



**EPS**

Escola Politècnica

**UdG** Superior

## **Projecte/Treball Fi de Carrera**

**Estudi:** Enginyeria Industrial. Pla 2002

**Títol:** Producció i caracterització d'aliatges tipus Heusler sense gal·li

**Document:** Memòria i Annexes

**Alumne:** Ernest Lucas i Grau

**Director/Tutor:** Joan Josep Suñol i Lluïsa Escoda

**Departament:** Física

**Àrea:** Física Aplicada

**Convocatòria** (mes/any): Febrer del 2011

## Agraïments

Aquest projecte no hauria estat possible sense la col·laboració de moltes persones que d'una manera o altra una m'han ajudat a tirar-lo endavant.

Segurament al llarg del agraïments m'oblidaré algunes persones que amb el seu gra de sorra han col·laborat, volent o no, en el resultat final. Vagi el meu primer agraïment per a totes elles.

El meu agraïment el professorat que m'ha format durant aquest anys a l'Escola Politècnica Superior de la Universitat de Girona. Sense aquest coneixements no hagués estat possible la realització d'aquest projecte.

Volia donar les gràcies a la Rosa i en Joan Suñol que m'han proporcionat informació i consells. Sense ells no hagués estat possible la realització del present projecte de final de carrera.

També agrair als meus pares, germà i a la meva novia Laia Sala, que sempre han estat un suport incondicional a tota la tasca realitzada. Gràcies

Per acabar voldria agrair de forma especial, a qui en tot moment m'ha ajudat, guiat, informat, contactat, corregit, aguantat,.. i molts més verbs que m'he deixat pel camí. Un agraïment molt gran per la Lluïsa Escoda.

A tots plegats, moltíssimes GRÀCIES.

# Índex

<b>1 INTRODUCCIÓ.....</b>	<b>5</b>
1.1 Antecedent.....	5
1.2 Objecte.....	6
1.3 Abast.....	8
<b>2 FONAMENTS TEÒRICS .....</b>	<b>9</b>
2.1 Origen de la transformació martensítica. Aliatges amb memòria de forma... 9	9
2.2 Aliatges tipus Heusler.....	10
2.3 La transformació martensítica. ....	11
2.4 Termodinàmica de la transformació martensítica. ....	15
2.5 Fenòmens relacionats amb la transformació martensítica.....	20
2.5.1 Efecte memòria de forma.....	20
2.5.2 Efecte doble memòria.....	23
2.5.3 Pseudoelasticitat.....	25
2.5.4 Estabilització de la martensita.....	28
2.5.5 Deformacions induïdes per camp magnètic. ....	30
2.6 Aliatges ferromagnètics amb memòria de forma.....	32
2.6.1 Aliatges Ni-Mn-Ga.....	34
2.6.2 Aliatges base Co.....	35
2.6.3 Aliatges base Fe.....	36
2.7 Aplicacions Tecnològiques.....	37
2.7.1 Basades en la memòria de forma.....	37
2.7.2 Basades en la pseudoelasticitat.....	40
<b>3 PROCEDIMENT I OBTENCIÓ DELS ALIATGES .....</b>	<b>42</b>
3.1 Aliatges a obtenir.....	43
3.1.1 Presentació dels aliatges a treballar.....	43
3.1.2 Precursors.....	44
3.2 Obtenció de les mostres.....	47
3.2.1 Obtenció dels massissos.....	47
3.2.2 Obtenció de la cinta.....	50
3.2.3 Caracterització de les cintes.....	51

3.2.4	Tècniques de caracterització .....	51
3.2.5	Anàlisis i dates de realització .....	51
<b>4</b>	<b>RESULTATS I DISCUSIÓ .....</b>	<b>53</b>
4.1	Microscòpia electrònica de rastreig (SEM) .....	53
4.1.1	Anàlisi químic .....	54
4.1.2	Anàlisis morfològic .....	61
4.2	Difracció de raig X (DRX) .....	65
4.2.1	Aliatge $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$ .....	66
4.2.2	Aliatge $Mn_{35}Ni_{50}Sn_{10}Co_5$ .....	67
4.2.3	Aliatge $Mn_{30}Ni_{50}Sn_{15}Fe_5$ .....	68
4.3	Calorimetria diferencial de rastreig (DSC) .....	69
4.3.1	Aliatge $Mn_{35}Ni_{50}Sn_{10}Co_5$ .....	70
4.3.2	Calor específica .....	72
<b>5</b>	<b>CONCLUSIONS I FUTURS TREBALLS .....</b>	<b>75</b>
5.1	Conclusions .....	75
5.2	Futurs treballs .....	76
<b>6</b>	<b>PRESSUPOST .....</b>	<b>77</b>
6.1	Costos de maquinària i serveis .....	77
6.2	Costos de mà d'obra .....	78
6.3	Costos de material .....	78
<b>7</b>	<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>79</b>
<b>8</b>	<b>GLOSSARI .....</b>	<b>86</b>



## **ANNEXES**

<b>A. ANNEXES DE CÀLCUL .....</b>	<b>90</b>
A.1. La composició dels aliatges.....	90
A.2. Càlcul de la relació e/a teòrica.....	93
A.3. Càlcul de la composició i la relació e/a real dels aliatges a partir de l'anàlisi amb EDX .....	96
A.4. Càlcul de la variació d'entropia a partir dels termogrames obtinguts amb el DSC.....	98
A.5. Càlcul de la calor específica dels aliatges a partir de les termografies extrets pel DSC.....	100
<b>B. MAQUINÀRIA.....</b>	<b>103</b>
B.1. Aparells de fabricació i fonaments tècnics.....	103
B.1.1. Arc melting: .....	103
B.1.2. Melt spinning: .....	107
B.2. Aparells d'anàlisi i fonaments tècnics .....	116
B.2.1. Calorimetria diferencial de rastreig (DSC): .....	116
B.2.2. Microscopi electrònic de rastreig .....	128
B.2.3. Difracció de raigs X .....	136

# **1 INTRODUCCIÓ**

## **1.1 Antecedent**

En els darrers anys, el camp dels aliatges amb memòria de forma ha viscut un canvi important, lligat al desenvolupament dels aliatges amb memòria de forma ferromagnètics (FSMA), els quals, mitjançant diferents mecanismes, són capaços de produir grans deformacions sota l'acció d'un camp magnètic. Aquest fet, per la seva importància en aplicacions tecnològiques, ha renovat l'interès en aquests materials i ha motivat la incorporació de nous grups de recerca interessats en aquest tema. En el departament de física de la Universitat de Girona fa anys que diferents grups estan treballant en aquest tema i s'han establert vincles d'investigació amb universitats d'arreu del món, per tal de millorar i complementar les investigacions.

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

La fragilitat del sistema Ni-Mn-Ga ha estat una de les principals forces motrius per la recerca de sistemes alternatius que, encara que potser amb propietats pel que fa a la deformació induïda pel camp inferiors al Ni-Mn-Ga, puguin oferir una alternativa més fiable i de major vida útil.

Apart de l'interès tecnològic com a sensors o actuadors magnètics, no hem d'oblidar el fet de que la transformació martensítica d'aquests aliatges és molt termoelàstica, per la qual cosa aquests materials també poden resultar interessants per aplicacions de memòria de forma convencional (no activada per camp magnètic).

És per això que aquest treball, i com una de les línies d'activitat del grup en FSMA, s'ha centrat en l'obtenció i caracterització d'algunes propietats funcionals de tres aliatges quaternaris, els quals estaran constituïts per elements magnètics com el, Co o Fe.

## **1.2 Objecte**

L'objecte del present treball és produir, caracteritzar i comparar aliatges tipus Heusler no estequiomètrics de base Ni-Mn-Sn-X (on X= Co, Fe per tant, es pretén generar mostres dels aliatges utilitzant els precursors anteriorment esmentats amb una composició que variï de l'establerta per Heusler. La morfologia del material serà en forma de cinta, ja que és la morfologia més semblant a les aplicacions industrials que voldrem aplicar a aquests aliatges.

Hi ha un objectiu global:

- 1- Obtenir aliatges que presentin la transformació austenita-martensita a temperatures no allunyades a la temperatura ambient.

De forma més específica es pretén:

- 2- Comprovar l'efecte de canviar manganès per el níquel com element majoritari i veure les seves propietats com a aliatge amb memòria de forma.
- 3- Analitzar el comportament d'una nova composició, per comprovar si es es un aliatge amb memòria de forma

El que s'avaluarà és bàsicament el comportament del material en funció de la temperatura, basant l'estudi en el canvi estructural que té aquest a un cert interval de temperatura (Martensita per sota de l'interval de temperatures de transformació i austenita per sobre). Com també s'estudiarà morfològicament, composicionalment i estructuralment.

Tal i com es detalla en els capítols introductoris, aquests aliatges també presenten la transformació d'una fase a l'altre davant d'altres estímuls externs, com ara la pressió o l'aplicació d'un camp magnètic. Però aquests tipus d'anàlisi no seran estudiats, tot i que, com es comentarà, són de gran importància per les aplicacions tecnològiques que presenten aquests materials. Tanmateix, l'estudi que es realitzarà ja compleix el que correspon a un projecte final de carrera. Els estudis complementaris formarien part d'altres projectes i estudis del grup de recerca de la universitat.

Els aliatges que es desenvolupen en aquest projecte s'encaren en aquesta última aplicació. Concretament, es vol obtenir un aliatge candidat a ser utilitzat en sensors magneto-inductius.

Els sensors o detectors magneto-inductius actuen per l'aplicació d'un camp magnètic, i es poden utilitzar en diverses situacions. Els sensors de proximitat magneto-inductius, per exemple, s'accionen per camps magnètics i per tant són aptes per a detectar imants permanents a través d'un material no ferromagnètic (fusta, alumini, acer inoxidable, etc). S'usen allà on els detectors de proximitat inductius han arribat al seu límit.

### **1.3 Abast**

Un cop vist quin és l'objecte del treball ara es presentarà exactament el que s'ha fet per elaborar i caracteritzar els materials. Es va treballar sobre tres composicions diferents.

-Arc melting (fusió per arc, Annex B.1.1): Producció de 6 massissos. Dos per cada composició, d'un gram i mig destinat a la producció de cinta.

-Melt spinning (solidificació ràpida, Annex B.1.2): Elaboració de cinta mitjançant el sistema de solidificació ràpida, a partir de dos massissos d'un gram i mig elaborat anteriorment pels sistema de fusió per arc.

Un cop exposats els sistemes d'elaboració dels materials es procedeix a explicar quins han estat els sistemes d'anàlisi d'aquests:

- Calorimetria diferencial de rastreig (DSC, Annex B.2.1): Busca realitzar la caracterització tèrmica del material per tal de poder avaluar l'energia intercanviada amb l'ambient en la transformació martensítica i la temperatura a la qual es dona.

-Microscòpia electrònica de rastreig (SEM, B.2.2): Es busca estudiar la morfologia del material, per tal de saber si ha cristal·litzat bé i avaluar-ne les característiques morfològiques (per exemple, en el cas de les cintes, el gruix d'aquestes). L'aparell de microscòpia també permet realitzar un estudi químic semiquantitatiu (EDX), a partir del qual s'avaluarà la composició de la mostra de forma aproximada i es veurà si hi ha presència o no de contaminants.

- Difracció de raigs X (DRX, Annex B.2.3): Caracterització estructural de l'aliatge, per tal de saber en quina fase cristal·lina es troba a temperatura ambient i avaluar-ne les propietats estructurals (paràmetres de cel·la, angles principals, etcètera).

## 2 FONAMENTS TEÒRICS

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

L'efecte memòria de forma és una propietat que exhibeixen determinats aliatges que presenten transformació martensítica termoelàstica. Originàriament el terme martensita descrivia un constituent dels acers, que s'obtenia mitjançant un ràpid refredament (trep) des d'una fase estable a alta temperatura anomenada austenita. Les primeres etapes cap al descobriment de l'efecte memòria de forma foren publicades en 1930. Segons Otsuka i Wayman, A. Ölander va descobrir el comportament pseudoelàstic en un aliatge Au-47.5 at.% Cd en 1932. Greninger & Mooradian observaren la formació i desaparició de la fase martensítica, mitjançant refredament i escalfament, en un aliatge Cu-Zn. Els fenòmens bàsics de l'efecte memòria de forma, governada pel comportament termoelàstic de la fase martensítica, foren àmpliament estudiats per Kurdjumov i Khandros (1949) i també per Chang i Read (1951). A començaments dels 1960's, Buehler i els seus col·laboradors de la U.S. Naval Ordnance Laboratory varen descobrir l'efecte memòria de forma en un aliatge equiatòmic de Ni- Ti. Aquest aliatge, amb unes propietats de memòria de forma excel·lents (actualment és, de llarg, l'aliatge amb memòria de forma més utilitzat), fou anomenat Nitinol (*Nickel- Titanium Naval Ordnance Laboratory*). El descobriment d'aquest aliatge es considera clau en el camp dels aliatges amb memòria de forma, ja que va desencadenar una intensa investigació sobre els mecanismes que donen lloc als singulars comportaments d'aquest tipus d'aliatges.[ref.1]

En 1977 es va descobrir la possibilitat d'obtenir grans deformacions induïdes per un camp magnètic, per Liebermann i Graham. En aquest treball es va aconseguir induir deformacions reversibles d'un 3.4 % en un monocristall de Dy sota un camp de 100 kOe a una temperatura de 4.2 K. Aquestes temperatures, excessivament baixes, suposen una limitació de cara a possibles aplicacions. Per això aquest descobriment no va tenir gaire continuïtat. En 1996, Ullako va aconseguir induir grans deformacions per acció d'un camp magnètic en aliatges ferromagnètics tipus Heusler de composició propera a Ni<sub>2</sub>MnGa a temperatures properes a l'ambient.

[ref.2] Aquest descobriment despertà un gran interès en els aliatges amb memòria de forma ferromagnètics. L'esmentat aliatge presenta unes excel·lents propietats de memòria de forma magnètica, però per contra posseeix una resistència mecànica molt pobre. Aquest fet va promoure la recerca de nous aliatges amb memòria de forma ferromagnètics, entre ells els aliatges  $\text{Mn}_{50}\text{-Ni}_{35}\text{-Sn}_{10}\text{-Co}_5$ ,  $\text{Mn}_{35}\text{-Ni}_{50}\text{-Sn}_{10}\text{-Co}_5$  i  $\text{Mn}_{30}\text{-Ni}_{50}\text{-Sn}_{15}\text{-Co}_5$ , que és l'objecte d'estudi del present treball de recerca.

## 2.2 Aliatges tipus Heusler

Dins els aliatges amb memòria de forma ferromagnètica estan inclosos aquest tipus d'aliatges. El seu nom els prové de l'enginyer i químic alemany Friedrich Heusler, el qui va descobrir-los a l'any 1903. Va iniciar-se amb l'aliatge  $\text{Cu}_2\text{MnSn}$  observant que presentava memòria de forma i ferromagnetisme, tot i que els elements constituents de l'aliatge no fossin ferromagnètics.

