cap dels dos compòsits analitzats.

No obstant, si s'analitza l'aliatge de  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}$  sol, diversos estudis, com el realitzat per R. Coll et al., situen la temperatura de Curie de l'aliatge a 246K<sup>[9]</sup>. Aquest fet podria indicar que els canvis de tendència observats en les [Figures 28-31](#) poden estar, també, relacionats amb la temperatura de Curie de l'aliatge. Per determinar si s'ha detectat o no la temperatura de Curie, seria necessària l'anàlisi del comportament magnètic del compòsit, ja que podria ser un efecte afavorit per una reïna amb una baixa temperatura de transició vítria. Si fos relacionat amb la temperatura de Curie, es podria concloure que el fet d'afegir la reïna i formar el compòsit, no afecta al comportament magnètic de l'aliatge atès que, la seva temperatura de Curie pràcticament no varia.

Amb els resultats aportats pel DTMA s'ha conclòs que no s'ha detectat un canvi estructural en cap dels dos compòsits analitzats. Segurament, les transformacions estructurals es donin a temperatures inferiors a 210K. Per tant, en futurs estudis s'hauria d'ampliar el rang de temperatures de l'assaig a temperatures més baixes per poder detectar les transformacions estructurals dels compòsits reforçats per microfils dels aliatges de  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}$  i  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ .



## 6. ALIATGES DEL TIPUS (Mn,Fe)<sub>2</sub>P

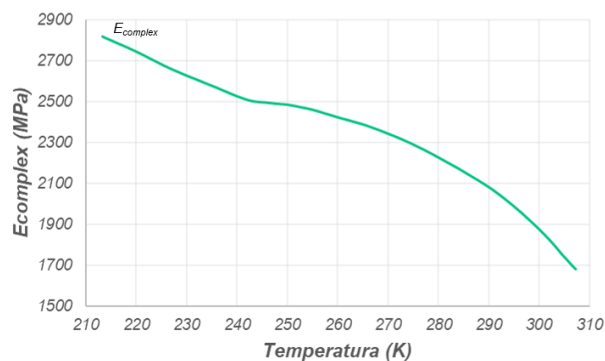
En aquest capítol s'analitza un aliatge que pertany a la família d'aliatges de base (Mn,Fe)<sub>2</sub>P. En forma de pastilla està etiquetada com a *Pastille A2*. Els aliatges d'aquesta família són aliatges amb efecte magnetocalòric. Aquests aliatges, com els aliatges Heusler, tenen una transformació magnètica però, a diferència dels Heusler, no tenen una transformació estructural.

La composició química de l'aliatge és (Mn<sub>1,25</sub>Co<sub>0,05</sub>Fe<sub>0,70</sub>)-(P<sub>0,45</sub>Si<sub>0,49</sub>B<sub>0,06</sub>). i s'obté emprant les quantitats adequades de Mn, Co, Fe, P, Si i B, com a precursors, amb una puresa (percentatge màssic) del 99,3% pel Mn, del 99,5% pel Co i Fe, del 99,999% pel Si i del 98% pel B. Aquests elements són introduït en un micromolí de boles durant 15 hores, amb una velocitat de rotació de 450rpm i sota atmosfera controlada d'argó. Finalment, es realitzen dos tractaments tèrmics per tremp amb aigua. El primer tractament es realitza durant dues hores a 1100°C i, el segon, es realitza durant 24 hores a 800°C. L'aliatge ha estat produït pel Grup de Recerca en Materials i Termodinàmica (GRMT) de la Universitat de Girona.

Per obtenir el compost amb el reforç de l'aliatge es polvoritza manualment l'aliatge amb un morter d'Àgata i es col·loca a dins del motlle seguint el procediment descrit en el Capítol 5. Seguidament, es determina el comportament dinamomecànic en funció de la temperatura del compost resultant, emprant DTMA. Finalment, l'estudi de la morfologia interna del compost es realitza mitjançant el SEM.

### 6.1. Anàlisi dinamomecànica (DTMA) del compost

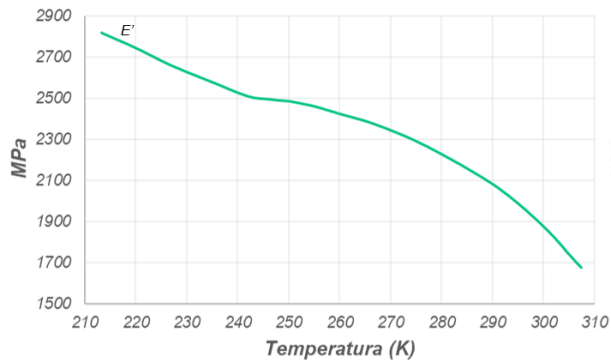
Les mesures dinamomecàniques es porten a terme en un rang de temperatures entre 210 i 310K amb una freqüència de 5Hz i amb una velocitat d'escalfament de 10K/min emprant provetes de composts amb les dimensions de 20x5x2mm detallades en el Capítol 3. A partir d'aquestes mesures dinamomecàniques es pot analitzar l'evolució de diversos paràmetres en funció de la temperatura. Concretament s'analitza l'evolució del mòdul complex, elàstic i viscos i també l'evolució del paràmetre de desfasament tanδ. Les dades obtingudes de la evolució del mòdul complex del compost en funció de la temperatura es representen en la [Figura 26](#).



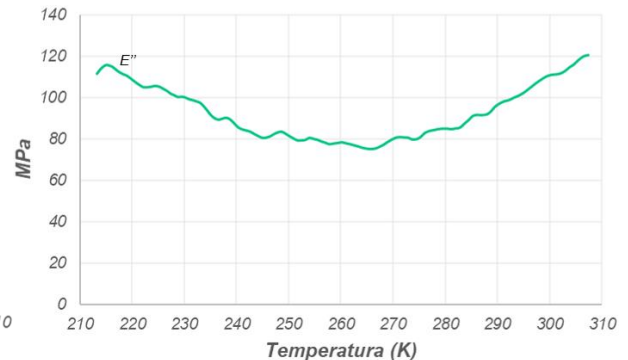
**Figura 26:** Corba del mòdul complex en funció de la temperatura obtinguda per DTMA.

De la [Figura 26](#) es pot observar un canvi en la tendència de la corba a una temperatura d'aproximadament 245K. Aquest canvi no és pronunciat i, per tant, no es pot considerar que correspongui a un canvi de fase. S'analitza, també, l'evolució del mòdul elàstic ( $E'$ ) i viscós ( $E''$ ) del compòsit en funció de la temperatura.

L'evolució del mòdul elàstic es representa a la [Figura 27](#) i del mòdul viscós es recull a la [Figura 28](#).



[Figura 27](#): Corba del mòdul elàstic ( $E'$ ) en funció de la temperatura obtinguda per DTMA.



[Figura 28](#): Corba del mòdul viscós ( $E''$ ) en funció de la temperatura obtinguda per DTMA.

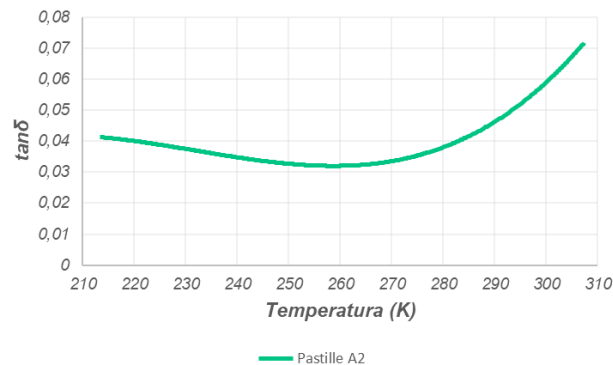
Els resultats del comportament del mòdul elàstic ([Figura 27](#)) tornen a presentar una tendència similar al del mòdul complex. S'observa un petit canvi en la corba a una temperatura d'aproximadament 245K. Com en els aliatsges anteriors, no s'ha detectat un canvi estructural en el compòsit. La variació en la corba podria ser deguda al procés de relaxació de la matriu polimèrica descrita amb detall en el Capítol 4. La conseqüència principal d'aquest procés de relaxació és que pot causar que el valor del mòdul elàstic sigui inferior. Cal recordar que el procés de relaxació apareix en materials que es troben sotmesos a una deformació durant un cert interval de temps. Al sotmetre el material a una deformació, aquest es pot deformar plàsticament. Si el material es deforma plàsticament, el seu mòdul elàstic disminueix.

Seguint les descripcions dels capítols anteriors, una altra explicació pel canvi de tendència de la corba podria ser degut a moviments de grups funcionals o fins i tot dels propis enllaços. No obstant, com s'ha determinat en el Capítol 4, la reïna d'epòxid RSF 816 no té aquest moviment a temperatures tan baixes. Per aquest motiu, cal analitzar l'evolució del mòdul viscós del compòsit per entendre el que succeeix a aquesta temperatura de 245K.

L'evolució del mòdul viscós ([Figura 28](#)) és similar a l'evolució del mòdul viscós de l'aliatge de  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}$ . A una temperatura d'aproximadament 265K, la tendència de la corba canvia amb un creixement del valor del mòdul viscós per temperatures superiors a 265K. No obstant, de forma similar al comportament del mòdul complex i del mòdul elàstic no permet extreure conclusions importants però sí permet concloure que no té lloc cap canvi de fase dins l'interval de temperatures de l'assaig. Y. Wang et al.<sup>[19]</sup> demostren que en aliatsges ferromagnètics podria donar-se l'equivalent a una transició vítria causada per una deformació. No obstant, serien necessaris estudis complementaris per comprovar si s'ha detectat o no l'equivalent a

una lleu transició vítria en materials ferromagnètics amb defectes cristal·logràfics causada per una deformació.

Per completar l'estudi del que succeeix en el rang de temperatures entre 245K i 248K, es representa la tangent del desfasament entre el mòdul elàstic i el viscos en funció de la temperatura ( $\tan\delta$ ). La [Figura 29](#) mostra el comportament de la  $\tan\delta$  en funció de la temperatura.



[Figura 29](#): Corba  $\tan\delta$  en funció de la temperatura obtinguda per DTMA.

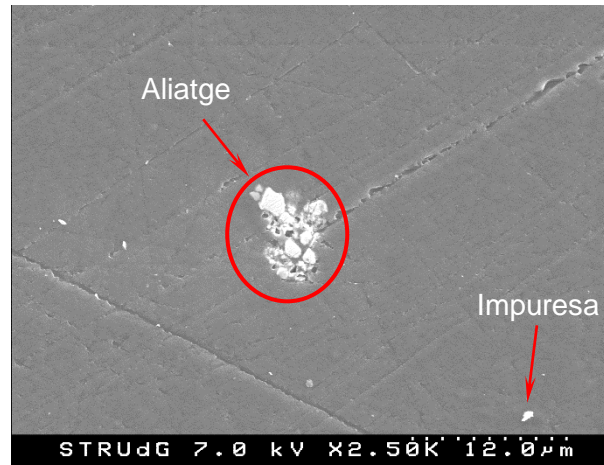
S'observa com la tendència descendent de la corba canvia a aproximadament 255K. Entre 255 i 260K la corba s'estabilitza en un valor lleugerament superior a 0,03. Però, a partir de 260K la corba torna a adquirir una tendència ascendent com en els composts analitzats anteriorment en el Capítol 5. A mesura que s'augmenta la temperatura, la tendència de la corba continua ascendent i ho fa de manera més notable. Com ja s'ha descrit amb anterioritat, el motiu d'aquest creixement notable és degut a la temperatura de transició vítria de la reïna. A mesura que s'arriba a aquesta temperatura, que en cas de la reïna RS 816 és de 333K, el valor del mòdul viscos augmenta molt notablement. Per aquest motiu, a mesura que la temperatura s'acosta a la temperatura de desvitrificació, tant la corba del mòdul viscos com la corba de la tangent del desfasament entre mòduls viscos i elàstic ( $\tan\delta$ ), tendeixen a valors molt més elevats que aquells valors que prenen a temperatures baixes.

L'anàlisi de les gràfiques anteriors permet concloure que no s'ha detectat un canvi estructural. No obstant, les corbes del mòdul complex ([Figura 26](#)) i del mòdul elàstic ([Figura 27](#)) pateixen un canvi de tendència a una temperatura de 245K. Aquest canvi és molt similar al canvi detectat en les corresponents corbes de l'aliatge de  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}$  en el Capítol 5. Degut a aquesta similitud, es podria concloure, com en el cas de l'aliatge de  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}$ , que s'ha detectat la temperatura de Curie de l'aliatge. No obstant, s'haurien de realitzar més anàlisis per confirmar que el canvi de tendència és degut a la temperatura de Curie ja que el DTMA no està dissenyat per detectar aquesta temperatura. A més a més, la corba de la tangent del desfasament entre el mòdul elàstic i viscos ([Figura 29](#)) pateix un canvi de tendència a una temperatura de 255K, és a dir, a una temperatura superior que la corba del mòdul complex. Finalment, a temperatures superiors a 260K, les corbes adquireixen les tendències esperades ja que s'acosten a la temperatura de vitrificació del polímer.

## 6.2. Anàlisi morfològica (SEM)

Amb l'objectiu de determinar la interacció entre la reïna i el microfil, es realitza l'estudi de la morfologia interna del compost mitjançant el SEM. Les mesures es porten a terme a temperatura ambient, emprant feixos d'electrons de 7000 V sobre la mostra preparada pels tècnics dels Serveis Tècnics de Recerca del Parc Tecnològic de la Universitat de Girona.

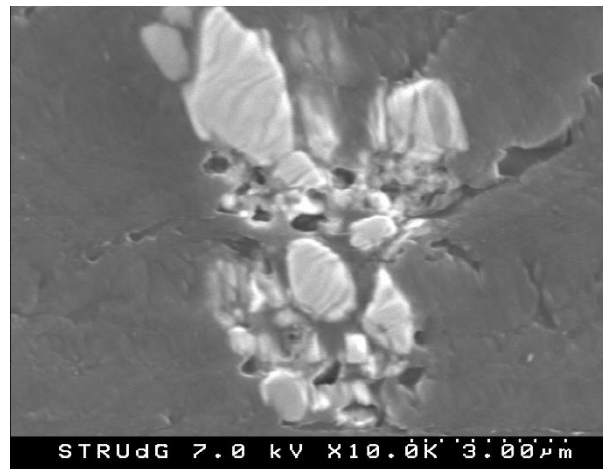
La [Figura 30](#) és una imatge de la secció transversal del compost amplificada i amb un factor d'escala de 12 $\mu$ m.



*Figura 30: Ampliació de la secció transversal del compost format a partir de l'aliatge de Pastille A2.*

Amb aquesta darrera imatge s'observa la col·locació de les partícules de l'aliatge dins la reïna, així com, defectes microestructurals dins dels composts. Com en els casos anteriors, els punts blancs escampats per tota la secció són impureses que han contaminat el compost durant les fases de producció i preparació de la mostra per realitzar l'observació pel SEM. Aquestes impureses són, probablement, partícules de pols. A més a més, es poden observar diverses línies, algunes paral·leles entre elles, al llarg de tota la imatge de la [Figura 30](#). Aquestes línies estan associades a la preparació de la mostra per la corresponent observació per SEM. Per obtenir la mostra necessària per l'observació per SEM cal tallar el compost. Es talla el compost per poder veure una secció transversal. Realitzat el tall, es continua amb un polit per garantir que la secció a observar sigui llisa. És durant la fase de polit (manual) que es generen aquestes línies a la secció transversal del compost també permet explicar el perquè la majoria de línies són paral·leles entre elles.

A continuació, la [Figura 31](#) presenta una micrografia ampliada 10000 vegades per observar la secció de les partícules de l'aliatge amb un factor d'escala de 3 $\mu$ m.



*Figura 31: Ampliació de la Figura 26 de la secció transversal del compost.*

De la imatge de la [Figura 31](#) s'observa l'aparent bona adhesió del polímer al voltant de totes les partícules de l'aliatge. També s'observa la diferència en la mida de les partícules de l'aliatge ferromagnètic. Això és deu principalment al fet d'haver polvoritzat la mostra de forma manual. A més a més, també s'observen algunes de les línies comentades anteriorment degut al polit de la mostra en la fase de preparació pel SEM.

A diferència dels composts formats amb els microfils, no s'aprecia cap bombolla ni en la [Figura 30](#) ni en la [Figura 31](#). Per altre banda, pel que fa l'adhesió de la reïna amb l'aliatge ferromagnètic, les observacions són similars a les fetes amb els dos composts reforçats amb els aliatsges en forma de microfil. En aquest cas, la reïna també s'adhereix correctament a l'aliatge ja que no hi ha indicis del contrari. És cert però, que en algunes zones les línies generades pel polit de la mostra arriben fins a l'aliatge. No obstant, aquestes zones no es poden considerar que són zones on l'adhesió no s'ha produït ja que, com s'ha comentat, s'han generat a causa del polit de la mostra.

Degut a la situació viscuda entre els mesos de març i juny del 2020, no s'han pogut realitzar més anàlisis de l'aliatge Pastille A2 i del corresponent compost produït. Per aquest motiu, l'anàlisi d'aquest aliatge i el seu compost queda com a perspectiva de futur.

## 7. RESUM DEL PRESSUPOST

Els costos associat a la producció dels compòsits i els corresponents assajos experimentals realitzats pels Serveis Tècnics de Recerca de la Universitat de Girona puguen a falta d'IVA la quantitat de DOS-CENTS CINQUANTA-CINC EUROS AMB TRENTA-VUIT CÈNTIMS (255,38€).

## 8. CONCLUSIONS

L'objecte general del projecte és la caracterització tèrmica, estructural i magnètica de diferents aliatges ferromagnètics amb diferent morfologia i, també, la producció d'alguns compòsits i, el seu posterior, estudi termomecànic i magnètic. Per assolir aquest objectiu el projecte es divideix en dues parts en funció del tipus d'aliatge ferromagnètic analitzat. La primera part està dedicada a l'estudi dels aliatges amb memòria de forma magnètica amb morfologia de cinta i microfil i la segona part s'analitza el comportament d'un aliatge de tipus  $(\text{Mn,Fe})_2\text{P}$  amb morfologia de pols. Les dues famílies d'aliatges estudiats tenen, en comú, l'efecte magnetocalòric i ambdues presenten transformacions sota l'acció d'agents externs, encara que de diferent naturalesa. Els aliatges tipus Heusler presenten transformacions estructurals austenita – martensita, mentre que, la segona família presenta transformacions magnètiques. Posteriorment, als aliatges tipus Heusler amb forma de microfil i l'aliatge de  $(\text{Mn,Fe})_2\text{P}$ , aquest darrer recobert amb quars, són introduïts en una matriu polimèrica per tal de produir el compòsit que, posteriorment, és analitzat.

Per l'estudi del comportament tèrmic dels diferents aliatges ferromagnètics analitzats s'empra la tècnica de la calorimetria diferencial d'escombratge. Per l'estudi estructural s'utilitza la tècnica de difracció de raigs X. Per l'anàlisi del comportament magnètic dels aliatges s'empra la magnetometria de mostra vibrant. Els compòsits són analitzats emprant l'anàlisi termomecànic dinàmic i s'estudia la seva morfologia a partir de la microscopia electrònica de rastreig.

### 8.1. Aliatges en forma de cinta

Els primers aliatges en ser analitzats són els aliatges tipus Heusler en forma de cinta amb l'objectiu de comparar quin és l'efecte que produeix el dopatge en Fe sobre les propietats tèrmiques, estructurals i magnètiques dels aliatges de la família  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37-x}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_x$ . Les composicions químiques dels aliatges analitzats són  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{0,5}$ ,  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_1$  i  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{1,5}$ . Són aliatges del tipus Heusler no estequiomètrics

Els resultats obtinguts amb el DSC indiquen que tots tres aliatges presenten la transformació estructural austenita martensita típica dels aliatges Heusler. L'efecte del dopatge en Fe es posa de manifest, de forma que, a l'augmentar el contingut de Fe disminueixen les temperatures característiques de la transformació estructural.

L'aliatge  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{0,5}$  és l'únic que presenta una transformació estructural en un rang de temperatures per sobre de la temperatura ambient. Els altres dos aliatges, els de composició  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_1$  i  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{1,5}$ , tenen la seva corresponent transformació estructural en un rang de temperatures inferior a la temperatura ambient.

A més a més, a partir de les temperatures característiques i del càlcul de l'entalpia del procés de transformació estructural s'obtenen diferents paràmetres termodinàmics que han permès la comparativa dels resultats obtinguts en aquest projecte amb resultats d'altres autors. En general, els valors obtinguts dels diferents paràmetres termodinàmics relacionats amb la transformació estructural són inferiors als obtinguts per altres autors. D'aquests paràmetres, destaca el paràmetre d'histèresi tèrmica. Els càlculs realitzats en aquest estudi indiquen que aquest paràmetre és inferior als valors calculats pels altres autors. Això implica, entre d'altres resultats, una menor dissipació d'energia durant les transformacions dels aliatges dopats en Fe.

La temperatura característica de la transformació estructural indica quin serà l'estructura de l'aliatge per temperatures superiors i inferiors a aquesta. Amb l'objecte d'analitzar la microestructura de la fase estable a temperatures inferiors i, en algun cas, superiors a la de la transformació s'obtenen difractograms a diferents temperatures. Els diferents difractograms obtinguts per XRD són analitzats amb el programari MAUD aplicant el mètode de Rietveld.

Primerament s'analitzen els difractograms obtinguts a temperatura ambient. Els resultats aportats pel MAUD han detectat tres estructures diferents per l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{0,5}$  a aquesta temperatura. Les estructures detectades han estat la  $L2_1$  en un 78,1% (fase austenítica), l'ortoròmbica 14M en un 21,4% i la 4O Ortoròmbica en un 0,5% (ambdues fases martensítiques). La coexistència de les fases martensítiques i austenítica a temperatura ambient indica que la transformació és incompleta a aquesta temperatura.

Els resultats obtinguts per DSC indiquen que a temperatura ambient, l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{0,5}$ , hauria de trobar-se majoritàriament en fase martensítica atès que la temperatura final de la transformació ( $M_f = 305,5\text{K}$ ) No obstant, els resultats procedents del XRD indiquen que, a aquesta temperatura, la fase austenítica  $L2_1$  ha quedat atrapada en la seva transformació. Una explicació podria ser que la temperatura d'obtenció del difractograma és molt propera al rang de temperatures de la transformació estructural (328,4K a 305,5K). En el cas dels altres dos aliatges la informació aportada pel DSC i el XRD concorden. A temperatura ambient ambdós aliatges són austenítics monofàsics amb una estructura  $L2_1$  amb paràmetres de malla  $a=5,97\pm 3\cdot 10^{-4}\text{\AA}$  per l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_1$  i  $a=5,98\pm 3\cdot 10^{-4}\text{\AA}$  per l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{1,5}$ . S'observa, doncs, que al substituir el Mn pel Fe augmenta el paràmetre de malla i en conseqüència el volum de la cel·la cristal·lina. Aquests resultats són justificats pel fet que el radi atòmic del Fe és major que el del Mn. .

Els difractograms obtinguts a diferents temperatures per sota de la temperatura ambient mostren que a 170K, amb concordança amb la informació obtinguda amb el DSC, l'aliatge

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36,5}\text{Sn}_1\text{Fe}_{0,5}$  és martensític monofàsic amb una estructura ortoròmbica modulada 14M. Aquesta concordança es troba, també, pels aliatges  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_1$  i  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{1,5}$ . L'aliatge  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_1$  és martensític ortoròmbic 14M a 170K. Els dos difractogrames a diferent temperatura, 243K i 213K, de l'aliatge  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{1,5}$  ambdós corresponen, també, a un patró de difracció de l'estructura 14M.

La caracterització termomagnètica per VSM indica que les temperatures de Curie ( $T_C$ ) de la fase austenítica pels tres aliatges donen valors molt propers entre ells. Concretament, per l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{0,5}$ ,  $T_C=296\text{K}$ , per l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_1$ ,  $T_C=295\text{K}$  i, per l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{1,5}$ ,  $T_C=310\text{K}$ . Aquestes temperatures de Curie són molt properes a la temperatura ambient. Sembla ser que a l'augmentar la quantitat de Fe en l'aliatge la temperatura de Curie també augmenta. No obstant, la temperatura de Curie de l'aliatge  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_1$  és lleugerament inferior a la de l'aliatge  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{0,5}$ . Seria necessari analitzar més aliatges de la família  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37-x}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_x$  per corroborar aquesta afirmació.

L'estudi del comportament magnètic de l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36,5}\text{Sn}_1\text{Fe}_{0,5}$  difereix dels altres dos aliatges per la detecció d'un comportament superparamagnètic a temperatures inferiors a la temperatura de bloqueig d'aquest aliatge de 175K. Les corbes obtingudes per l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_1$  permeten observar clarament el rang de temperatures a on es produeix una transformació estructural. Si es comparen les temperatures obtingudes per aquestes corbes amb les temperatures obtingudes per DSC, s'observa com el rang de temperatures indicada pel DSC és lleugerament superior al rang de temperatures obtingudes per VSM. Per últim, els resultats obtinguts per l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{1,5}$  detecten un pic molt intens a una temperatura de 210K. Aquest pic està associat a l'efecte Hopkinson que causa un augment molt notable en la magnetització d'un material a una temperatura inferior a la de Curie.