Els aliatges tipus Heusler convencionals són del tipus  $\text{X}_2\text{YZ}$ , per tant acostumen a estar formats per tres elements diferents. La seva fase austenita es presenta com a una cúbica  $\text{L2}_1$ . A continuació es presenta l'estructura  $\text{L2}_1$  i una taula periòdica amb els elements que poden ubicar-se a cada posició de l'aliatge. [ref. 61]

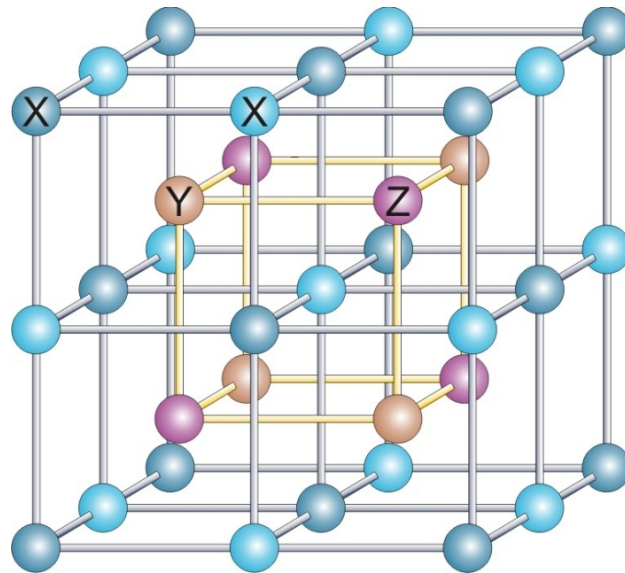
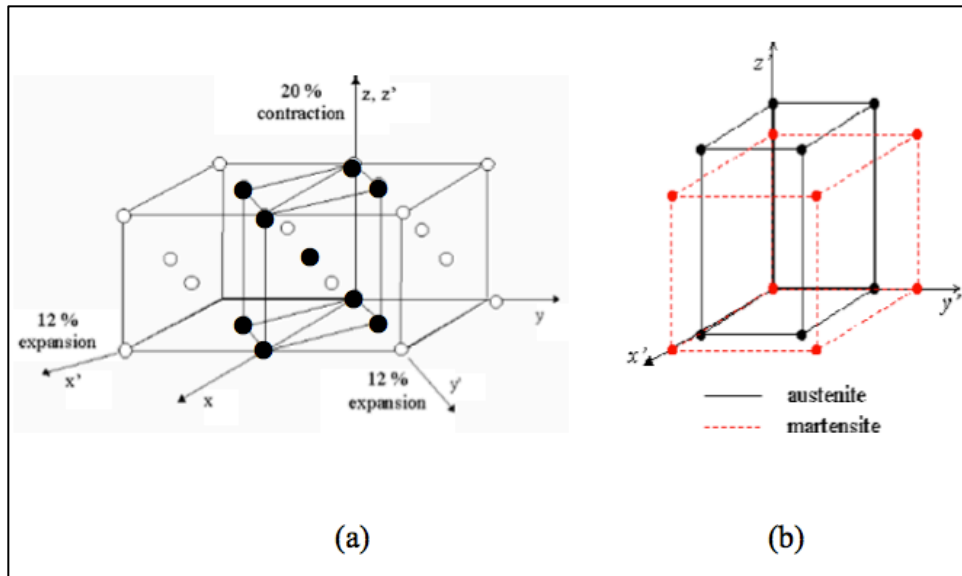


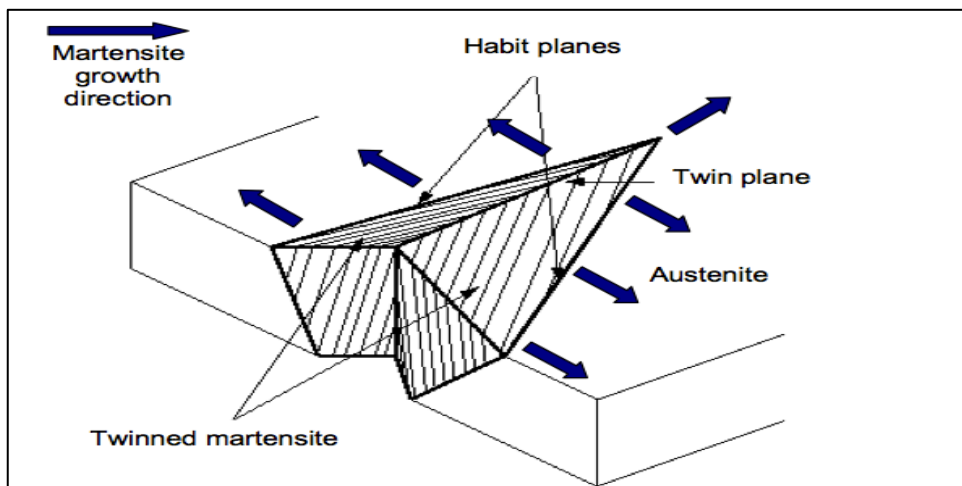
Fig. 1 Estructura Heusler  $\text{L2}_1$  [ref.61]







Les transformacions martensítics tenen lloc mitjançant un mecanisme de nucleació i creixement. La nucleació involucra la formació d'embrions de martensita dins la fase matriu. Aquests embrions, en un sistema en condicions de temperatura i esforç adequades, si arriben a assolir una grandària crítica, es fan inestables i creixen . Una vegada creat el nucli de martensita, aquest creix a expenses de la fase matriu. A mesura que la fase martensítica creix, el pla d'hàbit, que relaciona ambdues fases, es desplaça provocant el retrocés de la fase matriu.[Ref. 7]

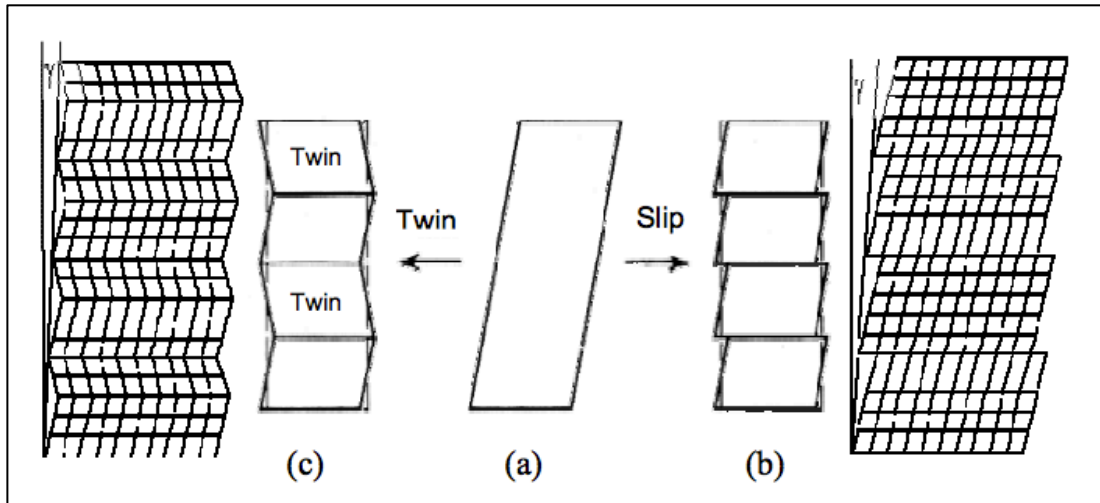


**Fig. 4** Mecanisme de creixement de la fase martensítica en detriment de l'austenita durant la transformació. En aquest cas es formen dues variants de martensita unides per un pla de macla.

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

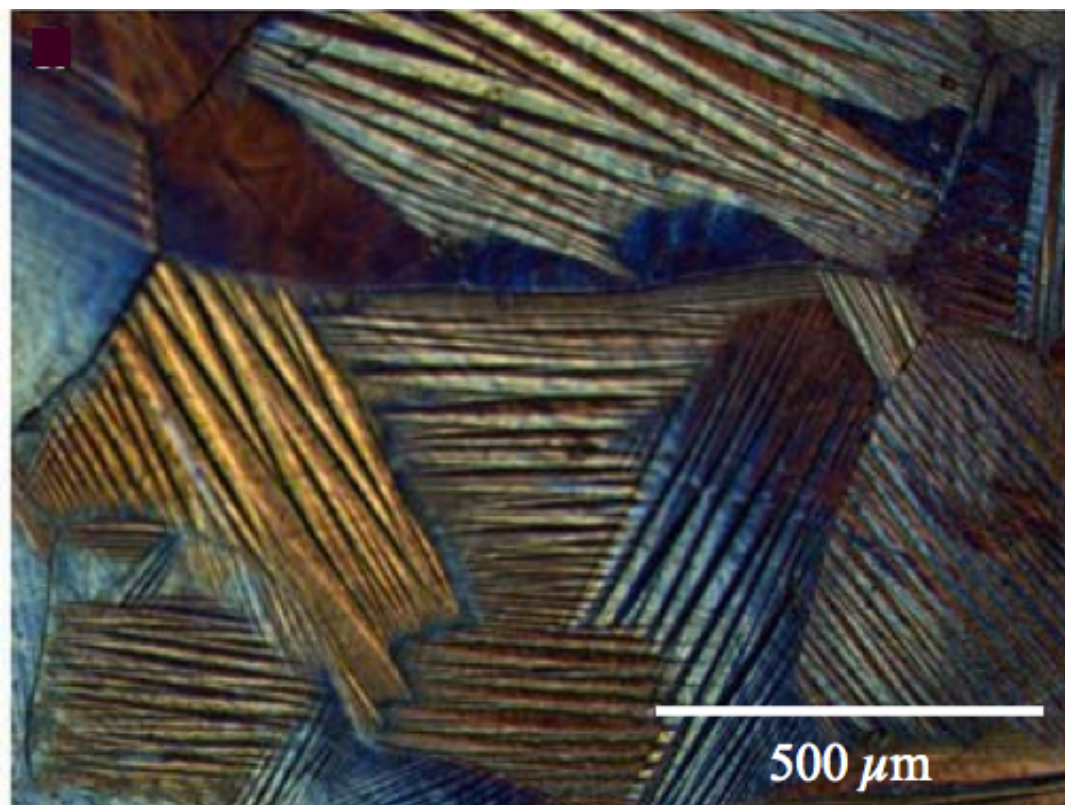
Des d'un punt de vista cristal·logràfic, la transformació d'austenita a martensita es pot explicar en dues parts: distorsió de la xarxa cristal·lina i cisalla de xarxa invariant. La primera part, la distorsió de la xarxa cristal·lina, consisteix en tots els moviments atòmics necessaris per a produir una nova estructura a partir de la fase matriu. A mesura que la interfase avança cada capa d'àtoms de la fase matriu es desplaça una petita distància (inferior a una distància interatòmica). El resultat d'aquests petits moviments coordinats és la nova estructura martensítica[ref 5].

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



**Fig. 5** Representació esquemàtica del mecanisme de maclat i de lliscament, en el procés d'acomodament de la fase martensítica. (a) representa la fase martensítica abans d'acomodar la deformació, (b) la martensita acomodada per lliscament (no termoelàstica) i (c) la martensita acomodada per maclat (termoelàstica).

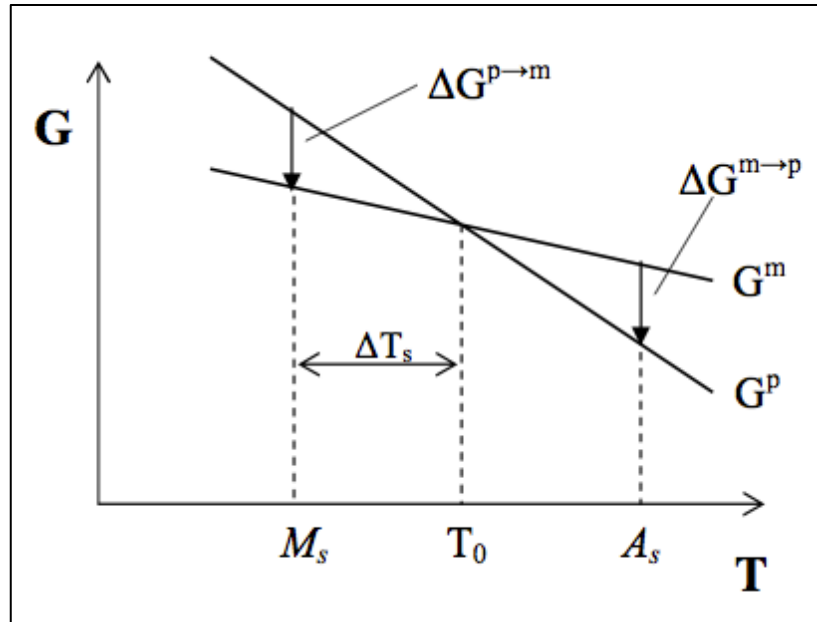
D'aquesta manera, mitjançant el procés d'acomodament per maclat es generen regions de martensita amb diferents orientacions, cadascuna amb el seu propi canvi de forma associat. Cadascuna d'aquestes regions rep el nom de variant. Les diferents variants estan relacionades cristal·logràficament per macles,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



*Fig. 6 Imatge d'un sistema autoacomodat de variants de martensita d'un aliatge Ni-Fe-Ga-Co.*

## **2.4 Termodinàmica de la transformació martensítica.**

Per la seva naturalesa de transformació sense difusió, en una transformació martensítica no es produeixen canvis de composició. El sistema termodinàmic és, aleshores, un sistema monocomponent amb dues fases sòlides de diferent estructura. La (Fig. 7) mostra de manera esquemàtica l'estabilitat relativa de les fases austenítica i martensítica en funció de la temperatura. A temperatures superiors a  $T_0$  (temperatura d'equilibri termodinàmic entre ambdues fases) la fase austenítica és més estable termodinàmicament, mentre que a temperatures inferiors a  $T_0$  la fase més estable és la martensita [ref 1][ref 4].



**Fig. 7** Representació esquemàtica de les corbes d'energia lliure de les fases martensítica i austenítica, la relació amb les temperatures  $M_s$  i  $A_s$  (que es definiran a continuació), i sobrefredament,  $\Delta T_s$ , necessari per a la transformació.