L'anàlisi magnètic dels aliatges emprats en aquest projecte constata que són ferromagnèticament tous a temperatura ambient. A partir dels cicles d'histeresi magnètica realitzats a diferents temperatures pels tres aliatges, s'observa com les corbes mesurades a temperatures properes a la temperatura ambient indiquen un comportament magnèticament tou (coercitivitat baixa i magnetització de saturació relativament alta). A més a més, s'observa una tendència similar en els cicles pels tres aliatges en forma de cinta. La tendència d'aquests cicles és que, a mesura que augmenta la temperatura, disminueixen els valors de la coercitivitat i de la magnetització de saturació. Amb els resultats obtinguts, sembla ser que els cicles d'histeresi magnètica dels aliatges no és veu afectat per l'efecte del dopatge en Fe present en la mostra.

És important destacar les corbes mesurades a 10K FC pels tres aliatges es detecta el fenomen conegut com *Exchange Bias*. És un fenomen importantíssim en sistemes d'emmagatzematge magnètic.

A més a més, cal destacar dos cicles més de l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{1,5}$ . El primer correspon al cicle mesurat a 250K. Degut a la proximitat d'aquesta temperatura a la de 210K



(pic en la magnetització a causa de l'efecte Hopkinson), aquest cicle també és veu afectat per l'efecte Hopkinson augmentant el valor de la magnetització de saturació. El segon cicle és el mesurat a 10K ZFC. A aquesta temperatura sembla a ser que s'hagin detectat dos cicles d'histeresi magnètica. Això implica que probablement coexistissin dues fases magnètiques en la mostra a l'hora de realitzar aquest cicle d'histeresi.

Es conclou que no hi ha factor clau que marqui l'efecte de l'augment de la concentració en Fe, en detriment del Mn, sobre les propietats magnètiques analitzades possiblement deguts a què tots dos elements manifesten propietats magnètiques.

## 8.2. Aliatges en forma de microfils i els seus composts

### 8.2.1. Anàlisi de l'aliatge ferromagnètic

A continuació, es detallen les conclusions pels dos aliatges tipus Heusler en forma de microfil. Les composicions químiques d'aquests aliatges són  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}$  i  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ . L'aliatge de  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}$  es un aliatge del tipus Heusler no estequiomètric mentre que l'aliatge de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  és un aliatge Heusler estequiomètric. Els microfils són analitzats estructuralment emprant XRD.

Els dos microfils tenen la transformació estructural martensítica per sota temperatura ambient. L'anàlisi per XRD mostra que la estructura cristal·logràfica a temperatura ambient dels dos microfils és l'austenítica ( $L2_1$ ) mentre que a 175K, l'estructura dels dos microfils és la martensítica (14M). En els difractogrames a temperatura ambient, el paràmetre de cel·la pel microfil de  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}$  és  $a=6,23\pm 0,08\text{\AA}$  i pel microfil de l'aliatge de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  és  $a=6,15\pm 0,08\text{\AA}$ , ambdós paràmetres corresponen a l'estructura austenítica. El càlcul del volum de la cel·la implica que l'aliatge no estequiomètric ( $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}$ ) té un volum de cel·la cristal·lina superior a l'aliatge estequiomètric ( $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ ). Això es deu principalment a l'indi és un element de major radi atòmic que el gal·li. A més, l'aliatge de  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}$  té una major quantitat de Mn. Aquesta tendència es manté en fase martensítica. Els paràmetres de cel·la de l'aliatge de  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}$  ( $a=6,09\pm 0,14\text{\AA}$ ,  $b=7,03\pm 0,17\text{\AA}$  i  $c=32,17\pm 0,26\text{\AA}$ ) són superiors al de l'aliatge de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  ( $a=5,35\pm 0,16\text{\AA}$ ,  $b=5,08\pm 0,09\text{\AA}$  i  $c=26,88\pm 0,41\text{\AA}$ ).

La caracterització magnètica del nucli ferromagnètic es contempla en l'anàlisi del compost. És necessari l'estudi de la morfologia per SEM del compost per obtenir els paràmetres necessaris per la caracterització magnètica.

### 8.2.2. Anàlisis del composts

L'anàlisi morfològica per SEM es realitza a partir del compost reforçat pel microfil i ha permès observar la interacció entre la reïna (matriu) i el microfil (reforç). Les imatges obtingudes per SEM permeten concloure que l'adhesió de la reïna al microfil es produeix al llarg de tota la circumferència exterior del microfil (recobriment ceràmic). No obstant, no s'han realitzat estudis per determinar les característiques concretes de l'adherència. No s'observen diferències entre els dos composts analitzats.

S'ha constatat la variabilitat en els diàmetres dels nuclis magnètics dels microfils de Ni<sub>2</sub>MnGa. Aquest fet està relacionat, probablement, amb la producció del microfil.

S'ha realitzat una estimació de la resposta magnètica dels microfils a partir d'aspectes geomètrics determinats en l'observació microscòpica (SEM). Aquesta observació ha permès estimar/mesurar els diàmetres del nucli ferromagnètic i del microfil (amb el recobriment ceràmic) que permeten calcular ρ-Ràtio. Aquest paràmetre està relacionat amb la coercitivitat. Amb aquests valors, s'ha conclòs que l'aliatge de Ni<sub>2</sub>Mn<sub>1,75</sub>In presentava uns valors de coercitivitat normalitzada entre 0,063 i 0,168 i, l'aliatge de Ni<sub>2</sub>MnGa, presentava valors entre 0,896 i 1. Amb això, el comportament de l'aliatge de Ni<sub>2</sub>Mn<sub>1,75</sub>In és magnèticament tou mentre que l'aliatge de Ni<sub>2</sub>MnGa és menys tou magnèticament. Cal remarcar que aquestes diferències es deuen a la geometria del microfil i no a la composició química de l'aliatge.

L'anàlisi termomecànic no detecta cap transformació estructural en l'interval de temperatures analitzat. No obstant, es detecta un canvi en les tendències de les corbes del compòsit reforçat amb els microfils de Ni<sub>2</sub>Mn<sub>1,75</sub>In a una temperatura de 245K. Aquest efecte pot estar relacionat amb la reïna, caldria en propers treballs emprar reïnes amb alta temperatura de transició perquè hi ha fenòmens que es poden determinar per DTMA en aliatges ferromagnètics. Diversos estudis, com el realitzat per R. Coll et al., situen la temperatura de Curie de l'aliatge de Ni<sub>2</sub>Mn<sub>1,75</sub>In a 246K<sup>[9]</sup>. Aquest fet podria indicar que els canvis de tendència observats en les corbes poden estar, també, relacionats amb la temperatura de Curie de l'aliatge. Per determinar si s'ha detectat o no la temperatura de Curie, seria necessària l'anàlisi del comportament magnètic del compòsit, ja que podria ser un efecte afavorit per una reïna amb una baixa temperatura de transició vítria. Si fos relacionat amb la temperatura de Curie, es podria concloure que el fet d'afegir la reïna i formar el compòsit, no afecta al comportament magnètic de l'aliatge atès que, la seva temperatura de Curie pràcticament no varia.

### 8.3 Aliatge del tipus (Mn,Fe)<sub>2</sub>P

L'últim aliatge analitzat ha estat l'aliatge en forma de pols. Aquest aliatge és un aliatge del tipus (Mn,Fe)<sub>2</sub>P, dopada amb elements minoritaris, i amb composició química (Mn<sub>1,25</sub>Co<sub>0,05</sub>Fe<sub>0,70</sub>)-(P<sub>0,45</sub>Si<sub>0,49</sub>B<sub>0,06</sub>). Per aquest aliatge s'han obtingut resultats experimentals a partir d'anàlisis per DTMA del compòsit. També s'ha realitzat un estudi de la morfologia del compòsit reforçat per aquest aliatge per SEM.

L'anàlisi per DTMA del compòsit reforçat per l'aliatge en forma de pols ha proporcionat resultats similars al compòsit reforçat per microfils de Ni<sub>2</sub>Mn<sub>1,75</sub>In. Les corbes del mòdul complex i elàstic detecten un canvi de tendència a una temperatura de 245K. No obstant, les corbes del mòdul viscos i de la tangent del desfasament indiquen un canvi de tendència a partir d'una temperatura de 260K.

Si es tenen en compte les conclusions del compòsit reforçat amb microfils de Ni<sub>2</sub>Mn<sub>1,75</sub>In, es podria concloure que, probablement, s'ha detectat la temperatura de Curie de l'aliatge. Per altra banda, Y. Wang et al.<sup>[19]</sup> demostren que en aliatges ferromagnètics podria donar-se

l'equivalent a una transició vítria causada per una deformació. No obstant, serien necessaris estudis complementaris per comprovar si s'ha detectat o no una la temperatura de Curie de l'aliatge o l'equivalent a una lleu transició vítria en materials ferromagnètics amb defectes cristal·logràfics causada per una deformació. L'estudi de la morfologia del compòsit per SEM ha permès concloure que l'adhesió de la reïna a les partícules de l'aliatge és aparentment bona. No obstant, com en el cas dels compòsits reforçats amb microfils, no s'han realitzat estudis per determinar les característiques de l'adherència.

Degut a la situació viscuda entre els mesos de març i juny del 2020, no s'han pogut realitzar més anàlisis de l'aliatge  $(\text{Mn}_{1,25}\text{Co}_{0,05}\text{Fe}_{0,70})-(\text{P}_{0,45}\text{Si}_{0,49}\text{B}_{0,06})$  i del corresponent compòsit produït. Per aquest motiu, l'anàlisi d'aquest aliatge i el seu compòsit queda com a perspectiva de futur.

En general, els resultats obtinguts en aquest projecte són prometedors. Amb l'excepció de l'aliatge de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ , tots els aliatges han presentat un comportament magnèticament tou. Aquest comportament, com ja s'ha descrit amb anterioritat, és el comportament desitjat per l'aplicabilitat d'aquest tipus d'aliatge. Per les aplicacions on l'efecte magnetocalòric i/o la memòria de forma magnètica siguin necessaris, és desitjable que el comportament de l'aliatge sigui magnèticament tou. Aquest comportament es caracteritza principalment per coercivitats baixes i magnetització de saturació elevada. A més a més, pels aliatges en forma de cinta s'ha detectat la seves corresponents transformacions estructurals a temperatures properes a la temperatura ambient. Són per aquests motius que es conclou que aquests aliatges podrien revolucionar la indústria. Camps com la mecatrònica (senyors i actuadors magnètics) i circuits i sistemes de refrigeració es podrien veure molt afavorits per la introducció d'aquests aliatges i dels seus compòsits.

Com a perspectives de futur, a part de les específiques per l'aliatge de  $(\text{Mn}_{1,25}\text{Co}_{0,05}\text{Fe}_{0,70})-(\text{P}_{0,45}\text{Si}_{0,49}\text{B}_{0,06})$ , es pretén optimitzar el procés d'obtenció dels compòsits reforçats amb els aliatges descrits en aquest projecte. A més a més, també es pretén desenvolupar aliatges homogenis i amb temperatures de transformació prop de temperatura ambient.

## 9. RELACIÓ DE DOCUMENTS

Els documents integrants d'aquest projecte es detallen a continuació.

Document Memòria i Annexos

1. Memòria
2. Annexos
  - a. Annex A: Anàlisi termomecànic per DTMA
  - b. Annex B: Calorimetria Diferencial de Rastreig
  - c. Annex C: Difracció de Raig X
  - d. Annex D: Microscopia Electrònica de Rastreig
  - e. Annex E: Ajustatge per MAUD

Document Pressupost

## 10. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES

- [1] J. Abadie, et al. "Magnetic Shape Memory Alloy and actuator design." *Proceedings of the 5th International Workshop on Microfactories*, oct. 2006 pp. 1-5.
- [2] Aksoy, Seda. "Magnetic interactions in martensitic Ni-Mn-based Heusler Systems." *ResearchGate*, abr. 2010, pp. 1-32.
- [3] M. Balli, et al. "Advanced materials for magnètic cooling: Fundamentals and practical aspects." *Applied Physics Reviews*, vol. 4, núm. 2, 2017, pp. 1-57.
- [4] R. Caballero-Flores, et al. "On tuning the magnetocaloric effect in Ni-Mn-In Heusler alloy ribbons with thermal treatment." *Journal of Alloys and Compounds*, núm. 545, ag. 2012, pp. 216-221.
- [5] Y. Kurdryavtsev, et al. "Mixed structural face-centered cubic and body-centered cubic orders in near stoichiometric Fe<sub>2</sub>MnGa alloys." *Journal of Applied Physics*, núm. 119, maig 2009, pp. 1-9.
- [6] J. Wu, et al. "Structure, stability, mechanical and electronic properties of Fe-P binary compounds by first-principles calculations." *RSC Advanced*, vol. 5 núm. 100, set. 2015, pp. 81943-81956.
- [7] A. Brahim, et al. "Effect of the Mn/Fe Ratio on the Microstructure and Magnetic Properties in the Powder Form (Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)<sub>2</sub>P System." *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, núm. 30, maig 2017, pp. 3045-3054.
- [8] S. Alleg, et al. "X-ray diffraction, Mössbauer spectrometry and thermal studies of the mechanically alloyed (Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)<sub>2</sub>P powders." *Advanced Powder Technology*, núm. 29, nov. 2017, pp. 257-265.