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

$$\Delta G_{quim}^{p \rightarrow m}(T, \sigma) = G_{quim}^m(T, \sigma) - G_{quim}^p(T, \sigma) \quad (eq. 1)$$

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

$$\Delta G^{p \rightarrow m} = \Delta G_{quim}^{p \rightarrow m} + E_{elast}^{p \rightarrow m} + \Delta G_{fricció}^{p \rightarrow m} \quad (eq. 2)$$

Atès que els termes no químics s'oposen a la transformació, és necessària una aportació addicional d'energia per a vèncer aquests termes no químics, de manera

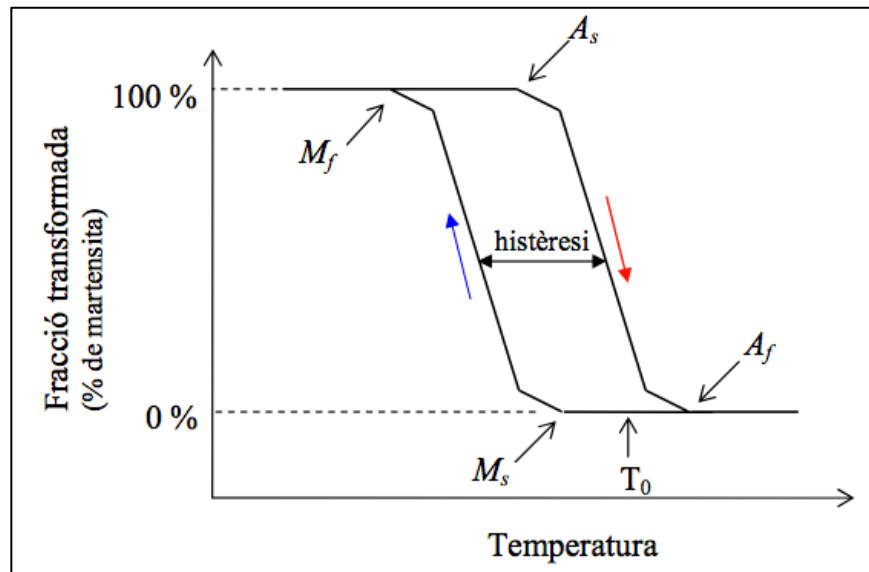
que la transformació pugui transcórrer. Aquesta aportació addicional d'energia es produeix mitjançant un subrefredament,  $\Delta T_s$ , respecte de la temperatura d'equilibri,  $T_0$  [Fig. 7]. D'aquesta forma, quan es produeixi un decrement d'energia lliure química tal que contraresti els termes no químics, l'energia lliure total del sistema serà zero, i s'iniciarà la nucleació de la fase martensítica.

$$\Delta G_{quim}^{p \rightarrow m} + E_{elast}^{p \rightarrow m} + E_{fricció}^{p \rightarrow m} = 0 \quad (eq.3)$$

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

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

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



**Fig. 8** Representació esquemàtica de l'evolució de la fracció transformada en funció de la temperatura. Es defineixen, així mateix, les temperatures característiques de la transformació,  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  i  $A_f$ .

A mesura que la transformació progressa es continuen acumulant tensions i deformacions elàstiques i pèrdues per fricció en les interfases i en la creació de defectes. Això significa que ambdós termes no químics depenen de la fracció de material transformada. Per tant, una vegada formats els nuclis de martensita, per a que la transformació pugui progressar es necessari continuar subrefredant per a poder vèncer els termes elàstic i superficial. D'acord amb aquesta consideració, la transformació començarà a una temperatura,  $M_s$  (*martensite start*), inferior a  $T_0$ , i finalitzarà a una temperatura encara inferior,  $M_f$  (*martensite finish*). Així mateix, la transformació inversa tindrà lloc entre les temperatures  $A_s$  (*austenite start*,  $>M_f$ ), i  $A_f$  (*austenite finish*,  $>M_s$ ) (Fig. 8).

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

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

$$T_0 = \frac{M_s + A_f}{2} \quad (eq.4)$$

Com s'ha vist en l'equació 1, l'energia lliure de les fases matriu i martensítica és funció de la temperatura però també de l'esforç,  $\sigma$ . Es a dir, que aplicant un esforç es modifica l'estabilitat relativa d'ambdues fases. En el cas de la transformació martensítica, l'aplicació d'un esforç provoca una davallada de la corba d'energia lliure química respecte de la fase matriu. Dit en altres paraules, afavoreix l'estabilitat de la fase martensítica en detriment de l'austenítica. D'aquesta manera, en aplicar un esforç l'inici de la transformació martensítica tindrà lloc a temperatures més elevades. La variació de la tensió necessària per a induir la transformació,  $\sigma^{p \rightarrow m}$ , amb la temperatura ve donada per una equació del tipus Clausius-Clapeyron,

$$\frac{d\sigma^{p \rightarrow m}}{dT} = \frac{\rho \Delta H}{T_0 \varepsilon} \quad (eq.5)$$

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



## **2.5 Fenòmens relacionats amb la transformació martensítica**

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

### **2.5.1 Efecte memòria de forma**

En refredar un aliatge a una temperatura per sota de  $M_f$ , aquest transforma a martensita generant un sistema autoacomodat de variants, amb una deformació macroscòpica inapreciable respecte de la fase austenítica. Si a aquesta temperatura s'aplica un esforç, s'afavoriran unes determinades variants (aquelles que el seu canvi de forma condueixin a una acomodació de l'esforç) i creixeran a expenses de les altres variants ja existents. La reorientació de les variants és possible gràcies a la relativament alta mobilitat de les macles. Aquesta reorientació de les variants causada per l'aplicació d'un esforç involucra una gran deformació. La reversibilitat de la transformació induïda per temperatura (mitjançant escalfament per sobre d' $A_f$ ) condueix a una total recuperació de la deformació, donant lloc a l'efecte memòria de forma. La (fig. 9) mostra les tres etapes del procés de l'efecte memòria de forma.

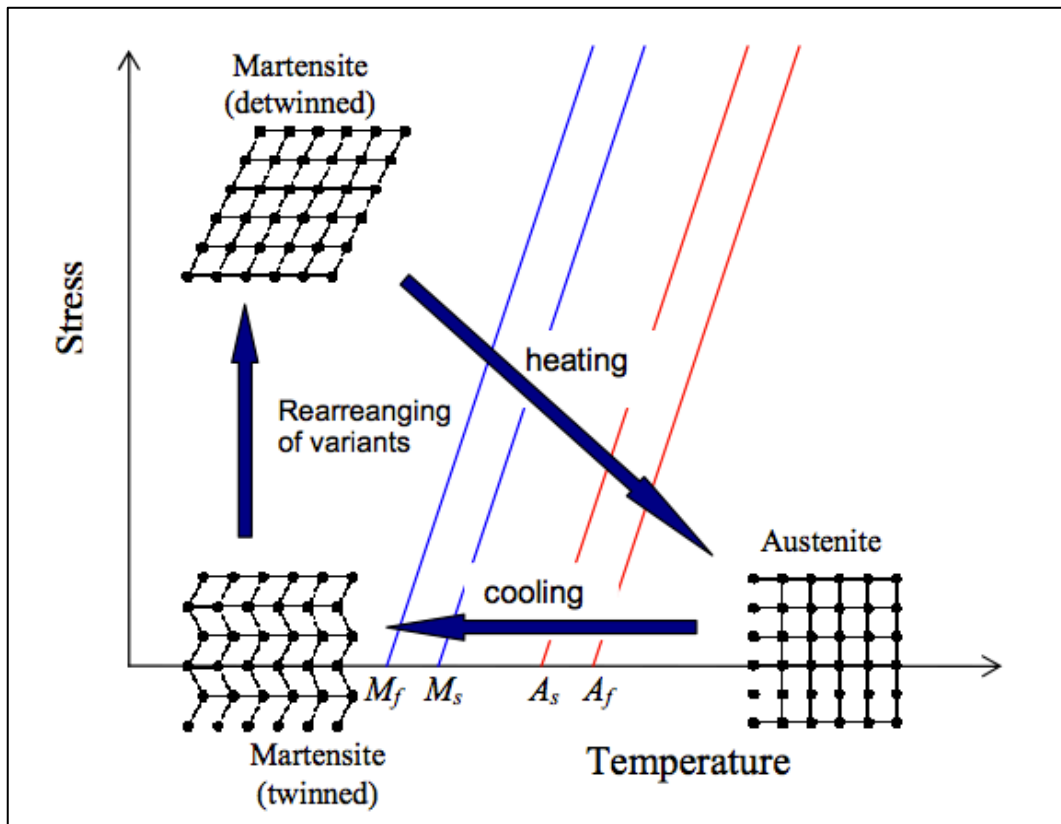
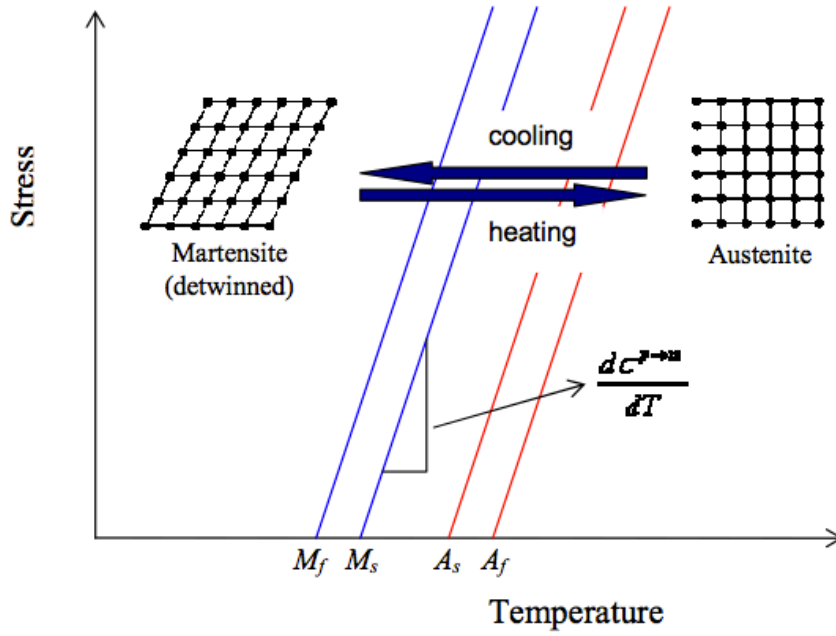
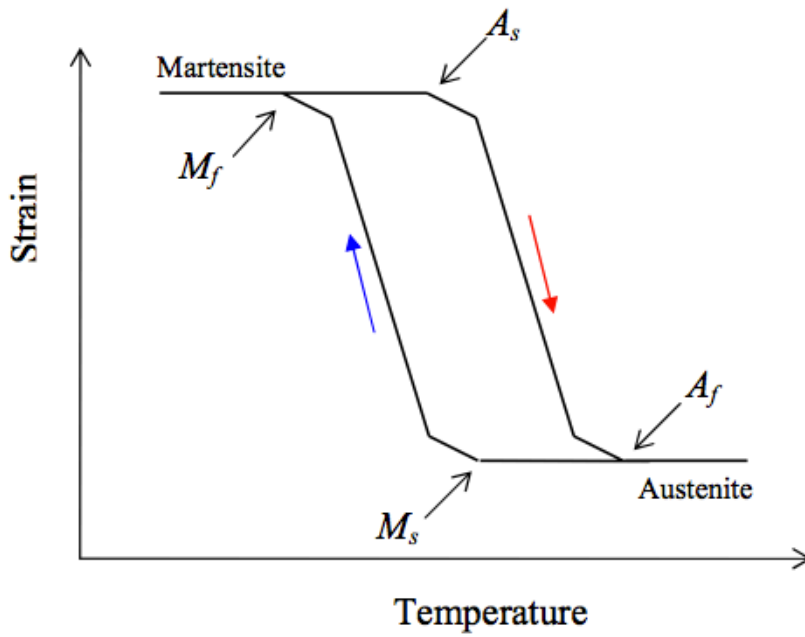


Fig. 9 Representació esquemàtica de l'efecte memòria de forma en un diagrama esforç-temperatura.

Existeix una forma alternativa, més simplificada en nombre d'etapes, de l'efecte memòria de forma, que consisteix en un refredament i posterior escalfament de l'aliatge, ambdós sota un esforç constant [Fig. 10-a]. D'aquesta manera durant el refredament, en transformar s'induiran directament les variants que acomoden la deformació, és a dir, s'induirà un sistema amb unes variants preferencials (si la tensió és suficientment elevada es generarà un sistema monovariant) que donarà lloc a una gran deformació macroscòpica [Fig. 10-b]. Com s'havia comentat anteriorment, d'acord amb l'equació de Clausius-Clapeyron, en aplicar un esforç augmenta l'estabilitat relativa de la fase martensítica respecte de la matriu. Com a conseqüència, la transformació començarà a temperatures més elevades que en absència d'esforç.



(a)



(b)

**Fig. 10** Diagrames esforç-temperatura (a) i deformació-temperatura (b) corresponents a l'efecte memòria de forma sota càrrega constant.

### 2.5.2 Efecte doble memòria

Com s'ha vist anteriorment, en l'efecte memòria de forma, el sistema només 'recorda' la forma de la fase austenítica. Tanmateix, mitjançant un entrenament previ, és possible recordar la forma no només de la fase austenítica sinó també de la fase martensítica. El fenomen consisteix en que en refredar, quan la mostra transforma d'austenita a martensita, es forma un sistema de variants amb una orientació preferencial espontàniament. D'aquesta manera es genera una deformació macroscòpica. En escalfar, la mostra retransforma a austenita recuperant la forma inicial. Aquest procés es coneix com a **efecte doble memòria de forma** (TWSME: Two Way Shape Memory Effect) (Fig. 11). A diferència de l'efecte memòria de forma, en l'efecte doble memòria es generen grans deformacions durant la transformació directa austenita→martensita sense necessitat d'aplicar un esforç extern en cap moment.

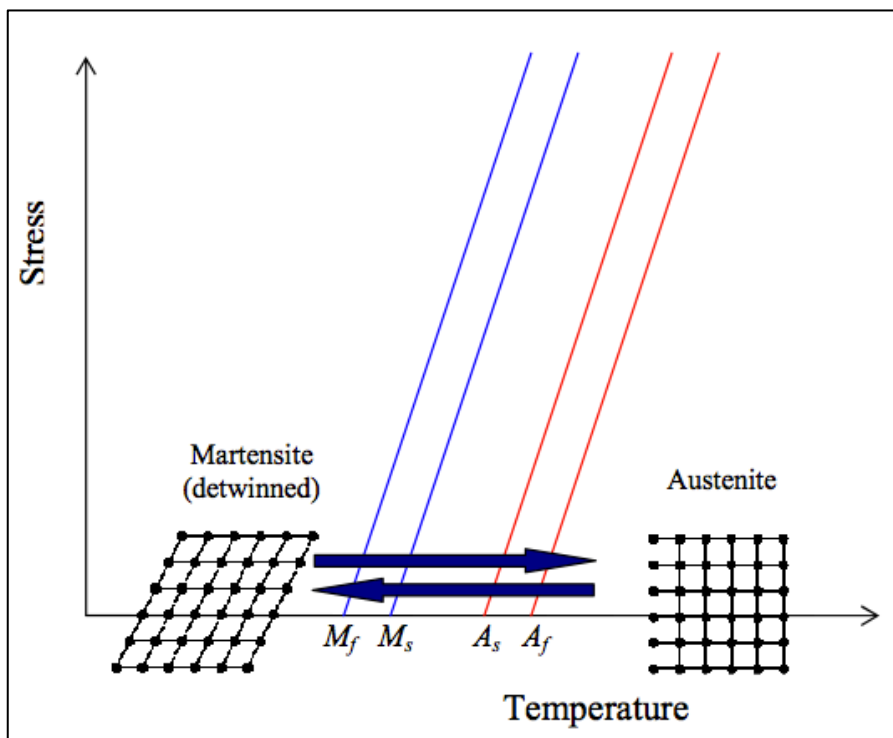


Fig. 11 Representació esquemàtica de l'efecte doble memòria en un diagrama esforç-temperatura.

Per a que l'efecte doble memòria sigui possible, és a dir, per a que hi hagi una deformació espontània durant la transformació directa, és necessari educar apropiadament l'aliatge. Existeixen nombrosos mètodes d'educació que condueixen a l'efecte doble memòria . Mitjançant l'entrenament es creen conjunts de dislocacions que afavoreixen la formació de determinades configuracions de variants (les configuracions induïdes en l'etapa d'entrenament) . A més, es crea un estat de tensions internes que afavoreixen la formació de l'esmentada configuració de variants . El que sempre es pretén aconseguir en el procés d'educació és una distribució de variants de martensita reproduïble que és el que dona lloc al TWSME. [Ref. 11]

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

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

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

Hi ha un mètode en què es combinen els dos anteriors, que consisteix en realitzar cicles termomecànics. Refredant per sota d' $M_f$  sota una càrrega constant (un

esforç que a la temperatura d'inici no indueixi la transformació per esforç) s'indueix directament la formació d'unes variants amb una orientació preferencial. De la mateixa manera que en els casos anteriors, la generació i ordenament de defectes, principalment dislocacions, ajudaran a la nucleació de les mateixes variants de manera espontània, sense necessitat d'aplicar un esforç [ref 17].

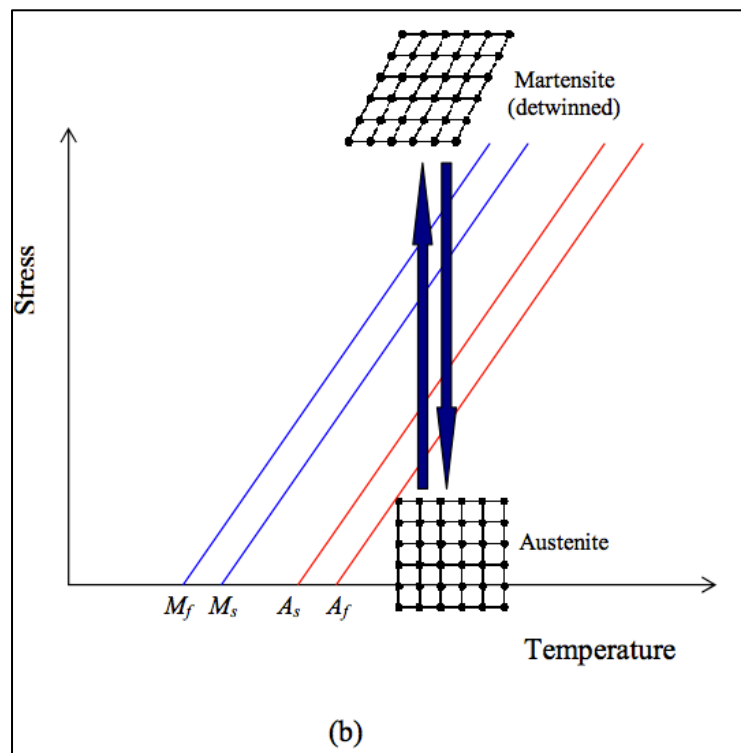
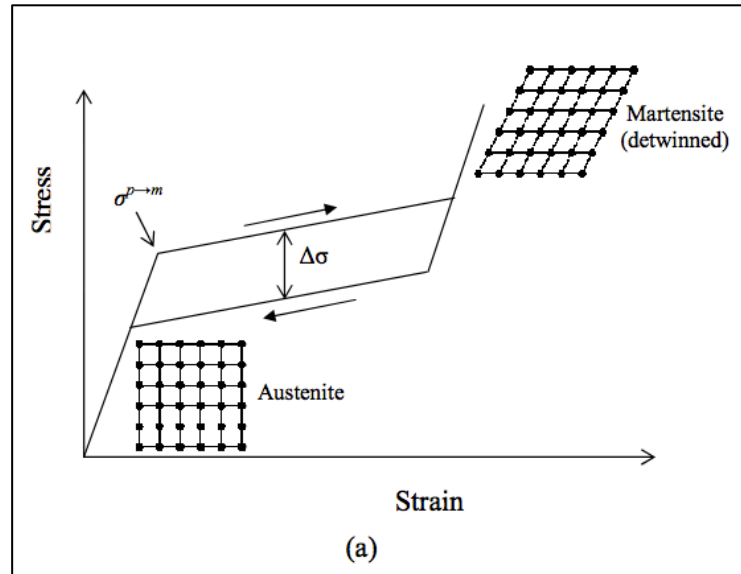
Aquests tres primers mètodes es realitzen a temperatures baixes, la qual cosa significa que no hi ha processos de difusió atòmica. El darrer mètode d'entrenament, es realitza en part a alta temperatura, per a forçar la difusió atòmica. Segons aquest mètode, partint d'austenita, s'aplica un esforç per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

### **2.5.3 Pseudoelasticitat**

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

A temperatures per sobre d' $A_f$  també és possible induir la transformació martensítica, mitjançant l'aplicació d'un esforç extern (Fig. 12 b). En aplicar l'esforç, en primera instància té lloc la deformació elàstica de l'austenita. En assolir un valor d'esforç crític,  $\sigma_{p \rightarrow m}$ , la fase martensítica esdevé més estable termodinàmicament que la fase austenítica tot i estar per sobre de la temperatura  $M_s$ , de manera que s'inicia la transformació martensítica. En iniciar-se la transformació s'indueixen les variants de martensita en una direcció preferencial (es formen les variants de martensita que millor acomoden l'esforç) amb la qual cosa s'obtenen grans deformacions, de fins al 18 % en monocristalls de Cu-Al-Ni [ref 1]. En descarregar, a un esforç inferior al de la transformació directa, té lloc el procés de transformació inversa (martensita  $\rightarrow$

austenita). Aquest fenomen es coneix com a **superelasticitat**, i anàlogament als cicles induïts per temperatura, presenten histèresi , però en aquest cas en l'esforç,  $\Delta\sigma$  (Fig. 12 a).



**Fig. 12** Diagrames esforç-deformació (a) i esforç-temperatura (b) temperatura constant, corresponents al comportament superelàstic.

Sota certes condicions, en aplicar un esforç extern al material en fase martensítica en forma multivariant, es produeix una deformació deguda a la reorientació de les variants reversible. Es a dir, que en relaxar el material, aquest torna a la forma multivariant, recuperant així la deformació generada, ja que la forma reorientada no és estable si no hi ha esforç extern. Aquest efecte es coneix com a **efecte goma**, i mecànicament es molt similar al fenomen de la superelasticitat, però es produeix en estat martensític i no involucra canvis estructurals (Fig. 13).

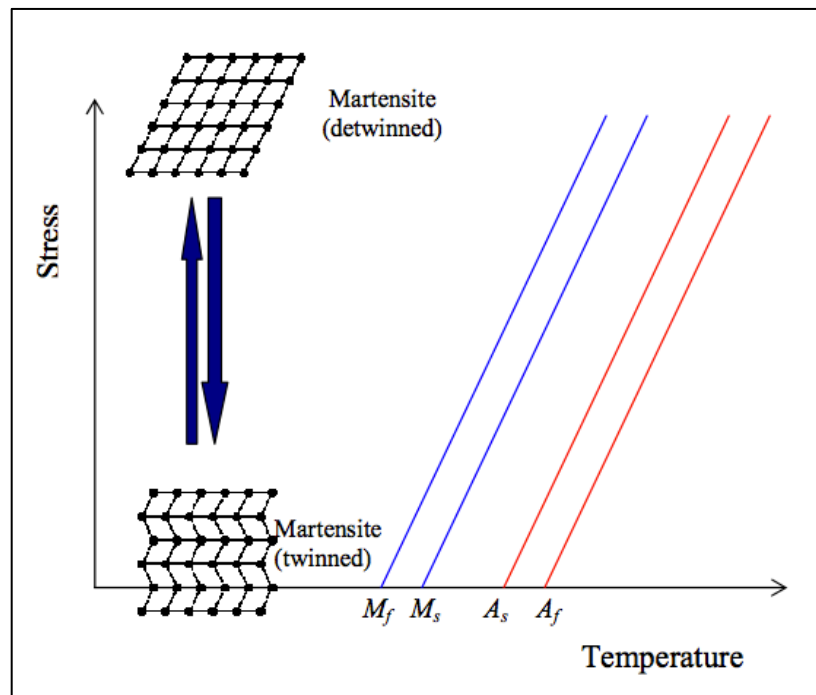


Fig. 13 Representació esquemàtica de l'efecte goma en un diagrama esforç-temperatura.

L'aparició de l'efecte goma implica que els dominis de martensita induïts són menys estables que la distribució de variants inicial. En alguns casos aquesta major estabilitat de la distribució inicial de variants front a una nova distribució es pot aconseguir mitjançant un envelliment durant un determinat temps. Però el mecanisme que provoca que la distribució inicial sigui més estable que les noves distribucions, a partir d'un envelliment, no es coneix amb total certesa [ref 6][ref 19].



#### 2.5.4 Estabilització de la martensita

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

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

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

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

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

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

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

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

### **2.5.5 Deformacions induïdes per camp magnètic.**

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

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

La (Fig. 15) representa de manera esquemàtica el procés de reorientació de variants per aplicació d'un camp magnètic. En l'exemple es considera una martensita d'estructura cristal·lina tetragonal de base  $a \times a$  (normalment són aproximadament tetragonals amb secció  $a \times b$ , amb  $b \oplus a$ ), i alçada  $c$ , amb  $c/a > 1$ , en la que l'eix  $a$  és el de fàcil imantació (en les fases martensítiques, normalment l'eix fàcil es correspon amb l'eix curt). En aplicar un camp magnètic, les variants amb moments magnètics no paral·lels al camp (variants A, Fig. 15) experimenten un parell de forces que tendeix a alinear els moments magnètics amb el camp extern. Les variants amb l'eix fàcil ja orientat en la direcció del camp (variants B, Fig. 15) no experimentaran cap canvi. Si l'energia necessària per a la rotació del moment magnètic a través de la seva direcció de fàcil imantació dins cada variant (energia d'anisotropia magnetocristal·lina) és major que l'energia per moure les macles, s'induirà l'alineació dels moments magnètics amb el camp mitjançant una reorientació de la variant. En conseqüència, previ compliment de les condicions, s'induirà el procés d'orientació de les variants de manera que l'eix fàcil quedi en la direcció del camp extern. Així, el nombre de variants orientades en la direcció del camp (variants B,

Fig. 15) creixerà a expenses de les altres variants (variants A, Fig. 14). Si es donen aquestes condicions, la 'rotació' de la xarxa provocarà una deformació macroscòpica en el material, com a conseqüència de la asimetria de l'estructura martensítica [ref 25][ref 26][ref 27].

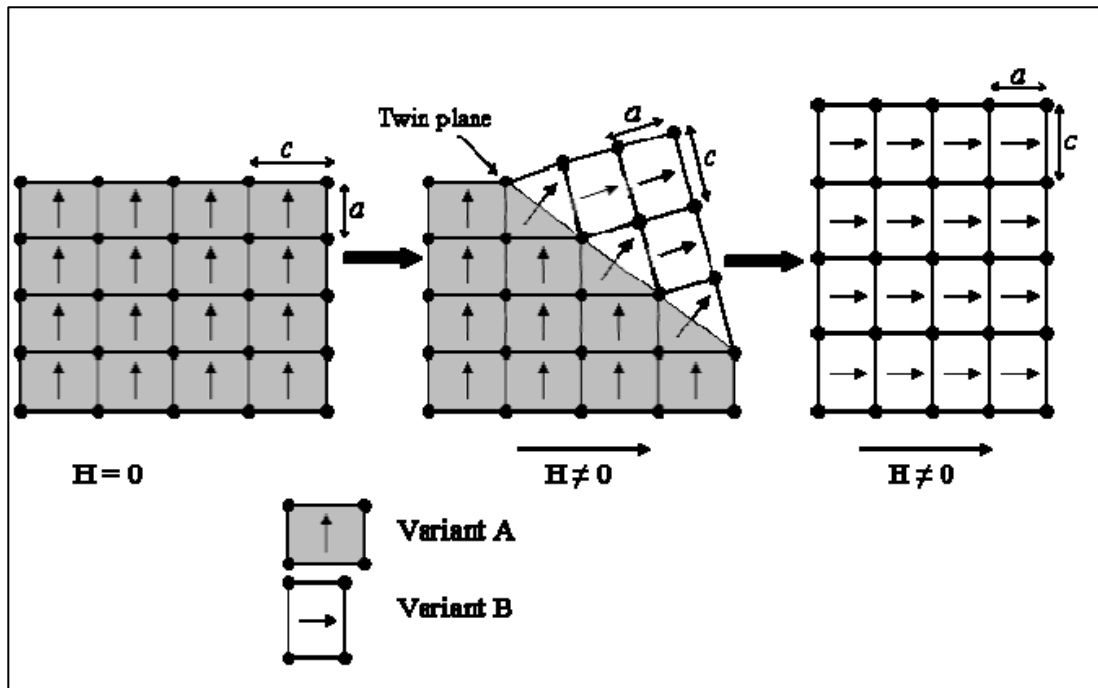


Fig. 14 Representació esquemàtica del mecanisme de reorientació de variants de martensita per aplicació d'un camp magnètic.

## 2.6 Aliatges ferromagnètics amb memòria de forma

Els aliatges ferromagnètics amb memòria de forma constitueixen el tercer gran grup en el camp dels aliatges amb memòria de forma. Els aliatges amb memòria de forma convencionals són els materials utilitzats en actuadors que majors deformacions poden assolir. La baixa freqüència de treball dels aliatges amb memòria de forma convencionals (de l'ordre dels Hz) suposa un inconvenient a l'hora d'utilitzar aquests materials com a actuadors, degut a la lentitud dels processos d'escalfament i, sobretot, de refredament. Els materials magnetostrictius convencionals permeten freqüències de treball més altes (de l'ordre de  $10^2$  Hz), però, per contra, les deformacions que s'assoleixen són notablement inferiors, de l'ordre del 0.2% [ref 37][ref 38].

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

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

En els darrers anys s'ha desenvolupat un nou concepte relacionat amb l'inducció de grans deformacions per acció d'un camp magnètic. Els sistemes Ni-

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

Aquest seria un cas d'autèntic efecte memòria de forma magnètic (MSME) que, a diferència del MIR, involucra una transformació de fase entre la martensita i l'austenita. Tant el procés de MIR com el MSME, són casos de deformació induïda per camp magnètic (MFIS: *magnetic field-induced strain*).