- [9] R. Coll, et al. "Thermal analysis of  $Mn_{50}Ni_{50-x}(Sn, In)_x$  Heusler shape memory alloys." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, núm. 134, jul. 2018, pp. 1277-1284.
- [10] T. Bachaga, et al. "Investigation of the enthalpy/entropy variation and structure of Ni-Mn-Sn (Co, In) melt-spun alloys." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, núm. 126, jul. 2016, pp. 1463-1468.
- [11] J. Sláma, et al. "Hopkinson Effect in Soft and Hard Magnetic Ferrites", *Acta Physica Polonica A*, vol. 131, núm. 4, 2017, pp. 762-764.
- [12] Arvanitakis, Antonios. "A constitutive level-set model for ferromagnetic shape memory alloys." *ResearchGate*, març 2019, pp. 1-19.
- [13] V. Andrade, et al. "Freestanding and flexible composites of magnetocaloric  $Gd_5(Si,Ge)_4$  microparticles embedded in thermoplastic poly(methyl methacrylate) matrix." *Materials and Design*, núm. 186, nov. 2019, pp. 1-9.
- [14] P. Kamasa, et al. "Changes of thermal, mechanical and magnetic properties of an amorphous  $Fe_{80}Cr_5B_{15}$  alloy during magnetic and structural phase transitions." *Central European Journal of Physics*, núm. 4, nov. 2005, pp. 178-186.
- [15] A. Zhukov, et al. "Correlation of Crystalline Structure with Magnetic and Transport Properties of Glass-Coated Microwires." *Crystals*, núm. 41, ag. 2017, pp. 1-44.
- [16] A. Zhukov, et al. "Tailoring of magnetic properties of Heusler-type glass-coated microwires by annealing." *Journal of Alloys and Compounds*, núm. 732, oct. 2017, pp. 561-566.
- [17] V. Vega, et al. " $Ni_{59.0}Mn_{23.5}In_{17.5}$  Heusler alloy as the core of glass-coated microwires: Magnetic properties and magnetocaloric effect." *Journal of Applied Physics*, núm. 112, ag. 2012, pp. 1-8.
- [18] A. Zhukov, et al. "Magnetic properties and magnetocaloric effect in Heusler-type glass-coated NiMnGa microwires." *Journal of Alloys and Compounds*, núm. 575, abr. 2013, pp. 73-79.
- [19] Y. Wang, et al. "Evidence for ferromagnetic strain glass in Ni-Co-Mn-Ga Heusler alloy System." *Applied Physics Letters*, núm. 101, set. 2012, pp. 1-4.

# **ANNEX A: ANÀLISI TERMOMECÀNIC PER DTMA**

---

## A.1. ANÀLISI TERMOMECÀNIC DINÀMIC

L'anàlisi termomecànic dinàmic, DTMA (de les sigles angleses *Dynamic Thermomechanical Analysis*), s'utilitza principalment per la caracterització del comportament viscoelàstic d'un material i la seva resposta en front a impulsos que generen tensions i deformacions en la proveta que s'estigui analitzant.

El DTMA aplica una força oscil·lant a la proveta i en mesura la seva deformació. A partir de les dades experimentals el DTMA és capaç de determinar el mòdul dinàmic del material i representar-ne la seva gràfica en funció de la temperatura.

## A.2. MÒDUL DINÀMIC

El mòdul dinàmic d'un material, també conegut com a mòdul complex, és la ràtio entre la tensió i la deformació en condicions dinàmiques programades. Els valors necessaris per calcular aquesta ràtio els proporciona el DTMA. Cal a dir però, que aquest mòdul també es pot determinar si es coneixen els mòduls elàstic i viscós del material que s'estigui estudiant.

La manera de calcular el mòdul complex a partir dels mòduls elàstic i viscós es pot fer mitjançant la fórmula de l'equació *Eq. 1*, on el mòdul elàstic es representa amb  $E'$  i el mòdul viscós amb  $E''$ .

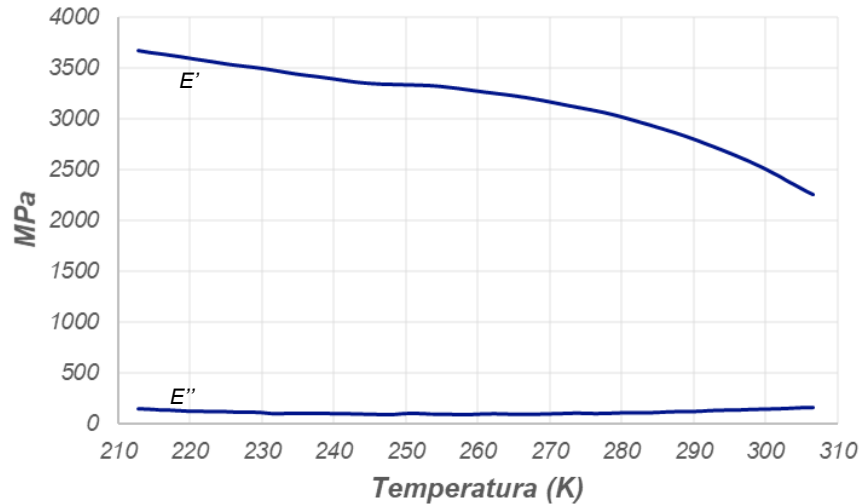
$$E_{complex} = \sqrt{E''^2 + E'^2} \quad (Eq. 1)$$

Analitzant la fórmula de l'equació *Eq. 1*, es pot observar que el càlcul de mòdul complex coincideix amb el càlcul del mòdul d'un vector (arrel quadrada de la suma de les components al quadrat). Amb això es podria dir que el mòdul complex és el mòdul d'un vector on la part real correspondria al mòdul viscós ( $E''$ ) i la part imaginària al mòdul elàstic ( $E'$ ). En definitiva, es pot considerar que el mòdul complex, o dinàmic, és un vector amb dues components: el mòdul viscós i el mòdul elàstic.

Si es continua amb la idea que el mòdul complex és un vector, es podria definir el desfasament  $\delta$  entre el mòdul viscós i el mòdul elàstic com el desfasament que pateix la tensió amb la deformació. Quan el material estudiat té un comportament completament elàstic, la tensió i la deformació estan en fase i, per tant, el desfasament  $\delta$  és nul. En canvi, quan el material estudiat té un comportament completament viscós, el desfasament entre la tensió i la deformació és de  $90^\circ$  (o  $\pi/2$  rad).

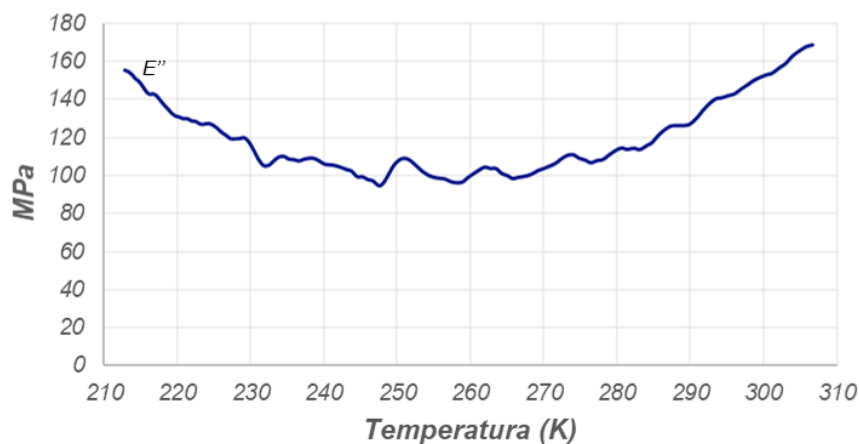
### A.3. MÒDULS ELÀSTIC ( $E'$ ) I VISCÓS ( $E''$ )

En general, aquestes gràfiques no aporten gaire informació en l'anàlisi DTMA. Els equips de mesura acostumen a donar una única gràfica on es representen els dos mòduls en funció de la temperatura. Una d'aquestes gràfiques és la que s'adjunta en la [Figura 1](#).



[Figura 1](#): Gràfiques dels mòduls elàstic ( $E'$ ) i viscosos ( $E''$ ) obtingudes per DTMA.

A simple vista sembla a ser que la corba corresponent al mòdul elàstic (la superior) determina la forma que adquireix la corba del mòdul complex. Aquesta conclusió es basa en el fet que la gràfica corresponent al mòdul viscosos (la inferior) es manté força constant al llarg de les diferents temperatures. Això no és cert. A causa de l'escala de la gràfica, es perd molta informació respecte aquest mòdul viscosos. Si s'amplifica la gràfica de la [Figura 1](#), per tal de només observar la corba del mòdul viscosos, es pot observar que aquesta corba en realitat té una alta variabilitat i en cap cas es manté relativament constant al llarg de l'assaig a diferents temperatures. La [Figura 2](#) és una ampliació de la [Figura 1](#) de la corba del mòdul viscosos.



[Figura 2](#): Corba del mòdul viscosos ( $E''$ ). Ampliació de la [Figura 1](#).

Com que les dues corbes tenen certa variabilitat, no s'acostumen a obtenir conclusions fermes amb l'anàlisi dels mòduls elàstic i viscosos. Per aquest motiu, es defineixen les corbes del mòdul complex i del valor de  $\tan\delta$  per obtenir conclusions en l'anàlisi per DTMA.



#### A.4. TANGENT DE $\delta$

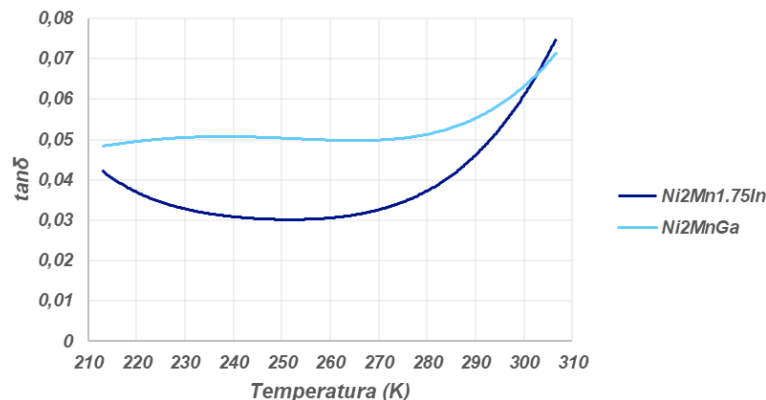
A efectes pràctics d'anàlisi, no s'acostuma a analitzar el desfasament  $\delta$  entre la tensió i la deformació comentat en l'apartat anterior **A.2. Mòdul dinàmic**, sinó la tangent d'aquest paràmetre,  $\tan\delta$ . El càlcul per determinar el valor de  $\tan\delta$  és més senzill que no pas el càlcul del desfasament  $\delta$ . Aquest càlcul es pot realitzar emprant la fórmula de l'equació Eq. 2.

$$\tan \delta = E'' / E' \quad (\text{Eq. 2})$$

Com es pot observar en l'equació Eq.2, el valor de  $\tan\delta$  és directament la ràtio entre el mòdul viscos  $E''$  i el mòdul elàstic  $E'$ . És per aquest motiu que s'utilitza el paràmetre de  $\tan \delta$  en l'anàlisi de DTMA, perquè és la ràtio entre els mòduls viscos i elàstic.

Els valors més habituals de  $\tan\delta$  es troben compresos entre 0,01 i 0,05 <sup>[1]</sup>. Cal a dir però, que en el cas de materials polimèrics, amb una temperatura de transició vítria, aquest valor augmenta a valors força més elevats a mesura que s'acosta a aquesta temperatura de transició. Aquest augment es deu al canvi estructural del polímer augmentant el mòdul viscos a l'hora que es redueix el mòdul elàstic.

A la [Figura 3](#) es pot observar una gràfica comparativa entre tres mostres on s'avalua el valor de  $\tan\delta$  en funció de la temperatura.



**Figura 3:** Gràfica comparativa entre tres mostres del valor de  $\tan\delta$  en funció de la temperatura.

#### A.5. INTERPRETACIÓ DE RESULTATS

L'anàlisi de resultats obtinguts pel DTMA es pot fer a partir del mòdul complex o bé pel valor de  $\tan\delta$ . Tant en el cas d'analitzar els resultats a partir del mòdul complex o en el cas de la gràfica de  $\tan\delta$  ([Figura 3](#)), s'ha d'observar un canvi de tendència notable en alguna zona de la gràfica. Aquest canvis de tendència poden implicar algun canvi estructural en la proveta analitzada o bé un canvi en propietats mecàniques, tèrmiques i/o magnètiques, depenent si el canvi de tendència és més elevat o més baix.