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

### 2.6.1 Aliatges Ni-Mn-Ga

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

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

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

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

modulada L1<sub>0</sub>, sota esforç de tensió en la direcció [100] (calculat a partir dels paràmetres de xarxa donats en [ref 46]).

Analitzant en conjunt tot aquest recull de dades de naturalesa magnètica i mecànica, es conclou que en les martensites modulades 10M i 14M l'esforç de cisalla magnètic,  $\tau_{\text{mag}}$ , és superior a l'esforç de cisalla mecànic de reorientació,  $\tau_{\text{req}}$ . En la martensita 10M, a 200K, la  $\tau_{\text{req}}$  és de 0.5 MPa i la  $\tau_{\text{mag}}$  de ~3 MPa, mentre que en la 14 M  $\tau_{\text{req}}$  és 0.8 MPa i la  $\tau_{\text{mag}}$  d' 1 MPa. Això significa que es donen les condicions necessàries per a que tingui lloc el procés de reorientació per acció d'un camp magnètic (MIR) en aquests dos tipus de martensita modulada. En la martensita no modulada L1<sub>0</sub> succeeix el contrari. L'esforç necessari per a reorientar les variants és excessivament alt ( $\tau_{\text{req}} \approx 10$  MPa) per a poder-se realitzar per acció d'un camp magnètic ( $\tau_{\text{mag}} \approx 0.8$  MPa) [ref 45].

### **2.6.2 Aliatges base Co**

Els aliatges base Co es varen començar a estudiar en qualitat d'aliatges amb memòria de forma convencionals, però des del descobriment de les grans deformacions associades a la reorientació induïda per camp magnètic varen ser reconsiderats com a potencials aliatges amb memòria de forma ferromagnètics. Els sistemes base Co més estudiats són els Co-Ni-Al i Co-Ni-Ga [ref 47]. La fase matriu d'ambdós sistemes presenta un ordenament B2 a primers veïns, que, en transformar a martensita, dóna lloc a una fase no modulada L1<sub>0</sub>. Aquest tipus de martensita requereix un elevat esforç per a la reorientació de variants en comparació amb les fases modulades 10M i 14M. Per això, malgrat que aquests aliatges tenen una constant d'anisotropia magnetocristal·lina molt elevada, de  $2.0 \times 10^5$  J.m<sup>-3</sup> a 300 K - del mateix ordre que el sistema Ni-Mn-Ga- les deformacions induïdes per camp magnètic són de l'ordre de 0.01 % i 0.06 % per al Co- Ni-Ga en cintes texturades i per al Co-Ni-Al en monocristalls, respectivament. Aquests valors, dos ordres de magnitud inferior als obtinguts en Ni-Mn-Ga, són excessivament baixos per a aplicacions pràctiques.

Com a aliatges amb memòria de forma convencionals, els aliatges base Co presenten unes propietats de resistència mecànica molt millors que el sistema Ni-Mn-Ga, i a



més poden ser millorades si es provoca la precipitació de la fase  $\gamma$ . Per contra les deformacions que s'obtenen en induir la transformació per esforç són un 30% menors que en el sistema Ni-Mn-Ga. La deformació màxima en l'aliatge  $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{31}\text{Al}_{29}$  sota compressió és d'aproximadament un 4 %, en la direcció [100] [ref 48].

### **2.6.3 Aliatges base Fe**

Els aliatges base Fe són una opció interessant com a aliatges de memòria de forma magnètics. El tret diferencial d'aquests aliatges amb els altres sistemes ferromagnètics és que transformen a temperatures notablement més baixes. Els dos sistemes base Fe més estudiats són el Fe-Pd amb composicions al voltant de  $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$  i el  $\text{Fe}_3\text{Pt}$ . La fase matriu dels dos aliatges presenta una estructura cúbica (FCC) i en transformar dona lloc a una estructura martensítica tetragonal (FCT). Ambdós sistemes tenen unes temperatures de transformació martensítica baixes (230 K and 85 K, respectivament) i unes temperatures de Curie molt elevades en comparació amb el sistema Ni-Mn-Ga ( $T_{\text{cFe-Pd}} \sim 600$  K, front a  $T_{\text{cNi-Mn-Ga}} \sim 370$  K) [ ref 49]. Les constants d'anisotropia magnetocristal·lina són força elevades (entre  $1.8$  i  $3.5 \cdot 10^5$   $\text{J}\cdot\text{m}^3$ , en funció de la composició i temperatura) [ref 50], gràcies, en part, a les seves elevades temperatures de Curie. En conseqüència la MAE disponible serà elevada. Aquest factor juntament amb el fet que l'esforç de reorientació de la martensita és baix ( $\sigma_{\text{reor}} \sim 0.5\text{-}2.5$  MPa [ref 51]) permet aconseguir deformacions de fins a 3.5%, que suposa un 100 % de la deformació possible, en el Fe-Pd, en un domini de temperatures de fins al 230 K [ref 50]. Mentre que per al sistema Fe-Pt s'han aconseguit deformacions de fins a 2.3 % a 4.2 K [ref 52].

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

## **2.7 Aplicacions Tecnològiques**

Els aliatges amb memòria de forma són uns materials amb un gran potencial d'aplicacions gràcies als seus efectes de memòria de forma i de pseudoelasticitat.

Des de les primeres aplicacions amb èxit que es porten a terme al començament dels anys 70, la utilització i la investigació d'aquests tipus d'aliatges ha crescut en gran magnitud. A més, aquests materials han estimulat i despertat la capacitat creadora de moltes persones, les quals han descobert amb aquests tipus d'aliatges un ventall de noves opcions i possibles solucions.

En referència a aquest fet, es calcula que unes deu mil patents estan basades en aliatges amb memòria de forma. A continuació, s'expliquen alguns dels exemples més funcionals o curiosos d'aquestes patents; tant d'aquelles més llunyanes en el temps, com altres de més nova creació.

### **2.7.1 Basades en la memòria de forma**

La primera aplicació basada en l'efecte memòria de forma que es va realitzar a gran escala es trobava integrada en els avions F14, i consistia en l'ús d'una peça Ni-Ti en forma de tub per fer la unió de dos tubs hidràulics. La idea és que aquesta peça, la qual inicialment té un radi menor que els tubs a unir, passa d'austenita a martensita degut a una disminució de la temperatura (fig. 15). Després es deforma mecànicament per tal d'obtenir un major radi i es fa la unió pertinent entre els tubs. Quan es retorna a la temperatura de treball, la peça aferra els tubs hidràulics amb gran eficàcia i solvència. [Ref.55]

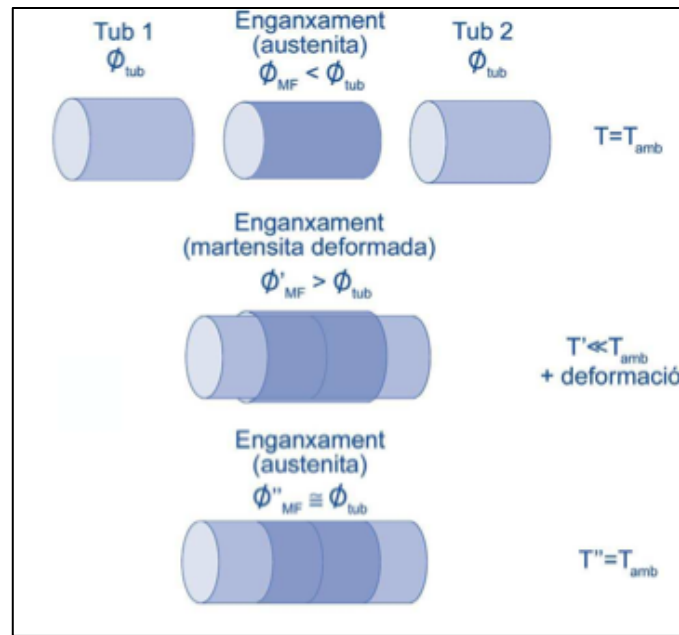


Fig. 15 Acoblament de dos tubs

Una altra aplicació important de l'efecte tèrmic és en actuadors, en els quals es canvia la forma en variar la temperatura. Un actuator tèrmic per exemple, és un dispositiu que pot convertir energia tèrmica en energia mecànica, normalment generant una força i/o un desplaçament. Per aconseguir el moviment reversible sense necessitat d'entrenar l'aliatge per obtenir l'efecte doble memòria de forma, sovint es fa servir un component que actuï de compensador, com ara una molla, que ajuda que el moviment sigui reversible.

Aquesta idea és amb la què es basen les vàlvules tèrmiques dissenyades d'aliatges amb memòria de forma. La funció més habitual d'aquestes vàlvules és la de protecció tèrmica, normalment en circuits tancats de líquids; el dispositiu s'activa o es desactiva tallant o desviant el flux del fluid per damunt (o per sota) d'una temperatura determinada o bé realitzant una funció determinada a aquella temperatura.

Aquest tipus de vàlvules són les que posen en marxa els ventiladors dels motors dièsel, el sistema intern d'alguns detectors d'incendis o la molla que orienta les pales d'aparells d'aire condicionat segons si l'aire expulsat és calent o fred (fig. 16) .



**Fig. 16** Pales d'un aparell d'aire condicionat.

Un altre exemple d'aquests aliatges en la vida quotidiana és una vàlvula de mescla (fig.17) per controlar automàticament la temperatura de sortida de l'aigua, com ara en una dutxa. La molla amb memòria de forma s'expandeix quan es transforma en austenita en contacte amb l'aigua calenta, movent un pistó que controla la quantitat d'aigua calenta i freda per mesclar. En refredar, la molla es transforma en martensita, la qual es pot deformar fàcilment amb la pressió d'una molla compensadora col·locada a l'altra banda del pistó, i que promou el moviment invers d'aquest.

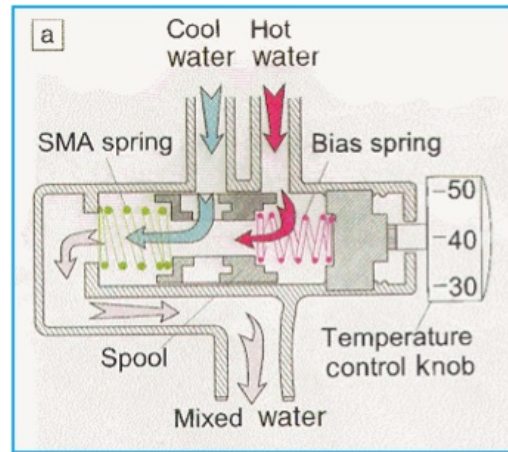


Fig. 17 Vàlvula de mescla per dutxa.

Amb aquesta vàlvula s'aconsegueix que la temperatura de sortida de l'aigua sigui sempre la mateixa, independentment de la temperatura en què es trobin les fonts d'aigua calenta i freda.

### 2.7.2 Basades en la pseudoelasticitat

Tot i les nombroses aplicacions degudes a la transformació martensítica induïda per temperatura, les aplicacions basades en la pseudoelasticitat són les que es troben més esteses i tenen major sortida comercial en els últims anys. [Ref.60].

L'aplicació més destacable en aquest sentit és en el camp de l'ortodòncia. Els ferros o filferros usats per la correcció dental estan fets d'un aliatge de Ni-Ti (fig. 18), els quals s'ha comprovat que són molt complets i eficients per tal efecte. La gran deformació recuperable d'aquest aliatge permet que no s'hagin d'estar regulant els ferros contínuament, com podia passar fa més anys endarrere. [Ref.60].

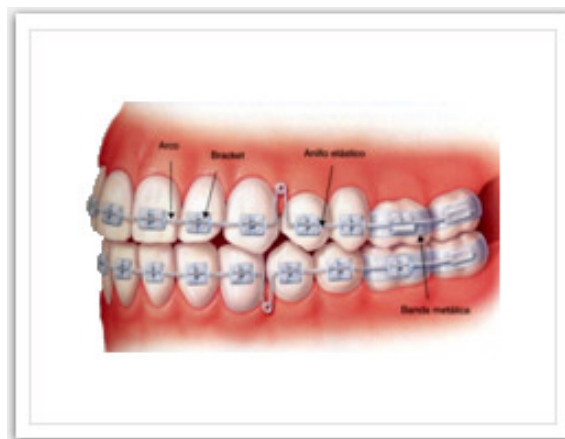
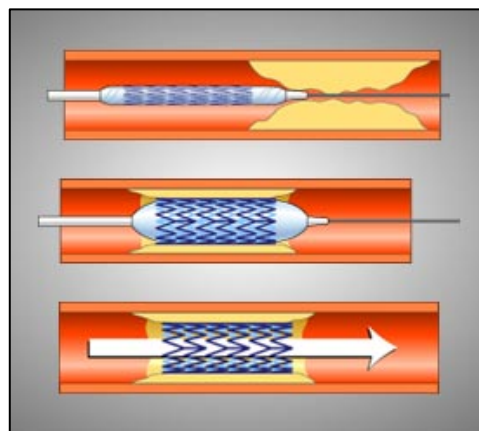


Fig. 18 Filferros per correcció dental.

Hi ha un important nombre d'utensilis mèdics que aprofiten les grans deformacions dels aliatges pseudoelàstics, així com els esforços gairebé constants al llarg d'aquestes deformacions, per obtenir aplicacions específiques en el diagnòstic i la cura de malalties. Un bon exemple són els endoscòpis, instruments flexibles amb microcàmera i llum incorporada que serveixen per visualitzar l'interior d'un òrgan o una cavitat corporal. [Ref.60]

A més, degut als bon nivells de biocompatibilitat d'aliatges com el Ni-Ti, existeixen aplicacions mèdiques d'aquests materials que s'usen o es col·loquen de forma permanent, o per llargs períodes de temps, dins el cos humà. Un exemple són les planxes per fixar ossos romputs, les quals proporcionen un esforç de compressió continu i uniforme sobre la fractura, i se n'accelera la curació. [Ref.60]

Una altra aplicació important dins el camp de la medicina són els stents (fig. 19). Aquests aparells són petites xarxes cilíndriques que s'instal·len en aquelles artèries coronàries on s'ha produït un aprimament o una oclusió i la sang no flueix correctament. El dispositiu s'introdueix en la seva forma comprimida (martensita) mitjançant un catèter, una guia més prima que el diàmetre del conducte on volem posar-lo. Quan s'arriba al lloc conflictiu es lleva la guia i es fa que aquest stent s'expandeixi i obri l'artèria o la vena en qüestió, tot restituint el flux sanguini a través de la mateixa.



**Fig. 19** Representació d'un stent col·locat en una artèria.

### **3 PROCEDIMENT I OBTENCIÓ DELS ALIATGES**

Un cop obtinguts els massissos dels aliatges a través de la tècnica Arc Melting, es conformen en forma de cinta mitjançant la tècnica Melt Spinning. Un cop obtingudes les cintes, determinem algunes de les seves característiques amb l'objectiu de determinar si aquests aliatges tenen la composició adequada per obtenir la transformació austenítica-martensítica més propera a la temperatura ambient i amb les característiques energètiques apropiades.