El terme de canvi de tendència implica detectar alguna anomalia en l'evolució de la corba al llarg de la gràfica. Idealment, aquesta anomalia es presenta en forma de pic en la gràfica. Ara bé, cal a dir que sovint el pic es detecta d'una forma poc intensa i es pot observar un extrem relatiu (màxim o mínim) de la corba obtinguda de l'anàlisi. Això és el que passa en dos dels casos representats a la [Figura 3](#). En l'anàlisi dels aliatges de  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}$  i Pastille A2 es poden observar dos mínims, un per cada corba, a una temperatura d'aproximadament 246K per  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}$  i 255K per Pastille A2.

Normalment, la funció del DTMA és observar un canvi de fase en la proveta analitzada. Quant un material canvia de fase, les seves propietats elàstiques i viscoses acostumen a patir grans variacions. Aquestes grans variacions afecten directament al mòdul complex i, en extensió, el valor de  $\tan\delta$ . El més habitual durant el canvi de fase, segons C. Segui et al.<sup>[2]</sup>, és un augment en el mòdul viscos i un descens notable en el mòdul elàstic. Si es tradueix això al mòdul complex, com que el descens del mòdul elàstic és superior a l'augment del mòdul viscos, al calcular el seu valor, d'acord amb l'equació *Eq.1*, aquest disminueix notablement. El mateix raonament es pot fer amb el valor de  $\tan\delta$ . Seguint el càlcul establert per l'equació *Eq.2*, al disminuir més el mòdul elàstic que augmenta el viscos, el valor de  $\tan\delta$  disminueix.

Amb això definit, a l'obtenir els resultats del DTMA el que es busca són pics que puguin indicar un canvi estructural. Cal a dir però, que no tots els canvis de tendència es deuen a un canvi estructural. Els pics amb menys intensitat poden ser causats per un canvi en les propietats de la mostra. Un d'aquest canvis ve determinat per la temperatura de Curie, temperatura a la que canvia el comportament magnètic d'un material. Quan s'analitza la zona propera a la temperatura de Curie s'observa un petit canvi de tendència en les gràfiques obtingudes pel DTMA.

En els casos analitzats en la gràfica de la [Figura 3](#), la corba corresponent a l'aliatge de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  no presenta cap canvi de tendència i, per tant, no s'ha detectat ni un canvi estructural ni una variació en les seves propietats mecàniques, tèrmiques o magnètiques. A diferència d'aquest aliatge, els altres dos sí que presenten un canvi de tendència poc significatiu, el qual podria indicar que s'ha detectat la temperatura de Curie. En el cas de l'aliatge de  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}$ , s'ha determinat que la seva temperatura de Curie és d'aproximadament 246K <sup>[3]</sup>, el qual coincideix amb les dades obtingudes per la gràfica de la [Figura 3](#).

## A.6. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES

- [1] Y. Sutou, et al. "Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X=In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys." *Applied Physics Letters*, vol. 85, núm. 19, des. 1996, pp. 4358-4360.
- [2] C. Segui, et al. "A Premartensitic Anomaly in Ni<sub>2</sub>MnGa Alloys Studied by Dynamic Mechanical Analysis." *Journal de Physique*, vol. 6, des. 1996, pp. 381-384.
- [3] V. Vega, et al. "Ni<sub>59.0</sub>Mn<sub>23.5</sub>In<sub>17.5</sub> Heusler alloy as the core of glass-coated microwires: Magnetic properties and magnetocaloric effect." *Journal of Applied Physics*, núm. 112, ag. 2012, pp. 1-8.

# **ANNEX B: CALORIMETRIA DIFERENCIAL D'ESCOMBRATGE**

---

## B.1. CALORIMETRIA DIFERENCIAL D'ESCOMBRATGE

La calorimetria diferencial d'escombratge, DSC (de les sigles angleses *Differential Scanning Calorimetry*), és un mètode d'anàlisi tèrmic que, mitjançant la mesura a diferents temperatures de la diferència entre la quantitat de calor necessària per augmentar la temperatura d'una mostra i la quantitat de calor necessària per a augmentar la temperatura d'una mostra de referència, permet determinar propietats característiques de la primera mostra. Tant la mostra a analitzar com la mostra patró es troben a la mateixa temperatura en el moment de realitzar l'anàlisi DSC. En el cas de l'estudi i caracterització de materials, s'avalua el flux de calor a diferents temperatures.

## B.2. INTERPRETACIÓ DE RESULTATS

Tal i com s'ha dit anteriorment, en l'anàlisi DSC es mesura el flux de calor o, en efecte, la quantitat de calor absorbida o alliberada per la mostra a mesura que s'augmenta o disminueix la temperatura de l'assaig. El fet que absorbeixi o alliberi calor depèn si la transformació que pateix la mostra és endotèrmica o exotèrmica.

Pels estudis realitzats en aquest projecte, interessa quantificar el flux de calor en la mostra per determinar si hi ha algun canvi estructural a una temperatura propera a la temperatura ambient. En aquest procés experimental es pretén detectar un canvi de fase. A l'hora d'escalfar la mostra des de temperatures baixes es pretén detectar la transformació austenítica de la mostra. En canvi, quan es refreda la mostra des de temperatures baixes (properes a la temperatura ambient) és pretén detectar la transformació martensítica de la mostra. Aquestes transformacions es detecten en forma de pics a la corba obtinguda a l'anàlisi DSC. És important remarcar que l'anàlisi complet consisteix en refredar la mostra a una temperatura determinada i després escalfar-la fins la temperatura inicial de l'assaig (procés cíclic). Així mateix, la variació de la temperatura, tant en el refredament com en l'escalfament, és lineal ja que és l'únic procés, en aquest cas, que impliqui un intercanvi de calor. A la [Figura 1](#) es pot observar la corba DSC d'un aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_1$  amb els seus corresponents pics referents a la transformació austenítica (corba superior) i martensítica (corba inferior).

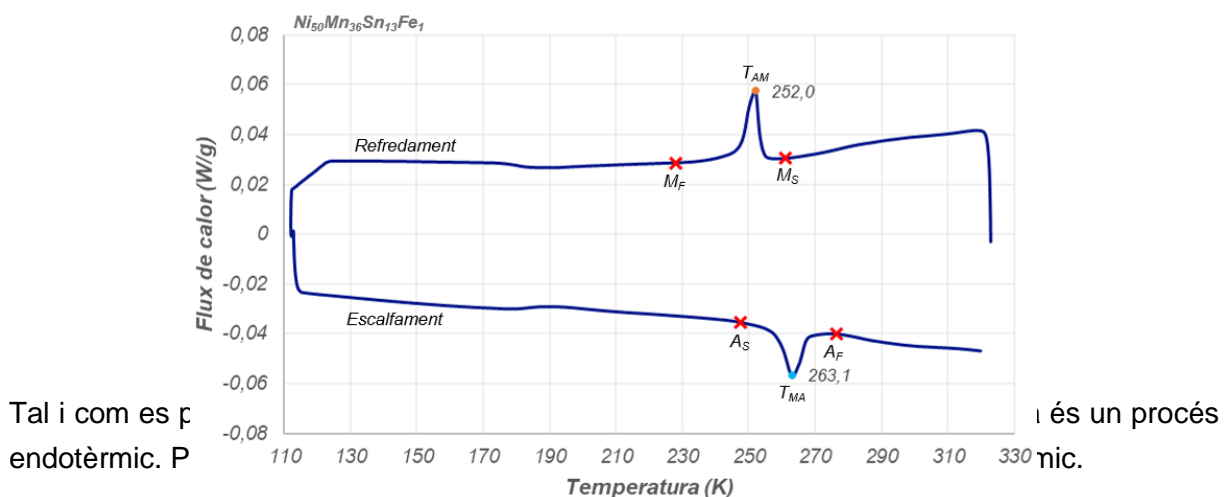


Figura 1: Corba DSC d'un aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_1$ .

A continuació es descriuen les sis temperatures que es troben representades a la [Figura 1](#).

- $T_{AM}$ : temperatura de pic durant la transformació martensítica (línia superior).
- $T_{MA}$ : temperatura de pic durant la transformació austenítica (línia inferior).
- $M_S$ : temperatura a la qual comença la transformació martensítica.
- $M_F$ : temperatura a la qual acaba la transformació martensítica.
- $A_S$ : temperatura a la qual comença la transformació austenítica.
- $A_F$ : temperatura a la qual acaba la transformació austenítica.

A més a més de les sis temperatures anteriors, cal afegir-ne una més. Aquesta és una temperatura d'equilibri representada per  $T_0$ .  $T_0$  és la temperatura on l'energia lliure de Gibbs,  $\Delta G$ , per les fases austenítica i martensítica són iguals. El càlcul d'aquest paràmetre es resumeix a l'equació *Eq. 1*<sup>[1]</sup>.

$$T_0 = \frac{M_S + A_F}{2} \quad (\text{Eq. 1})$$

Afegint a les temperatures ja explicades, es poden afegir dos paràmetres més relacionats amb aquestes temperatures. Aquests dos paràmetres són la histèresi tèrmica,  $\Delta T_{hy}$ , i el rang de temperatura elàstica emmagatzemada,  $\Delta T_{el}$ . Els seus càlculs es realitzen a partir de les equacions *Eq. 2* i *Eq. 3*<sup>[1]</sup>.

$$\Delta T_{hy} = \frac{[(A_F + A_S) - (M_S + M_F)]}{2} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\Delta T_{el} = \frac{[(A_F - A_S) + (M_S - M_F)]}{2} \quad (\text{Eq. 3})$$

A part de identificar les temperatures on es produeix un canvi de fase en la mostra, l'anàlisi DSC també proporciona informació sobre la variació d'entalpia mesurada durant les transformacions. És habitual considerar que la calor intercanviada en aquests processos de transformació és igual a la variació d'entalpia. Dit això, cal remarcar que a vegades s'utilitza una aproximació diferent per determinar el flux de calor. La diferència entre la calor  $Q$  i la variació d'entalpia efectiva  $\Delta H_{ef}$  es pot relacionar amb l'energia elàstica retinguda  $E_{el}$  i l'energia irreversiblement dissipada  $W_d$  d'acord amb l'equació *Eq. 4*<sup>[1]</sup>.

$$Q = \Delta H_{ef} - E_{el} - W_d \quad (\text{Eq. 4})$$

Tant l'energia elàstica retinguda,  $E_{el}$ , com l'energia irreversiblement dissipada,  $W_d$ , participen en la transformació martensítica d'un material. Normalment, aquestes energies es donen en

forma de fracció relativa a l'entalpia total de la transformació,  $\Delta H_{ef}$ . L'aproximació d'aquests valors es pot fer a partir de les equacions *Eq.5* i *Eq.6*<sup>[1]</sup>.

$$\frac{E_{el}}{\Delta H_{ef}} = \frac{1}{4} \frac{(A_F - A_S) + (M_S - M_F)}{T_0} \quad (Eq. 5)$$

$$\frac{W_d}{\Delta H_{ef}} = \frac{1}{2} \frac{(A_F + A_S) - (M_S + M_F)}{T_0} \quad (Eq. 6)$$

També, des del punt de vista termodinàmic, cal fer referència a l'entropia. De la variació total d'entropia,  $\Delta S$ , que pateix la mostra durant les transformacions, hi ha una part que es considera irreversible. Aquesta part és la contribució irreversible de l'entropia,  $\Delta S_i$ , i és calcula amb l'expressió de l'equació *Eq.7*<sup>[1]</sup>.

$$\frac{\Delta S_i}{\Delta S} = \frac{T_{MA} - T_{AM}}{T_{MA} + T_{AM}} \quad (Eq. 7)$$

Els valors més habituals d'aquest paràmetre estan al voltant de 0.02. Per aliatges del tipus Heusler, aquest valor s'espera que sigui relativament baix<sup>[1]</sup>.

Finalment, cal afegir que la temperatura de Curie també pot ser identificat per l'anàlisi DSC. Similarment amb l'anàlisi termomecànic dinàmic, DTMA, la temperatura de Curie provoca una variació en la tendència de la corba. En el cas de la [Figura 1](#), aquesta variació de tendència es pot observar a una temperatura de -95°C (178K). Aquesta és una variació observable però en cap cas és tan intensa com una transformació estructural o de fase (pics).

### B.3. EXEMPLE DE CÀLCUL

A continuació es realitza un exemple de càlcul amb les dades de la [Figura 1](#) per entendre millor l'anàlisi de resultats obtinguts per un assaig DSC.

Primerament, cal determinar les temperatures de pic i de transformació estructural (les sis temperatures). A partir de la gràfica de la [Figura 1](#), s'obtenen els valors descrits a la [Taula 1](#).

$T_{AM}$	$T_{MA}$	$M_S$	$M_F$	$A_S$	$A_F$
252 K	263,1 K	260,5 K	228,0 K	245,0 K	276,5 K

[Taula 1](#): Temperatures de pic i transformació estructural de la mostra de la [Figura 1](#).

A partir d'aquestes dades es pot determinar la temperatura d'equilibri  $T_0$ , que es dona quan l'energia lliure de Gibbs és la mateixa per les dues fases. Aplicant l'expressió de l'equació *Eq.1* s'obté el següent valor:

$$T_0 = \frac{M_S + A_F}{2} = \frac{260,5 + 276,5}{2} = 268,5K$$

A més a més, es poden calcular els paràmetres d'histèresi tèrmica,  $\Delta T_{hy}$ , i el rang de temperatura elàstica emmagatzemada,  $\Delta T_{el}$  aplicant les equacions Eq.2 i Eq.3.

$$\Delta T_{hy} = \frac{[(A_F + A_S) - (M_S + M_F)]}{2} = \frac{[(276,5 + 245) - (260,5 + 228)]}{2} = 16,5K$$

$$\Delta T_{el} = \frac{[(A_F - A_S) + (M_S - M_F)]}{2} = \frac{[(276,5 - 245) + (260,5 - 228)]}{2} = 32K$$

A continuació es poden calcular les fraccions relatives a l'entalpia total,  $\Delta H_{ef}$ , dels paràmetres d'energia elàstica retinguda,  $E_{el}$ , i energia irreversiblement dissipada,  $W_d$ , a partir de les equacions Eq.5 i Eq.6.

$$\frac{E_{el}}{\Delta H_{ef}} = \frac{1}{4} \frac{(A_F - A_S) + (M_S - M_F)}{T_0} = \frac{1}{4} \frac{(276,5 - 245) + (260,5 - 228)}{268,5} = 0,238$$

$$\frac{W_d}{\Delta H_{ef}} = \frac{1}{2} \frac{(A_F + A_S) - (M_S + M_F)}{T_0} = \frac{1}{2} \frac{(276,5 + 245) - (260,5 + 228)}{268,5} = 0,123$$

Finalment, es pot quantificar la contribució irreversible d'entropia  $\Delta S_i$  a partir de l'equació Eq.7.

$$\frac{\Delta S_i}{\Delta S} = \frac{T_{MA} - T_{AM}}{T_{MA} + T_{AM}} = \frac{263,1 - 252}{263,1 + 252} = 0,0215$$

Amb aquest darrer càlcul es completen tots els càlculs termodinàmics que es realitzen en aquest projecte i es pot procedir amb la corresponent anàlisi dels resultats.

En conclusió, aquest apartat és una guia per entendre el procediment de càlcul dels paràmetres termodinàmics esmentats. L'anàlisi dels resultats obtinguts en els càlculs es realitza en els corresponents apartats de la memòria.

#### B.4. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES

[1] R. Coll, et al. "Thermal analysis of  $Mn_{50}Ni_{50-x}(Sn, In)_x$  Heusler shape memory alloys." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, núm. 134, jul. 2018, pp. 1277-1284.



# **ANNEX C: DIFRACCIÓ DE RAIGS X**

---

## C.1. DIFRACCIÓ DE RAIGS X

La difracció de raigs X, DRX (de les sigles angleses *X-Ray Diffraction*), s'utilitza, en l'anàlisi de materials, per determinar l'estructura cristal·logràfica d'un material. Normalment, la mostra a analitzar es troba en forma de pols fina. Aquesta mostra causa la difracció d'un raig incident (en forma de raig X) en múltiples direccions i amb varies intensitats. Amb la informació aportada per les difraccions i les intensitats és possible determinar l'estructura cristal·logràfica de la mostra que s'estigui analitzant.

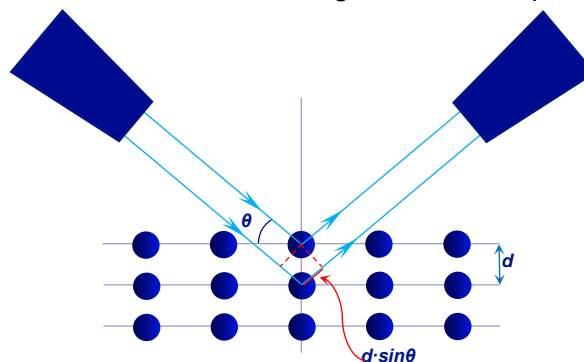
## C.2. FUNCIONAMENT

Un equip de DRX està format essencialment per un emissor, un receptor i la mostra. L'emissor emet un feix de raigs X a la mostra amb un cert angle incident conegut. L'estructura cristal·logràfica de la mostra causa una desviació del raig incident i també fa variar la intensitat d'aquest raig. Finalment, el receptor rep el feix de raigs X i mesura la intensitat i l'angle d'aquest raigs per obtenir el difractograma corresponent.

El funcionament del DRX es basa en la Llei de Bragg. Aquesta llei física determina la relació entre la longitud d'ona del raig incident amb la distància entre plans cristal·lins,  $d$ , i l'angle incident,  $\theta$ . La deducció de l'equació *Eq. 1* es pot fer mitjançant la [Figura 1](#) que representa de forma esquemàtica el funcionament de la tècnica del DRX.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (\text{Eq. 1})$$

On  $n$  és un nombre enter (constant de proporcionalitat),  $\lambda$  és la longitud d'ona del raig incident,  $d$  és la distància entre plans cristal·lins i  $\theta$  és l'angle incident respecte l'horitzontal.



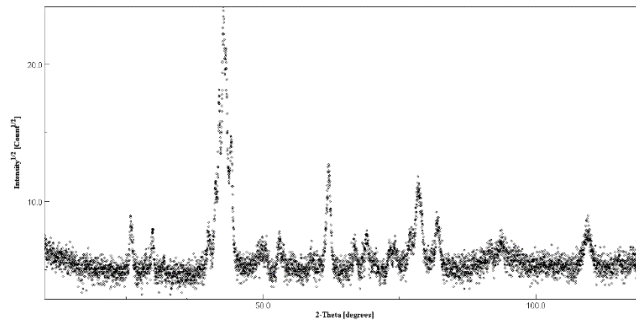
[Figura 1](#): Representació esquemàtica de la tècnica de difracció de raigs X, DRX.

Cal a dir però, que a efectes d'anàlisi, l'angle incident s'acostuma a agafar respecte la vertical i no l'horitzontal com a la [Figura 1](#). Tenint en compte això, es podria determinar l'angle entre el raig incident i el raig difractat, que per teoria, és el doble del raig incident,  $2\theta$ . Per això, els difractograms obtinguts per DRX representen la intensitat en funció de l'angle  $2\theta$ . Tenint en compte que s'estudia l'angle respecte la vertical, l'equació *Eq. 1* passa a ser l'equació *Eq. 2*.

$$n\lambda = 2d \cdot \cos \theta \quad (\text{Eq. 2})$$

### C.3. INTERPRETACIÓ DE RESULTATS

Els resultats proporcionats per DRX s'obtenen en forma de difractograma com el de la [Figura 2](#). Cada un dels pics representa una orientació cristal·logràfica diferent.

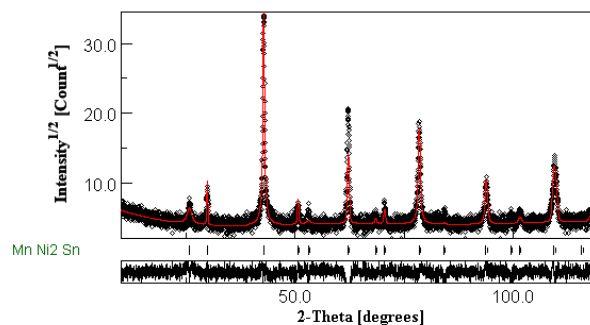


[Figura 2](#): Diffractograma obtingut per DRX d'un aliatge ferromagnètic.

Com que el raig incident és difractat en múltiples direccions cal tenir present la intensitat de cada un d'aquest pics. El fet que la intensitat sigui més o menys elevada influeix en gran part en la determinació de l'estructura interna de la mostra i també de la o les fases presents en dita mostra, si és que n'hi ha més d'una.

Amb el difractograma representat es pot començar l'anàlisi pròpiament dita. Una manera de fer-ho és comparar el difractograma obtingut amb altres difractogrames disponibles en les bibliografies a partir de dades obtingudes per altres investigadors i les seves anàlisis. Aquest mètode permet fer una primera aproximació però en cap cas es font de garantia per determinar l'estructura de la mostra. Per aquest motiu, s'utilitza algun programa informàtic que permeti fer una aproximació molt més fiable de la composició de la mostra per determinar-ne la seva estructura.

En el cas d'aquest projecte, s'ha utilitzat el programa MAUD que es basa en el mètode de Rietveld per determinar l'estructura interna de la mostra analitzada. Cal a dir, que el MAUD utilitza, a part del difractograma obtingut per DRX, diferents fitxers amb els patrons de les diferents estructures. Amb aquesta informació, el programa compara el difractograma amb el patró i realitza un ajust retornant una gràfica d'aquesta comparació (ajust) com el de la [Figura 3](#). En el cas que s'estigui analitzant més d'una fase, o estructura, el programa també calcula la quantitat de cada fase en funció dels fitxers patró entre altres paràmetres estructurals.



[Figura 3](#): En negre el difractograma i en vermell l'ajustat per MAUD.

#### C.4. MÈTODE DE RIETVELD

El mètode de Rietveld és un mètode desenvolupat pel físic holandès Hugo Rietveld (1932-2016). Aquest mètode es basa en un mètode de mínims quadrats i, per tant, en essència és un mètode de regressió de corbes. Cal a dir però, que el mètode de Rietveld s'utilitza per la caracterització de materials cristal·lins.

El funcionament d'aquest mètode és igual que el funcionament d'una regressió lineal, l'única diferència és que en l'anàlisi de materials s'intenta realitzar la regressió d'un difractograma i no d'una recta. A partir del difractograma corresponent, el mètode intenta calcular una línia de tendència teòrica que s'ajusti al màxim possible amb el núvol de punts obtingut per l'anàlisi per DRX. Com els altres mètodes de regressió, el mètode de Rietveld també proporciona els paràmetres de qualitat de l'ajust ( $R^2$  en regressió lineal).

El paràmetre de residual ponderat de perfil  $R_{wp}$  és el principal indicador de la qualitat de l'ajust. Aquest és el principal paràmetre que proporcionen els diferents programaris informàtics com el MAUD. A diferència del valor de  $R^2$  en la regressió lineal, el valor ideal del paràmetre  $R_{wp}$  hauria de ser com més a prop del zero millor. És a dir, quant més baix és aquest paràmetre, millor és l'ajustatge. Cal a dir però, que la majoria d'investigadors d'estructures cristal·logràfiques no només agafen aquest valor com el criteri més important per saber si l'ajustatge és bo o dolent. També prenen un criteri visual. Aquest criteri visual permet garantir que s'hagin detectat tots els pics i que les intensitats adoptin valors coherents. Si la línia de tendència proporcionada pel programa s'ajusta visualment bé, s'acostuma a acceptar com a bo l'ajustatge, sempre que els paràmetres matemàtics també ho indiquin. És possible que l'ajustatge sigui visualment correcte però que els indicadors matemàtics indiquin el contrari. Per aquest motiu es busca un equilibri entre criteris matemàtics i visuals. Cal recordar que com a resolució matemàtica, sempre, o casi sempre, s'obtindrà una resposta matemàticament correcte. A partir d'aquesta resolució matemàtica, és feina de l'investigador determinar si la solució proporcionada pel programa sigui coherent (com per exemple que els paràmetres de cel·la siguin tots positius, s'hagin detectat tots els pics o gairebé tots, que les intensitats dels pics s'ajustin, etc.).

# **ANNEX D: MICROSCOPIA ELECTRÒNICA DE RASTREIG**

---

## D.1. MICROSCOPIA ELECTRÒNICA DE RASTREIG

La microscopia electrònica de rastreig, SEM (de les sigles angleses *Scanning Electron Microscopy*), és una tècnica capaç de generar una imatge d'una mostra analitzada a partir d'un feix d'electrons que és emès sobre aquesta mostra. A l'impactar el feix d'electrons sobre la mostra aquests es dispersen en funció del material de la mostra. Un detector és capaç de transformar aquestes dispersions en una imatge gràfica que recull l'ordinador del microscopi.

## D.2. ORÍGENS

Ernst August Friederich Ruska, conegut per Ernst Ruska (1906-1988), va inventar el SEM l'any 1931. Ruska va ser un físic, enginyer i professor universitari alemany que l'any 1986 va ser el receptor del Premi Nobel de Física. Quatre anys més tard, Max Knoll (enginyer alemany) va generar la primera imatge a partir d'un microscopi electrònic de rastreig. Aquesta imatge era d'un acer elèctric. A més a més, Max Knoll va dirigir la tesi de Ernst Ruska.

El professor britànic Sir Charles Oatley també va desenvolupar el microscopi electrònic d'escaneig SEM, ajudat per Gary Stewart, estudiant de postgrau. El SEM va ser comercialitzat per primera vegada l'any 1965 amb el nom de *Stereoscan*.