Hi ha un seguit de característiques relacionades amb l'estudi de la calorimetria que resulten d'alt interès, com serien les temperatures que defineixen els canvis estructurals o l'entalpia del canvi, per saber a quin rang de temperatures és útil l'aliatge i el potencial que se'n pot treure. Per avaluar aquests paràmetres entre d'altres es sotmeten les mostres a experiments de calorimetria (DSC).

També resulta útil saber quina és la composició aproximada de cada aliatge, així com la seva morfologia exacte, ja que s'ha vist en altres treballs que ambdós característiques són determinants en relació als paràmetres de la transformació martensítica. Per això es va recórrer a la microscòpia electrònica amb microanàlisis (EDX).

Finalment també es sotmet les mostres a un anàlisis per raigs X, per tal d'obtenir d'una forma clara l'estructura que presentaven i els seus paràmetres de cel·la i angles principals.

Val a dir que per a completar aquest estudi caldria realitzar assajos de determinació de la temperatura de Curie, de la magnetització en funció de la temperatura i de les seves propietats termoelàstiques.

Respecte de la magnetització en funció de la temperatura, no es van realitzar assajos ja que a la pròpia UdG no es disposava d'aparells per avaluar-la i el present treball no incloïa aquestes tasques de caire conceptual i experimental.

### **3.1 Aliatges a obtenir**

#### **3.1.1 Presentació dels aliatges a treballar**

D'acord amb els objectius del present treball, es sintetitzen tres aliatges metàl·lics mitjançant la tècnica de fusió per arc (Arc Melting) i es conformen amb forma de cinta a través de la tècnica (Melt Spinning), i posteriorment fer-ne una caracterització exhaustiva.

Els aliatges que s'obtenen són de tipus Heusler de base quaternària, de la forma Mn-Ni-X-Sn. El manganès (Mn), níquel (Ni) i estany (Sn) són els precursors comuns a tots tres aliatges. L'element diferenciador X pot ser ferro (Fe) o cobalt (Co), els quals donen lloc als aliatges 1, 2 i 3 respectivament.

Les composicions atòmiques dels aliatges que s'estudien en el projecte són les següents:

-Aliatge 1: **Mn<sub>35</sub>Ni<sub>50</sub>Sn<sub>10</sub>Co<sub>5</sub>**

-Aliatge 2: **Mn<sub>50</sub>Ni<sub>35</sub>Sn<sub>10</sub>Co<sub>5</sub>**

-Aliatge 3: **Mn<sub>30</sub>Ni<sub>50</sub>Sn<sub>15</sub>Fe<sub>5</sub>**

El que es pretén és:

- Obtenir aliatges que presentin la transformació austenita-martensita a temperatures no allunyades a la temperatura ambient.

I de forma més específica es comprovar l'efecte de canviar el manganès per el níquel com element majoritari i veure les seves propietats com a aliatge amb memòria de forma (aliatges 1 i 2) i s'analitza el comportament d'una nova composició (aliatge 3), per comprovar si és un aliatge amb memòria de forma.



### **3.1.2 Precursors**

Les característiques morfològiques i químiques dels precursors que s'utilitzen per la síntesis dels aliatges són:

#### **· Cobalt (Co)**

Element metàl·lic de número atòmic 27 i que està en el grup 9 i període 4 de la taula química dels elements. Es caracteritza per ser un material dur i resistent a la corrosió, fins i tot a temperatures elevades. És ferromagnètic, amb una temperatura de Curie de 1388K. La seva estructura cristal·lina és hexagonal compacta (hc) i la seva calor específica és de 420 [J/(kg·K)].

El cobalt de què es disposa en el laboratori té una puresa del 99,99% de la casa comercial Alfa Aesar® es troba en forma de peces de base quadrada, d'una grandària considerable, tal com mostra la (fig. 20). [ref. 62]

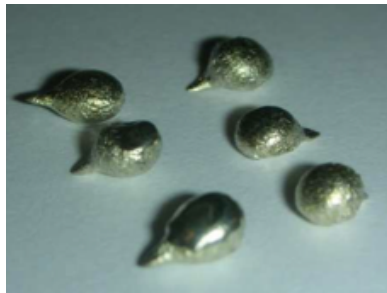
Per tal d'obtenir petits bocins d'aquest material, es talla una d'aquestes peces amb una serra circular de diamant i refrigeració amb oli, de manera que no es modifiquin les característiques estructurals del precursor en el procés de tall.



**Fig. 20** Cobalt.

• **Estany (Sn)**

És un metall de número atòmic 50 i que es troba en el grup 14 i període 5 de la taula periòdica. Es denomina com 'altres metalls', per ser un material tou amb un punt de fusió baix. Destaca per ser un element mal·leable, resistent a la corrosió i que no s'oxida fàcilment. La seva ordenació o estructura cristal·lina és cúbica centrada en el cos (bcc) i la seva calor específica és de 228 J/(kg·K). L'estany que s'utilitza es troba en forma de petites esferes (fig.21). La seva puresa és del 99,99% de la casa comercial Alfa Aesar®.[ref. 62]



*Fig. 21 Estany.*

• **Ferro (Fe)**

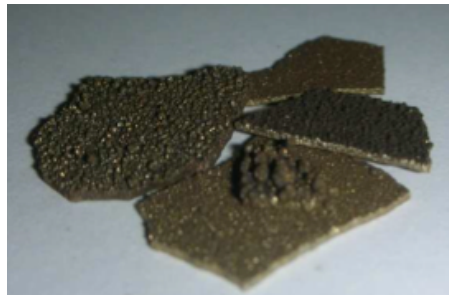
El ferro és un element metàl·lic de número atòmic 26, situat en el grup 8 i període 4 de la taula periòdica (fig. 22). És mal·leable i presenta propietats magnètiques; concretament és ferromagnètic fins la temperatura de Curie ( $T_c=1043K$ ), en què passa a ser paramagnètic. L'estructura del ferro és variable segons la temperatura i la pressió, però a temperatura ambient i pressió atmosfèrica aquesta és cúbica centrada en el cos (bcc) i la seva calor específica és de 460 J/(kg·K). En el laboratori es té ferro en forma granular i d'una puresa del 99% de la casa comercial Alfa Aesar®. [ref. 62]



**Fig. 22 Ferro**

- **Manganès (Mn)**

És un metall de transició de número atòmic 25, que es situa en el grup 7 i període 4. Es caracteritza per ser un material dur i a la vegada molt fràgil (fig. 23). S'oxida amb facilitat en presència d'aire, fins i tot a temperatures elevades, i es forma una capa castanya d'òxid en la seva superfície. L'estructura de la forma pura d'aquest element és cúbica centrada en el cos (bcc) i la seva calor específica és de 480 J/(K·kg). El manganès que es té en el laboratori es troba en forma de fines làmines granulars amb una puresa del 99,98% de la casa comercial Alfa Aesar®.[ref.62]



*Fig. 23 Manganès.*

- **Níquel (Ni)**

El níquel és un metall de transició de número atòmic 28, grup 10 i període 4. És un material dúctil i mal·leable, de forma que es pot laminar i polir fàcilment. Es tracta d'un element amb cert ferromagnetisme ( $T_c=627\text{K}$ ), i amb una estructura cristal·lina cúbica centrada a les cares (fcc) la seva calor específica és de 440 J/(kg·K). El níquel de què es disposa és en forma de llargs filaments i barres fines (fig.24). La seva puresa és del 99,98% de la casa comercial Alfa Aesar®.[ref. 62]



*Fig. 24 Níquel.*

## 3.2 Obtenció de les mostres

### 3.2.1 Obtenció dels massissos

Com s'ha citat anteriorment el que ens interessa és estudiar aquests aliatges en forma de cinta, però les cintes s'obtenen a través dels massissos, per tan el primer que es farà serà fabricar els massissos mitjançant la tècnica d'Arc Melting (Annex B.1.1).

Per tal de poder obtenir els massissos dels aliatges que es plantegen al inici d'aquest capítol, primer és necessari conèixer la massa total de l'aliatge, per després calcular la part corresponent a cada element constitutiu i la seva corresponent temperatura de fusió.

#### 3.2.1.1 Càlculs massics

El pas següent és convertir els percentatges atòmics en percentatges massics, per tal de conèixer la massa que cada precursor representa en el si de l'aliatge. Per conèixer la massa de cada precursor per tal d'obtenir la composició atòmica de cada aliatge es realitzen un conjunt de càlculs que es torben detallats en (Annex A.1).

A continuació, es mostren els resultats que deriven d'aquesta conversió per cada un dels 3 aliatges, per aconseguir un massís d'un gram i mig.

#### • $Mn_{30}Ni_{50}Sn_{15}Fe_5$

En la taula 1, poden observar-se el grams que necessitem de cada precursor per obtenir un massís d'un gram i mig de l'aliatge  $Mn_{30}Ni_{50}Fe_5Sn_{15}$ .

	Massa teòrica (g)	Percentatge Màssic (%)	Percentatge Atòmic (%)
Mn	0,3721	24,82	30
Ni	0,6626	44,20	50
Sn	0,4020	26,97	15
Fe	0,0631	4,20	5
	1,4998	100	100

**Taula 1** Masses per preparar l'aliatge  $Mn_{30}Ni_{50}Sn_{15}Fe_5$

· **Mn<sub>50</sub>Ni<sub>35</sub>Sn<sub>10</sub>Co<sub>5</sub>**

En la taula 2, poden observar-se el grams que necessitem de cada precursor per obtenir un massís d'un gram i mig de l'aliatge Mn<sub>50</sub>Ni<sub>35</sub>Sn<sub>10</sub>Co<sub>5</sub>.

	Massa teòrica (g)	Percentatge Màssic (%)	Percentatge Atòmic (%)
Mn	0,6558	43,71	50
Ni	0,4904	32,7	35
Sn	0,2834	18,9	10
Co	0,0703	4,69	5
	1,4997	100	100

*Taula 2 Masses per preparar l'aliatge Mn<sub>50</sub>Ni<sub>35</sub>Sn<sub>10</sub>Co<sub>5</sub>*

· **Mn<sub>35</sub>Ni<sub>50</sub>Co<sub>5</sub>Sn<sub>10</sub>**

En la taula 3, poden observar-se el grams que necessitem de cada precursor per obtenir un massís d'un gram i mig de l'aliatge Mn<sub>35</sub>Ni<sub>50</sub>Sn<sub>10</sub>Co<sub>5</sub>.

	Massa teòrica (g)	Percentatge Màssic (%)	Percentatge Atòmic (%)
Mn	0,4560	30,33	35
Ni	0,6960	46,30	50
Sn	0,2815	18,72	10
Co	0,0698	4,64	5
	1,503	100	100

*Taula 3 Masses per preparar l'aliatge Mn<sub>35</sub>Ni<sub>50</sub>Sn<sub>10</sub>Co<sub>5</sub>*

### 3.2.1.2 Relació e/a

Un indicador molt significatiu i important en el disseny teòric d'aliatges amb memòria de forma és la relació e/a, el qual s'obté de relacionar els electrons de les últimes capes d'orbitals dels elements amb les respectives composicions atòmiques d'aquests en l'aliatge.

Per tal que un aliatge tingui majors possibilitats que es doni una transformació martensítica en la seva estructura, i en conseqüència tingui el fenomen de la memòria de forma, el seu paràmetre e/a ha d'estar comprès entre 7 i 8 .[Ref. 64]

#### · Relació e/a teòric

A continuació es poden observar els resultats teòrics de l'e/a dels nostres aliatges, per fer els càlculs s'han utilitzat les masses atòmiques de l'aliatge de disseny. Com es calcula e/a i els càlculs estan explicats detalladament a (Annex A.2).

#### · $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$

$$\frac{e}{a} = \frac{10 \cdot (Ni_{at\%}) + 7 \cdot (Mn_{at\%}) + 4 \cdot (Sn_{at\%}) + 9 \cdot (Co_{at\%})}{(Ni_{at\%} + Mn_{at\%} + Sn_{at\%} + Co_{at\%})} = \frac{10 \cdot 35 + 7 \cdot 50 + 4 \cdot 10 + 9 \cdot 5}{100} = 7,85$$

#### · $Mn_{35}Ni_{50}Sn_{10}Co_5$

$$\frac{e}{a} = \frac{10 \cdot (Ni_{at\%}) + 7 \cdot (Mn_{at\%}) + 4 \cdot (Sn_{at\%}) + 9 \cdot (Co_{at\%})}{(Ni_{at\%} + Mn_{at\%} + Sn_{at\%} + Co_{at\%})} = \frac{10 \cdot 50 + 7 \cdot 35 + 4 \cdot 10 + 9 \cdot 5}{100} = 8,30$$

#### · $Mn_{30}Ni_{50}Sn_{15}Fe_5$

$$\frac{e}{a} = \frac{10 \cdot (Ni_{at\%}) + 7 \cdot (Mn_{at\%}) + 4 \cdot (Sn_{at\%}) + 8 \cdot (Fe_{at\%})}{(Ni_{at\%} + Mn_{at\%} + Sn_{at\%} + Fe_{at\%})} = \frac{10 \cdot 50 + 7 \cdot 30 + 4 \cdot 15 + 8 \cdot 5}{100} = 8,10$$

Els resultats que s'obtenen d'aquests càlculs mostren com els tres aliatges que es volen produir tenen una relació e/a dins de la forquilla 7-8 que es comenta amb anterioritat. Així doncs, es pot afirmar que en el disseny teòric aquests aliatges són uns bons candidats per posseir el fenomen de la memòria de forma. [ref. 64]

### **3.2.2 Obtenció de la cinta**

Les cintes van estar fetes amb la col·laboració del grup de Materials amorfs i nanoestructurals de la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), on es va treballar amb el seu aparell de solidificació ràpida (Melt Spinning)

Els fonaments de la tècnica així com el protocol d'actuació i el funcionament de l'aparell es poden trobar, àmpliament descrits, a (Annex B. 1.2).

S'ha de comentar que no es va tenir cap problema alhora de fabricar les cintes, totes les cintes van sortir molt correctes per poder-les treballar posteriorment.

### **3.2.3 Caracterització de les cintes**

Un cop obtingudes les cintes amb les tres composicions diferents es procedeix a fer un seguit de proves per poder caracteritzar els nostres aliatges.

En aquest apartat s'explica les tècniques emprades, perquè es realitzen i amb quines variables es treballa.

### **3.2.4 Tècniques de caracterització**

Les tècniques utilitzades per caracteritzar els aliatges del present treball són els següents:

- Microscopi electrònic de rastreig (SEM)
- Microanàlisi químic semiquantitatiu (EDX)
- Difracció de raigs X (DRX)
- Calorimetria diferencial de rastreig (DSC)

Totes tres tècniques estan explicades en detall en (Annex B.2).