## D.3. FUNCIONAMENT I FORMACIÓ D'IMATGE

El SEM està equipat amb un emissor d'electrons amb un càtode format per un filament de tungstè. Aquest emissor emet un feix d'electrons de forma termoiónica. El feix d'electrons emès típicament té una energia d'entre 0,2 keV ( $1,25 \cdot 10^{21}$  J) i 40 keV ( $2,50 \cdot 10^{23}$  J). Aquest feix acostuma a estar focalitzat per una o dues lents condensadores. També, el feix travessa una sèrie de deflectors de feix, normalment dos, situats en la columna electrònica del microscopi.

Un cop el feix a travessat els deflectors, aquest interactua amb la mostra que s'estigui analitzant. Els electrons del feix perden energia a causa d'aquesta interacció amb la mostra en una zona que es defineix com el volum d'interacció. Aquest volum d'interacció pot variar en mida des del 100nm a aproximadament 5µm cap a dins de la superfície. La superfície de la mostra és on es dona la primera interacció entre el feix i la mostra. Depenent de varis factors, el feix és capaç de penetrar més o menys en la superfície de la mostra (d'aquí els 100nm i 5µm). Aquests factors són l'energia dels electrons que interactuen, el nombre atòmic de l'element (o elements) que componen la mostra i la densitat de la mostra.

Degut a la interacció entre el feix d'electrons primari i la mostra, els electrons perden energia en més o menys quantitat. També, els electrons del feix són reflectits degut a aquesta interacció. Aquesta reflexió és referida com la reflexió d'electrons d'alta energia per dispersió elàstica. A més a més, la interacció causa que s'emetin electrons secundaris per dispersió inelàstica i també s'emeti radiació electromagnètica.

Aquest efectes causats per la interacció entre els electrons i la mostra descrits anteriorment poden ser detectats per diferents instruments de detecció i mesura especialment dissenyats pel SEM. Els detectors del SEM també s'encarreguen de crear la imatge que després un ordinador recollirà per crear la imatge final.

La forma original de capturar la imatge final en una fotografia és d'un tub de raigs catòdics d'alta resolució. En l'actualitat, els detectors moderns capturen les imatges de forma digital i les mostren en la pantalla d'un ordinador.

La Universitat de Girona disposa d'un servei de SEM situat en els laboratoris dels Serveis Tècnics de Recerca del Parc Tecnològic. La [Figura 1](#) és una fotografia del SEM dels Serveis Tècnics de Recerca de la Universitat de Girona.



*Figura 1: Microscopi Electrònic de Rastreig ZEISS DSM 960A dels Serveis Tècnics de Recerca de la Universitat de Girona.*

# **ANNEX E: REFINEMENT PER MAUD**

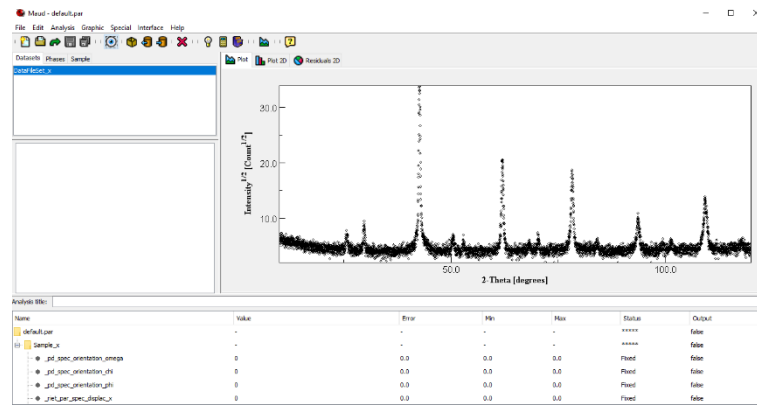
---



## E.1. OBTENCIÓ DE RESULTATS

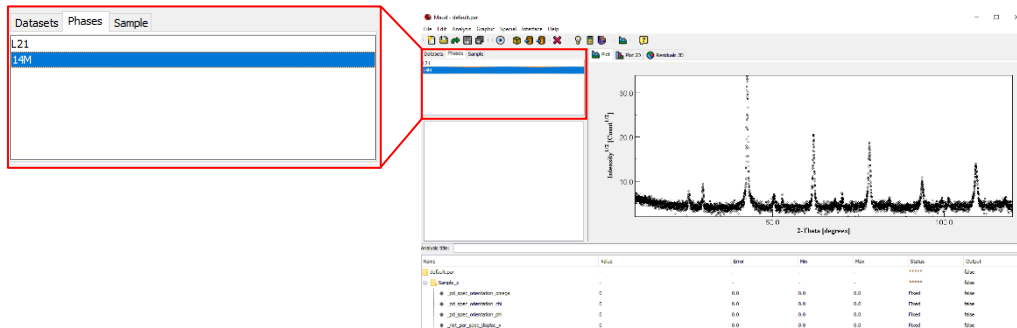
En aquest apartat s'analitza el protocol seguit per obtenir els resultats del refinament per MAUD. Aquest refinament es realitza a partir dels difractograms obtinguts per DRX de les mostres a analitzar. A continuació es descriu el procediment detallat dels passos seguits per obtenir els resultats del refinament per MAUD.

1r. Carregar el difractograma en el programari MAUD ([Figura 1](#)).



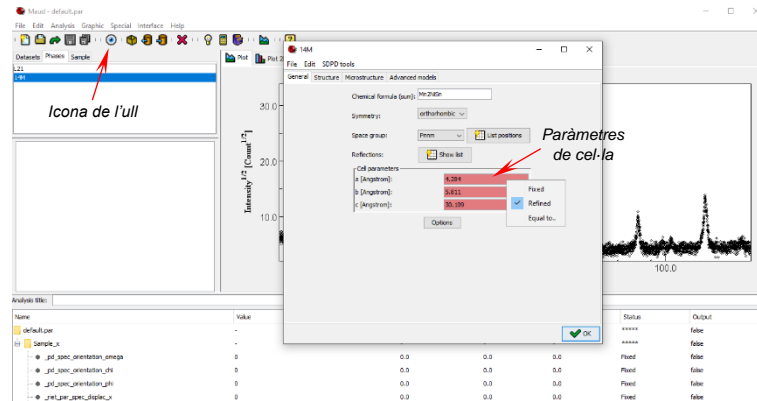
[Figura 1](#): Difractograma carregat en el MAUD d'una mostra arbitrària.

2n. Carregar el fitxer patró de l'estructura cristal·logràfica que es vol detectar en la pestanya *Phases* ([Figura 2](#)). En el cas que siguin necessaris més d'un fitxer, s'inclouen tots en aquest pas.



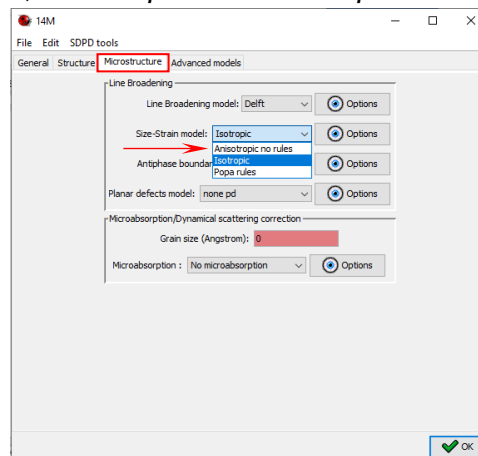
[Figura 2](#): Pestanya Phases per carregar els fitxers de les estructures. En aquest cas, s'han carregat dos fitxers: un per l'estructura L2<sub>1</sub> i un altre per la 14M.

- 3r. Accedir als menús desplegable del fitxer de l'estructura cristal·logràfica (la icona de l'ull en el MAUD) i ajustar els paràmetres de cel·la de dita estructura ([Figura 3](#)). En el cas que s'hagi utilitzat més d'un fitxer, cal ajustar-los tots en aquest pas.



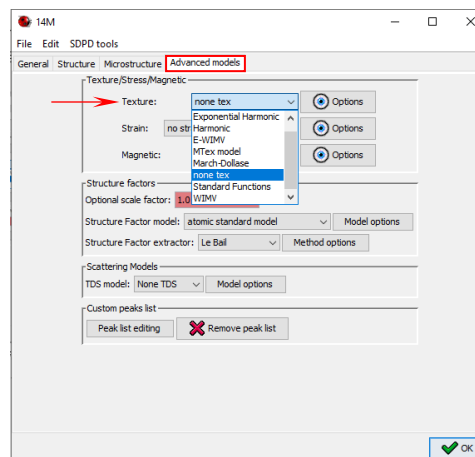
[Figura 3](#): Menú desplegable del fitxer de l'estructura 14M.

- 4t. Escollir el paràmetre d'isotropia en la pestanya de *Microstructure*. El programari permet escollir entre *Isotropic*, *Anisotropic no rules* i *Popa Rules* ([Figura 4](#)).



[Figura 4](#): Configuració de la isotropia.

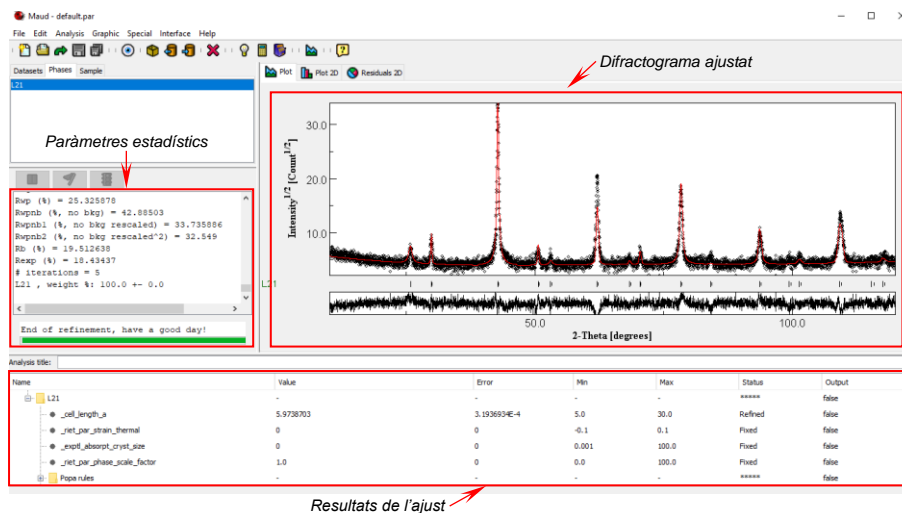
- 5è. Escollir el model de textura en la pestanya *Advanced models*. El programari permet escollir entre una ampla llista ([Figura 5](#)).



[Figura 5](#): Configuració de la textura.

6è. Comprovar que tots els paràmetres són els desitjats i començar el refinament.

7è. Obtenir els resultats del refinament i els corresponents paràmetres estadístics per poder determinar la qualitat de l'ajust ([Figura 6](#)).



[Figura 6](#): Resultats obtinguts pel MAUD.

## E.2. VALIDACIÓ DE RESULTATS

El programari MAUD com s'ha descrit en l'Annex C emprà el mètode de Rietveld. El mètode de Rietveld proporciona valors que permeten quantificar l'exactitud i qualitat de l'ajust entre el patró de difracció teòric i l'experimental. Els valors proporcionats pel programari MAUD són els paràmetres residu de l'ajust matemàtic. De tots els paràmetres que proporciona el programari cal destacar-ne tres. Aquests paràmetres estadístics són el paràmetre ponderat de perfil ( $R_{wp}$ ), el residu de Bragg ( $R_b$ ) i el residu esperat de perfil ( $R_{exp}$ ). A partir dels valors de  $R_{wp}$  i  $R_{exp}$  defineix un altre indicador de la qualitat de l'ajust, el paràmetre de *Goodness of Fit*, GoF. Aquest indicador es calcula a partir de l'equació [Eq. 1](#).

$$GoF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (Eq. 1)$$

Conjuntament amb el paràmetre del residu ponderat de perfil i el paràmetre de GoF, existeixen varis criteris que indiquen la qualitat de l'ajust en funció d'aquests paràmetres ( $R_{wp}$  i GoF). El criteri de Kisi indica que la validació d'un ajustatge aplicant el mètode de Rietveld s'obté per un valor de  $R_{wp} < 20\%$  i un valor de  $GoF < 4$ . El criteri de Lutteroti és més restrictiu que el criteri de Kisi ja que la validació s'obté pels valors de  $R_{wp} < 15\%$  i  $GoF < 2$ . No obstant, la majoria d'autors consideren un ajust acceptable quan el valor de GoF és inferior a  $4^{[1-4]}$ .

### E.3. PARÀMETRES DE REFINAMENT I RESULTATS

En aquest apartat s'inclouen els paràmetres de refinament introduïts en el programari MAUD per obtenir els corresponents ajustos. També s'inclouen els resultats obtinguts pels cinc aliatges analitzats per MAUD. Aquest aliatges són les tres mostres en forma de cinta ( $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{0,5}$ ,  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_1$  i  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{1,5}$ ) i les dues mostres en forma de microfil ( $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,75}\text{In}$  i  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ ).