El protocol és el següent. Primer de tot es fa l'assaig de difracció de raigs X, per tal de determinar l'estructura de la mostra a temperatura ambient (Austenita o Martensita) i així saber si s'ha de fer servir la tècnica calorimètrica de baixa o d'alta temperatura (DSC).

Paral·lelament es procedeix a analitzar les cintes a través de Microscòpia electrònica de rastreig (SEM) per avaluar la morfologia d'aquestes i al microanàlisi químic (EDX) ens dona la composició final de cada una de les cintes analitzades per saber si les cintes són iguals a les composicions teòriques esperades i s'han sintetitzat correctament. La morfologia ens permet visualitzar l'estructura dels grans i d'aquesta forma recolza l'anàlisi DRX a temperatura ambient.

### **3.2.5 Anàlisis i dates de realització**

A les pàgines següents es presenta un llistat on es mostren els diferents anàlisis efectuats al llarg de la realització d'aquest projecte, juntament amb les dates de realització d'aquests:



**- Difracció de Raigs X (DRX):**

Aliatge	Data realització
<b>Mn<sub>50</sub>Ni<sub>35</sub>Sn<sub>10</sub>Co<sub>5</sub></b>	17-11-2010
<b>Mn<sub>30</sub>Ni<sub>50</sub>Sn<sub>15</sub>Fe<sub>5</sub></b>	17-11-2010
<b>Mn<sub>35</sub>Ni<sub>50</sub>Sn<sub>10</sub>Co<sub>5</sub></b>	17-11-2010

Taula 4 Taula on s'observen tots els anàlisis realitzats amb (DRX).

**- Microscòpia electrònica i microanàlisi (SEM/EDX):**

Aliatge	Data realització
<b>Mn<sub>50</sub>Ni<sub>35</sub>Sn<sub>10</sub>Co<sub>5</sub></b>	29-11-2010 2-12-2010
<b>Mn<sub>30</sub>Ni<sub>50</sub>Sn<sub>15</sub>Fe<sub>5</sub></b>	29-11-2010 2-12-2010
<b>Mn<sub>35</sub>Ni<sub>50</sub>Sn<sub>10</sub>Co<sub>5</sub></b>	29-11-2010 2-12-2010

Taula 5 Taula on s'observen tots els anàlisis realitzat amb (SEM/EDX)

**- Anàlisi calorimètrica diferencial (DSC):**

COMPOSICIÓ	Estructura a Tamb	T <sub>inici</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	T <sub>final</sub> (°C)	Massa (mg)	Data realització
<b>Mn<sub>50</sub>Ni<sub>35</sub>Sn<sub>10</sub>Co<sub>5</sub></b>	Austenítica	25	-100	25	33	04/03/10
<b>Mn<sub>30</sub>Ni<sub>50</sub>Sn<sub>15</sub>Fe<sub>5</sub></b>	Austenítica	25	-100	25	48.9	14/07/09
<b>Mn<sub>35</sub>Ni<sub>50</sub>Sn<sub>10</sub>Co<sub>5</sub></b>	Martensítica	25	600	50	8.4	29/07/09
<b>Mn<sub>35</sub>Ni<sub>50</sub>Sn<sub>10</sub>Co<sub>5</sub></b>	Martensítica	25	250	25	22.5	22/07/09
<b>Gresol</b>	-	25	250	25	46	27/07/09
<b>Mn<sub>50</sub>Ni<sub>35</sub>Sn<sub>10</sub>Co<sub>5</sub></b>	Austenítica	25	250	25	37.5	04/03/10
<b>Mn<sub>50</sub>Ni<sub>35</sub>Sn<sub>10</sub>Co<sub>5</sub></b>	Austenítica	25	-150	25	31.1	14/10/09
<b>Mn<sub>30</sub>Ni<sub>50</sub>Sn<sub>15</sub>Fe<sub>5</sub></b>	Austenítica	25	-150	25	21	04/03/10
<b>Gresol</b>	-	25	-150	25	46.7	04/11/09
<b>Mn<sub>35</sub>Ni<sub>50</sub>Sn<sub>10</sub>Co<sub>5</sub></b>	Martensítica	25	-150	25	21	04/03/10

6 Taula on s'observen tots els anàlisis realitzat amb DSC.

## **4 RESULTATS I DISCUSIÓ**

En aquest apartat es presentaran els resultats obtinguts pels diferents anàlisis realitzades sobre les mostres que s'han estudiat en aquest treball. S'analitzaran objectivament, deixant de banda qualsevol conclusió que se'n pugui treure; doncs ja es farà a l'apartat de "CONCLUSIONS".

### **4.1 Microscòpia electrònica de rastreig (SEM)**

L'assaig amb el microscopi electrònic de rastreig (SEM) es duu a terme en els laboratoris dels Serveis de Recerca de la UdG, amb l'objectiu principal de fer una anàlisi química i morfològica dels aliatges d'aquest projecte.

A continuació es presenten els resultats obtinguts mitjançant el microscopi electrònic. Com es veurà, se n'ha extret dos tipus d'informació que resulten altament interessants.

**-Anàlisi químic (EDX):** Aquesta informació servirà per validar si la composició de les cintes és similar a la teòrica i per avaluar la homogeneïtat d'aquesta.

Val a dir, però, que aquesta tècnica és semiquantitativa, es a dir, s'obté una composició aproximada de les cintes, però en cap cas s'obtindrà la composició real exacte. Val a dir, que és la dada més real de composició atòmica que s'obté durant el projecte.

**-Anàlisi morfològic:** Indica la forma, mida i textura dels grans, així com si l'estructura de les cintes és austenítica o martensítica a temperatura ambient. Bàsicament si és martensític podrem apreciar els plecs característics d'aquesta.

#### **4.1.1 Anàlisi químic**

Per a cada composició s'ha fet un mínim de tres microanàlisis a diferents punts de la mostra per tal que es vegi si hi ha o no homogeneïtat dins d'aquesta i si el procés d'obtenció ha set correcte.

A continuació podrem veure els resultats obtinguts en les taules següents. Aquestes taules estan formades per 4 columnes:

- **Composició teòrica:** és la composició de disseny.
- **Composició per EDX:** és la composició mesurada a través de la microanàlisi. La microanàlisi també llegeix les diferents impureses, també anomenat contaminació, que pugui haver adquirit la cinta durant la síntesi, normalment són petits percentatges de silici, oxigen, carboni. Les diferents impureses no sortiran a les taules
- **Composició real:** és la composició mesurada a través de la microanàlisi i recalculant el tan per cent de cada element, extraient les impureses. Aquesta serà la lectura més real que obtindrem del (% atòmic) dels aliatges. Però com s'ha dit anteriorment aquest anàlisi és semiquantitatiu.
- **Desviació Estàndard:** la desviació s'ha calculat a través d'una fulla Excel.
- **Variació respecte el teòric:** % de la variació entre composició real vers la teòrica.

Tots els càlculs per obtenir les dades de les taules següents estan detallats a (Annex A.3).

#### 4.1.1.1 Aliatge $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$

A continuació es presentaran tots els resultats obtinguts d'aquest aliatge mitjançant la tècnica microanàlisi química (EDX).

- **Anàlisi en el punt-1:**

ANÀLISI PUNT-1	Composició Teòrica (% atòmic)	Composició EDX (% atòmic)	Composició real (% atòmic)	Desviació estàndard	Variació respecte el teòric (%)
Mn	50	42,20	46,68	2,35	6,65
Ni	35	33,31	36,84	1,30	5,27
Sn	10	10,01	11,07	0,76	10,72
Co	5	4,89	5,41	0,29	8,17
		90,41	100,000		

*Taula 7 Estudi de les composicions teòriques i mesurades a través del EDX de la cinta  $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$*

- **Anàlisi en el punt-2:**

ANÀLISI PUNT-2	Composició Teòrica (% atòmic)	Composició EDX (% atòmic)	Composició real (% atòmic)	Desviació estàndard	Variació respecte el teòric (%)
Mn	50	42,21	45,702	3,039	8,60
Ni	35	34,90	37,787	1,971	7,96
Sn	10	10,25	11,098	0,776	10,98
Co	5	5,00	5,414	0,292	8,27
		92,36	100		

*Taula 8 Estudi de les composicions teòriques i mesurades a través del EDX de la cinta  $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$*

- **Anàlisi en el punt-3:**

ANÀLISI PUNT-3	Composició Teòrica (% atòmic)	Composició EDX (% atòmic)	Composició real (% atòmic)	Desviació estàndard	Variació respecte el teòric (%)
Mn	50	38,580	45,560	3,140	8,88
Ni	35	32,170	37,990	2,114	8,54
Sn	10	9,210	10,876	0,620	8,76
Co	5	4,720	5,574	0,406	11,48
		84,68	100		

*Taula 9 Estudi de les composicions teòriques i mesurades a través del EDX de la cinta  $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$*

Podem veure com les composicions observades són semblants a les teòriques. Les diferències poden ser degudes durant la tècnica d'obtenció dels massissos (Arc Melting) que es perdés material durant la fusió. També s'observa a les taules els percentatges EDX sumen en tots els punts al voltant de 90, això vol dir que un 10% són impureses que ha agafat la mostra. Les impureses que apareixen en aquesta aliatge eren silici i carboni. La contaminació per carboni, és degut al recobriment de carboni que es posa per poder analitzar les cintes. El silici es degut en el procés de Melt Spinning, que es posava la mostra dins una proveta de vidre i s'escalfava a temperatures molts elevades poden crear algun residu que s'adherís a la mostra. Es va comentar aquest fet amb l'equip de la UPC i ens van comentar que aquest no era un fet aïllat.

Amb les masses atòmiques extretes amb EDX, es recalcula la relació e/a per cada punt i es fa la seva mitjana (e/a real). A continuació es pot observar un resum dels resultats obtinguts a la taula següent:

PUNT	e/a EDX	e/a real	e/a teòric	Variació respecte Teòric (%)
1	7,88	7,9	7,85	0,63
2	7,90			
3	7,92			

**Taula 10** Estudi de les e/a teòriques i mesurades a través del EDX de la cinta  $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$ .

Es pot apreciar que el paràmetre e/a és força igual el teòric. Per tan podem dir que les mostres segueixen el patró teòric i prosseguim a realitzar el seu estudi

#### 4.1.1.2 Aliatge $Mn_{35}Ni_{50}Sn_{10}Co_5$

A continuació es presenten tots els resultats obtinguts d'aquest aliatge mitjançant la tècnica microanàlisi química (EDX).

- **Anàlisi Punt-1:**

ANÀLISI PUNT-1	Composició teòrica (% atòmic)	Composició EDX (% atòmic)	Composició real (% atòmic)	Desviació estàndard	Variació respecte el teòric (%)
Mn	35	34,06	34,418	0,41	1,16
Ni	50	49,52	50,040	0,03	0,08
Sn	10	10,7	10,812	0,57	1,62
Co	5	4,68	4,729	0,19	0,54
		98,96	100,000		

**Taula 11** Estudi de les composicions teòriques i mesures a través EDX de la cinta  $Mn_{35}Ni_{50}Sn_{10}Co_5$

- **Anàlisi Punt-2:**

ANÀLISI PUNT-2	Composició teòrica (% atòmic)	Composició EDX (% atòmic)	Composició real (% atòmic)	Desviació estàndard	Variació respecte el teòric (%)
Mn	35	30,06	33,848	0,81	2,30
Ni	50	44,52	50,129	0,09	0,26
Sn	10	9,7	10,922	0,65	1,84
Co	5	4,53	5,101	0,07	0,20
		88,81	100,000		

**Taula 12** Estudi de les composicions teòriques i mesures a través EDX de la cinta  $Mn_{35}Ni_{50}Sn_{10}Co_5$

- **Anàlisi Punt-3:**

ANÀLISI PUNT-3	Composició teòrica (% atòmic)	Composició EDX (% atòmic)	Composició real (% atòmic)	Desviació estàndard	Variació respecte el teòric (%)
Mn	35	29,06	31,673	2,35	6,65
Ni	50	46,52	50,703	0,50	1,41
Sn	10	11,3	12,316	1,64	4,63
Co	5	4,87	5,308	0,22	0,62
		91,75	100,000		

**Taula 13** Estudi de les composicions teòriques i mesures a través de EDX de la cinta  $Mn_{35}Ni_{50}Sn_{10}Co_5$

Aquesta és l'aliatge que s'apropa més a la teòrica, no obstant també presenta un 10 % de contaminació. La contaminació que es va apreciar va ser de silici i carboni.

Amb les masses atòmiques extretes amb EDX, es recalcula la relació e/a per cada punt i es fa la seva mitjana (e/a real). A continuació es pot observar un resum dels resultats obtinguts a la taula següent:

PUNT	e/a EDX	e/a real	e/a teòric	Variació respecte Teòric (%)
1	8,27	8,27	8,30	0,36
2	8,28			
3	8,26			

**Taula 14** Estudi de les e/a teòriques i mesurades a través de EDX de la cinta  $Mn_{35}Ni_{50}Sn_{10}Co_5$

S'obté una relació e/a molt semblant al teòric, només un 0,36% de variació vers al teòric.

#### 4.1.1.3 Aliatge $Mn_{30}Ni_{50}Sn_{15}Fe_5$

A continuació es presenten tots els resultats obtinguts d'aquest aliatge mitjançant la tècnica microanàlisi química (EDX).

##### - Anàlisi Punt-1:

ANÀLISI PUNT-1	Composició teòrica (% atòmic)	Composició EDX (% atòmic)	Composició real (% atòmic)	Desviació estàndard	Variació respecte el teòric (%)
Mn	30	29,11	32,748	1,94	9,16
Ni	50	42,32	47,609	1,69	4,78
Sn	15	12,06	13,567	1,01	9,55
Fe	5	5,4	6,075	0,76	21,50
		88,89	100,000		

**Taula 15** Estudi de les composicions teòriques i mesurades a través del EDX de la cinta  $Mn_{30}Ni_{50}Sn_{15}Fe_5$ .

- **Anàlisi Punt-2:**

ANÀLISI PUNT-2	Composició teòrica (% atòmic)	Composició EDX (% atòmic)	Composició real (% atòmic)	Desviació estàndard	Variació respecte el teòric (%)
Mn	30	29,79	33,566	2,52	11,89
Ni	50	41,02	46,220	2,67	7,56
Sn	15	12,63	14,231	0,54	5,13
Fe	5	5,31	5,983	0,70	19,66
		88,75	100		

**Taula 16** Estudi de les composicions teòriques i mesurades a través del EDX de la cinta  $Mn_{30}Ni_{50}Sn_{15}Fe_5$ .

- **Anàlisi Punt-3:**

ANÀLISI PUNT-3	Composició teòrica (% atòmic)	Composició EDX (% atòmic)	Composició real (% atòmic)	Desviació estàndard	Variació respecte el teòric (%)
Mn	30	29,55	33,341	2,36	11,14
Ni	50	41,15	46,429	2,53	7,14
Sn	15	12,59	14,205	0,56	5,30
Fe	5	5,34	6,025	0,72	20,50
		88,63	100		

**Taula 17** Estudi de les composicions teòriques i mesurades a través del EDX de la cinta  $Mn_{30}Ni_{50}Sn_{15}Fe_5$ .