#### E.3.1. Aliatge de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{0,5}$

A continuació es detallen els paràmetres del refinament per MAUD per l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{0,5}$ .

- Estructures emprades: L2<sub>1</sub>, 14M Ortoròmbica i 4O Ortoròmbica.
- Paràmetres de cel·la:
  - L2<sub>1</sub>: *Refined*
  - 14M: *Refined*
  - 4O: *Refined*
- Textura:
  - L2<sub>1</sub>: E-WIMV
  - 14M: E-WIMV
  - 4O: E-WIMV
- Isotropia:
  - L2<sub>1</sub>: *Anisotropic no rules*
  - 14M: *Anisotropic no rules*
  - 4O: *Anisotropic no rules*

A l'aplicar els paràmetres de refinament, s'obté l'ajust representat a la [Figura 13 \(1\)](#) del Capítol 4 i els següents paràmetres residus proporcionats pel MAUD en quant a l'ajust matemàtic.

- $R_{wp}$  (%): 20,864
- $R_{wpnb}$  (% , no bkg): 22,210
- $R_{wpnb1}$  (% , no bkg rescaled): 19,484
- $R_{wpnb2}$  (% , no bkg rescaled<sup>2</sup>): 20,787
- $R_b$  (%): 16,301
- $R_{exp}$  (%): 15,898

A partir dels valors de  $R_{wp}$  i  $R_{exp}$  es pot calcular el paràmetre GoF aplicant l'equació *Eq. 1*. En aquest cas, el valor de GoF és igual a 1,31. El valor de GoF és inferior a 2 i, per tant, es troba dins els límits marcats tant pel criteri de Kisi com de Lutteroti. El valor de  $R_{wp}$  és lleugerament superior al límit marcat pel criteri de Kisi. No obstant, com que el valor de GoF és inferior a 4, en aquest cas notablement inferior, s'accepta l'ajust com a bo.

Donant per vàlid l'ajust, es determina la fracció relativa de cada estructura present en la mostra en forma de percentatge en pes.

- L2<sub>1</sub>: 78,152 ± 16,1
- 14M: 21,381 ± 0,46
- 4O: 0,467 ± 0,090

Amb les fraccions relatives de cada mostra, es donen els paràmetres de cel·la de cada una de les estructures enumerades.

- L2<sub>1</sub>
  - a = 5,955 ± 0,027 Å
- 14M
  - a = 4,203 ± 0,052 Å
  - b = 4,856 ± 0,032 Å
  - c = 30,978 ± 0,15 Å
- 4O
  - a = 8,629 ± 0,018 Å
  - b = 5,536 ± 0,004 Å
  - c = 4,376 ± 0,003 Å

Els resultats obtinguts entren dins el rangs de valors obtinguts per altres autors per aliatges tipus Heusler amb composicions similars a les del present treball<sup>[1,2,4]</sup>. Cal indicar que el valor del paràmetre c de l'estructura 14M es degut a la modulació d'aquesta estructura.

### E.3.2. Aliatge de Ni<sub>50</sub>Mn<sub>36</sub>Sn<sub>13</sub>Fe<sub>1</sub>

A continuació es detallen els paràmetres del refinament per MAUD per l'aliatge de Ni<sub>50</sub>Mn<sub>36</sub>Sn<sub>13</sub>Fe<sub>1</sub>.

- Estructures emprades: L2<sub>1</sub>.
- Paràmetres de cel·la a: *Refined*
- Textura: E-WIMV
- Isotropia: *Popa Rules*

A l'aplicar els paràmetres de refinament, s'obté l'ajust representat a la [Figura 13 \(2\)](#) del Capítol 4 i els següents paràmetres residu proporcionats pel MAUD en quant a l'ajust matemàtic.

- R<sub>wp</sub> (%): 24,983
- R<sub>wpdb</sub> (% , no bkg): 42,346
- R<sub>wpdb1</sub> (% , no bkg rescaled): 33,375
- R<sub>wpdb2</sub> (% , no bkg rescaled<sup>2</sup>): 32,259
- R<sub>b</sub> (%): 18,634
- R<sub>exp</sub> (%): 18,424

Com s'ha fet amb l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{0,5}$ , es calcula el paràmetre GoF aplicant l'equació *Eq. 1* a partir dels valors de  $R_{\text{wp}}$  i  $R_{\text{exp}}$ . En aquest cas, el valor de GoF és igual a 1,36, lleugerament superior a l'aliatge anterior. El valor de GoF torna a ser inferior a 2 i, per tant, es troba dins els límits marcats tant pel criteri de Kisi com de Lutteroti. El valor de  $R_{\text{wp}}$  és superior al límit marcat pel criteri de Kisi. No obstant, com que el valor de GoF és inferior a 4, en aquest cas notablement inferior, s'accepta l'ajust com a bo.

Donant per vàlid l'ajustatge, es dona el paràmetre de cel·la de l'estructura  $L2_1$ .

- $L2_1$ 
  - $a = 5,973 \pm 3 \cdot 10^{-4} \text{Å}$

Aquest paràmetre e cel·la és molt similar al valor obtingut per l'estructura  $L2_1$  de l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{0,5}$ .

### E.3.3. Aliatge de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{1,5}$

A continuació es detallen els paràmetres del refinament per MAUD per l'aliatge de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{Sn}_{13}\text{Fe}_{1,5}$ .

- Estructures emprades:  $L2_1$ .
- Paràmetres de cel·la  $a$ : *Refined*
- Textura: WIMV
- Isotropia: *Popa Rules*

A l'aplicar els paràmetres de refinament, s'obté l'ajust representat a la [Figura 13 \(3\)](#) del Capítol 4 i els següents paràmetres residu proporcionats pel MAUD en quant a l'ajust matemàtic.

- $R_{\text{wp}}$  (%): 34,784
- $R_{\text{wpnb}}$  (% , no bkg): 51,181
- $R_{\text{wpnb1}}$  (% , no bkg rescaled): 50,181
- $R_{\text{wpnb2}}$  (% , no bkg rescaled<sup>2</sup>): 63,060
- $R_{\text{b}}$  (%): 25,652
- $R_{\text{exp}}$  (%): 24,047

Com en els casos dels aliatges anteriors, es calcula el paràmetre GoF aplicant l'equació *Eq. 1* a partir dels valors de  $R_{\text{wp}}$  i  $R_{\text{exp}}$ . En aquest cas, el valor de GoF és igual a 1,45, el valor més elevat pels tres aliatges en forma de cinta. El valor de GoF torna a ser inferior a 2 i, per tant, es troba dins els límits marcats tant pel criteri de Kisi com de Lutteroti. El valor de  $R_{\text{wp}}$  és superior al límit marcat pel criteri de Kisi i, a més a més, és el més elevat dels tres aliatges en forma de cinta. No obstant, com que el valor de GoF és inferior a 4, en aquest cas notablement inferior, s'accepta l'ajust com a bo.

Donant per vàlid l'ajustatge, es dona el paràmetre de cel·la de l'estructura  $L2_1$ .

- $L2_1$ 
  - $a = 5,978 \pm 3 \cdot 10^{-4} \text{Å}$

Aquest paràmetre e cel·la és molt similar als valors obtinguts per les estructures  $L2_1$  dels altres aliatges en forma de cinta analitzats en aquest projecte.

#### E.3.4. Aliatge de $Ni_2Mn_{1,75}In$

A continuació es detallen els paràmetres del refinament per MAUD per l'aliatge de  $Ni_2Mn_{1,75}In$  pel difractograma obtingut a temperatura ambient.

- Estructures emprades:  $L2_1$ .
- Paràmetres de cel·la  $a$ : *Refined*
- Textura: E-WIMV
- Isotropia: *Popa Rules*

A l'aplicar els paràmetres de refinament, s'obtenen els següents paràmetres residu proporcionats pel MAUD en quant a l'ajust matemàtic.

- $R_{wp}$  (%): 17,263
- $R_{wpnb}$  (% , no bkg): 36,511
- $R_{wpnb1}$  (% , no bkg rescaled): 34,731
- $R_{wpnb2}$  (% , no bkg rescaled<sup>2</sup>): 41,607
- $R_b$  (%): 11,143
- $R_{exp}$  (%): 9,195

Similarment als aliatges en forma de cinta, es calcula el paràmetre GoF aplicant l'equació *Eq. 1* a partir dels valors de  $R_{wp}$  i  $R_{exp}$ . Per aquest aliatge en forma de microfil, el valor de GoF és igual a 1,88, valor més elevat que els valors calculats pels tres aliatges en forma de cinta. El valor de GoF torna a ser inferior a 2 i, per tant, es troba dins els límits marcats tant pel criteri de Kisi com de Lutteroti. El valor de  $R_{wp}$  és inferior al límit marcat pel criteri de Kisi i, per tant, aquest ajust és completament acceptat pel criteri de Kisi. A més a més, com que el valor de GoF és inferior a 4, en aquest cas notablement inferior, s'accepta l'ajust com a bo.

Donant per vàlid l'ajustatge, es dona el paràmetre de cel·la de l'estructura  $L2_1$ .

- $L2_1$ 
  - $a = 6,228 \pm 0,08 \text{Å}$

Aquest paràmetre de cel·la és similar als valors obtinguts per les estructures  $L2_1$  dels aliatges en forma de cinta. En aquest cas però, el valor és superior a 6 a diferència dels aliatges en forma de cinta que eren lleugerament inferiors a 6.

### E.3.5. Aliatge de Ni<sub>2</sub>MnGa

A continuació es detallen els paràmetres del refinament per MAUD per l'aliatge de Ni<sub>2</sub>MnGa pel difractograma obtingut a temperatura ambient.

- Estructures emprades: L2<sub>1</sub>.
- Paràmetres de cel·la *a*: *Refined*
- Textura: E-WIMV
- Isotropia: *Popa Rules*

A l'aplicar els paràmetres de refinament, s'obtenen els següents paràmetres residu proporcionats pel MAUD en quant a l'ajust matemàtic.

- R<sub>wp</sub> (%): 14,341
- R<sub>wpdb</sub> (% , no bkg): 32,713
- R<sub>wpdb1</sub> (% , no bkg rescaled): 30,629
- R<sub>wpdb2</sub> (% , no bkg rescaled<sup>2</sup>): 37,527
- R<sub>b</sub> (%): 9,777
- R<sub>exp</sub> (%): 6,322

Com s'ha fet amb la resta d'aliatges, es calcula el paràmetre GoF aplicant l'equació *Eq. 1* a partir dels valors de R<sub>wp</sub> i R<sub>exp</sub>. Per aquest aliatge en forma de microfil, el valor de GoF és igual a 2,27, el valor més elevat de tots els aliatges analitzats en aquest annex. El valor de GoF és, a diferència dels altres, superior a 2 i, per tant, es troba dins els límits marcats pel criteri de Kisi però no de Lutteroti. El valor de R<sub>wp</sub> és inferior al límit marcat pel criteri de Kisi i, per tant, aquest ajust és completament acceptat pel criteri de Kisi, com l'aliatge de Ni<sub>2</sub>Mn<sub>1,75</sub>In. A més a més, com que el valor de GoF és inferior a 4, s'accepta l'ajust com a bo.

Donant per vàlid l'ajustatge, es dona el paràmetre de cel·la de l'estructura L2<sub>1</sub>.

- L2<sub>1</sub>
  - $a = 6,153 \pm 0,08\text{\AA}$

Aquest paràmetre de cel·la és molt similar al valor obtingut per l'estructura L2<sub>1</sub> de l'aliatge de Ni<sub>2</sub>Mn<sub>1,75</sub>In. Amb aquest valor s'observa que el paràmetre de cel·la de l'estructura L2<sub>1</sub> del aliatges en forma de microfil és superior a 6 mentre que, pels aliatges en forma de cinta, aquest valor és lleugerament inferior a 6.



#### E.4. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES

- [1] N. Elwindari, et al. "Phase transition of  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{41}\text{Co}_5\text{Sn}_{11}$  Heusler alloy." *AIP Conference Proceedings*, núm. 1862, 2017, pp. 1-4.
- [2] R. Coll, et al. "Thermal analysis of  $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{50-x}(\text{Sn}, \text{In})_x$  Heusler shape memory alloys." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, núm. 134, jul. 2018, pp. 1277-1284.
- [3] S.J. Ahmed, et al. "Magnetic and structural properties of  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  based Heusler compound" *Journal of Alloys and Compounds*, núm. 781, des. 2018, pp. 216-225.
- [4] V. Vega, et al. " $\text{Ni}_{59.0}\text{Mn}_{23.5}\text{In}_{17.5}$  Heusler alloy as the core of glass-coated microwires: Magnetic properties and magnetocaloric effect." *Journal of Applied Physics*, núm. 112, ag. 2012, pp. 1-8.