Es pot observar que aquest aliatge conte un excés de ferro, exactament un 20% sobre el teòric. Els altres percentatges atòmics ronden una variació del 10-5 %.

S'observa que en aquest aliatge també hi ha un 12 % d'impureses (silici i carboni).



Amb les masses atòmiques extretes amb EDX, es recalcula la relació e/a per cada punt i es fa la seva mitjana (e/a real). A continuació es pot observar un resum dels resultats obtinguts a la taula següent:

PUNT	e/a EDX	e/a real	e/a teòric	Variació respecte teòric (%)
1	8,08	8,04	8,10	0,74
2	8,01			
3	8,02			

**Taula 18** Estudi de les composicions teòriques i mesurades a través del EDX de la cinta  $Mn_{30}Ni_{50}Sn_{15}Fe_5$ .

Tot i l'error que hi ha amb el ferro, surt una relació e/a molt semblant a la teòrica.

#### 4.1.1.4 Discussió dels resultats

S'observa que en totes les cintes hi ha un 10% d'error vers la teòrica. Aquest error, pot ser degut a la contaminació que han adquirit les cintes durant el procés d'obtenció. L'única contaminació que s'observa a les mostres és de silici i carboni i sabem el perquè d'aquesta. La contaminació per carboni, és degut al recobriments de carboni que es posa per poder analitzar les cintes amb la tècnica EDX i la contaminació per silici prové del procés de conformació de la cinta (Melt Spinning), que es posa la mostra dins una proveta de vidre i s'escalfa a temperatures moltes elevades poden crear algun residu que s'adherís a la mostra. Es va comentar aquest fet amb l'equip de la UPC i ens van comentar que aquest no era un fet aïllat.

També podem comentar que en cap mostra no s'aprecia cap tipus de contaminació per oxigen, això vol dir que en cap moment, cap dels precursors s'ha oxidat. Es pot afirmar que el procés d'obtenció dels aliatges en atmosfera controlada ha sigut el correcte.

#### **4.1.2 Anàlisi morfològic**

De forma simultània a l'anàlisi químic es porta a terme l'anàlisi morfològic amb el mateix microscopi electrònic de rastreig (SEM).

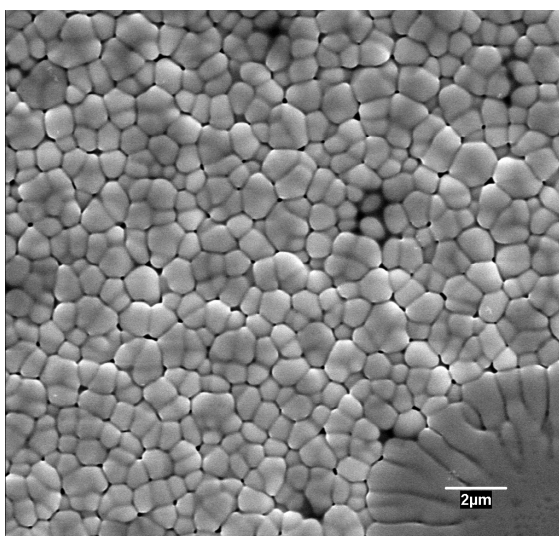
A partir d'aquest anàlisi s'obtenen micrografies de diferents zones de l'aliatge, a partir de la qual es pot observar la seva morfologia: forma i mida de gra, fronteres de gra, defectes i irregularitats d'homogeneïtzació. Aquests paràmetres morfològics afecten a les propietats mecàniques, físiques i químiques del producte final. Bàsicament el que cercarem a la micrografies són si els grans contenen els replecs típics de la martensita per poder confirmà els resultats extrets per Raig X i poder saber si l'aliatge a temperatura ambient està en la fase martensítica o austenítica.

Com que les mostres es recobreixen en carboni per obtenir una bona senyal en l'anàlisi químic, la qualitat de l'anàlisi morfològic no és la més bona possible. A més, el possible comportament magnètic de les mostres fa que aquestes puguin interaccionar amb el feix d'electrons que s'irradien en l'anàlisi, i les micrografies que s'obtenen no siguin prou detallades.

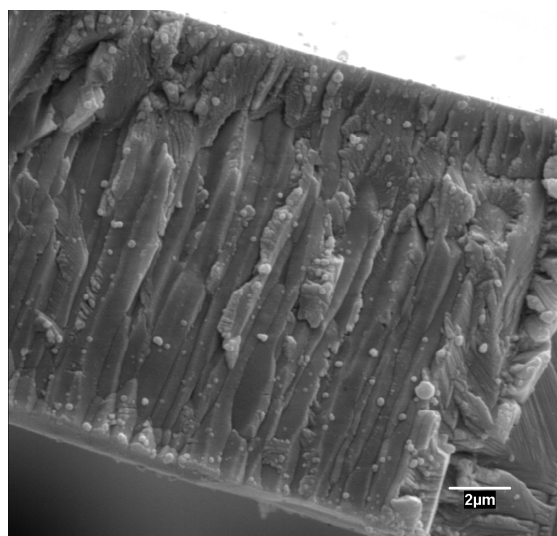
A continuació, es mostren algunes micrografies, i la informació que se n'extreu, per cada un dels aliatges de l'estudi.

Val a dir que les figures que apareixen en aquesta memòria corresponen a figures que s'entenen com a representatives del global de la mostra. En total es van realitzar 68 micrografies.

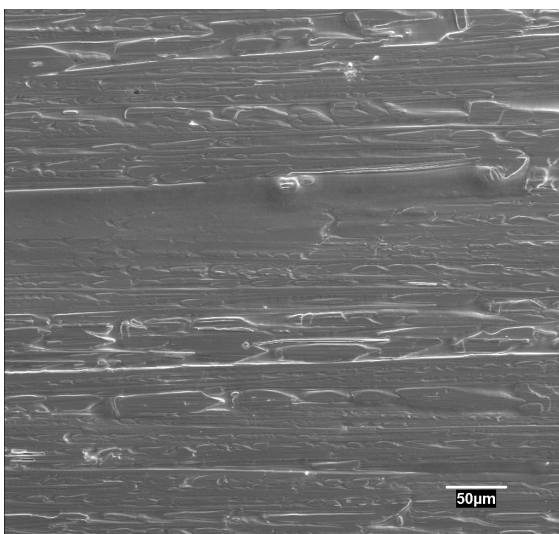
#### 4.1.2.1 Aliatge $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$



**Fig. 25** Micrografia de la superfície lliure de la cinta.



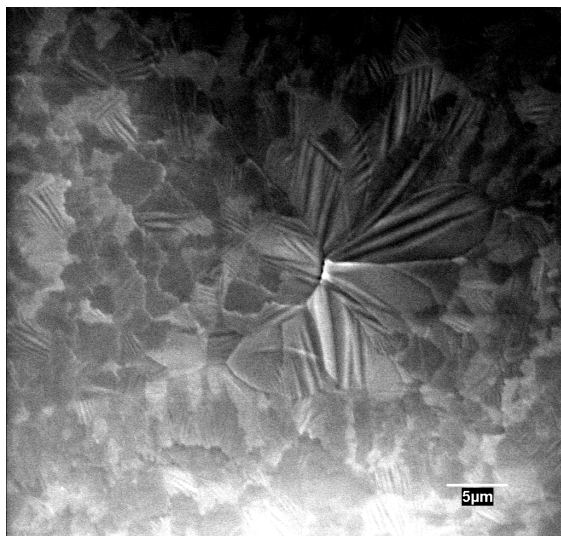
**Fig. 26** Micrografia del trencament longitudinal.



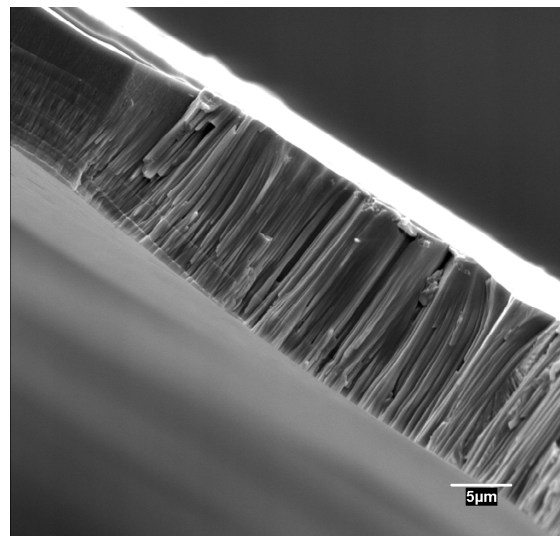
**Fig. 27** Micrografia de la superfície de la cinta.

S'observa que els grans de l'aliatge no contenen els plecs típics de la Martensita, per tant podem corroborar que aquest material a temperatura ambient està cristal·litzat en forma d'Austenita. També es pot apreciar en la fig. 26 els grans columnars típics de les cintes. Els grans columnars són deguts al gradient de temperatures entre les dues superfícies, fent créixer els grans longitudinalment.

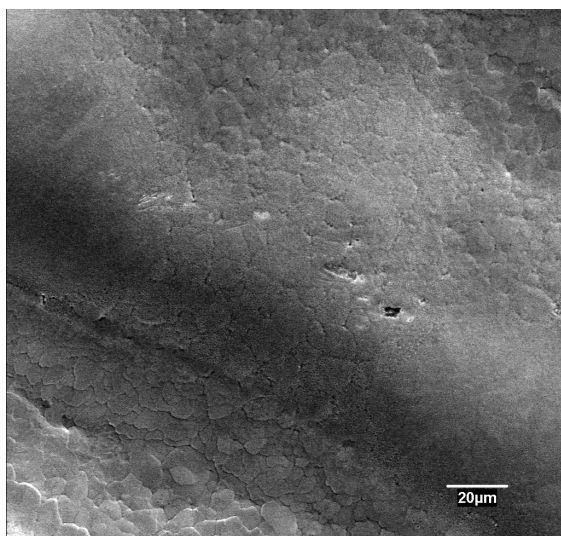
#### 4.1.2.2 Aliatge $Mn_{35}Ni_{50}Sn_{10}Co_5$



**Fig. 28** Micrografia de la superfície lliure de la cinta.



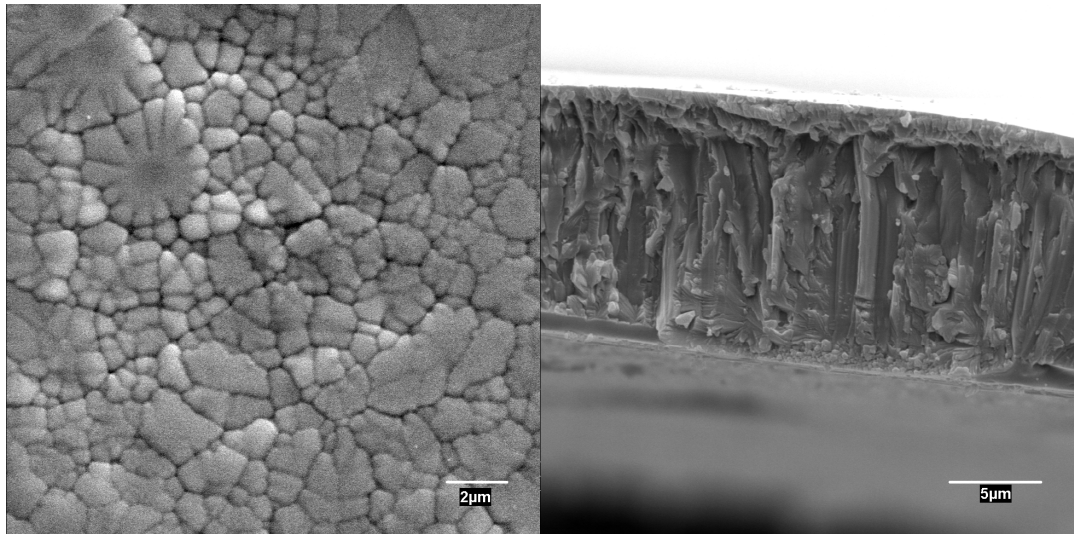
**Fig. 29** Micrografia del trencament longitudinal.



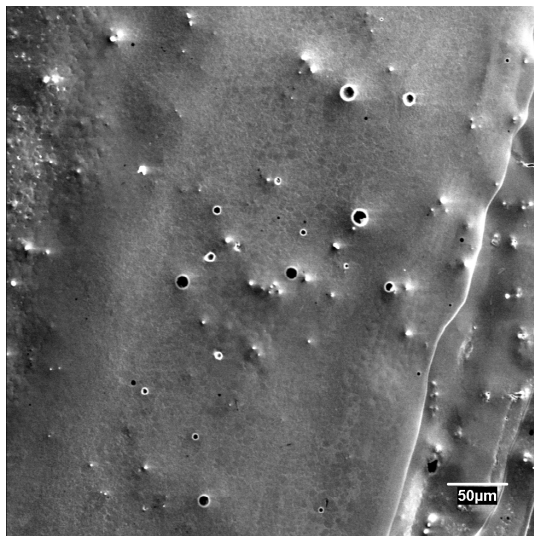
**Fig. 30** Micrografia de la superfície de la cinta.

En la fig.28 es pot observar els grans típics d'un aliatge cristal·litzat en forma martensítica. Es podem apreciar els replecs típics característics de la martensita. A la fig. 30 es pot observar també els grans columnars típics en les cintes. A la fig. 30 es pot apreciar algun porus a la superfície deguts al procés de Melt Spinning. Simultàniament amb el difractograma de Raig X es reafirma que la mostra a temperatura ambient cristal·litzat en forma martensítica.

#### 4.1.2.3 Aliatge $Mn_{30}Ni_{50}Sn_{15}Fe_5$



*Fig. 31* Micrografia de la superfície lliure de la cinta. *Fig.32* Micrografia del trencament longitudinal.



*Fig. 33* Micrografia de la superfície de la cinta.

S'observa que els grans de l'aliatge no contenen els plecs típics de la Martensita, per tant podem corroborar que aquest material a temperatura ambient està cristal·litzat en forma d'Austenita. També es pot apreciar en la fig. 32, els grans columnars. En la fig. 33, amb menys augments, s'observa a la superfície molts porus originats durant el procés de solidificació ràpida (Melt Spinning).

## **4.2 Difracció de raig X (DRX)**

L'assaig de difracció de raig X es duu a terme en els laboratoris dels Serveis de Recerca de la UdG, amb l'objectiu principal de saber quina és l'estructura dels materials a temperatura ambient i conèixer-ne els seus paràmetres característics.

Els resultats seran presentats per composició. Dins de cada apartat apareixerà el difractograma resultant de l'experiència on hi hauran indicats els índex de Miller que corresponen a cada angle que mostra un pic d'intensitat.

Per cada difractograma es determina l'estructura i els paràmetres de cel·la, a través d'un extensa fulla de càlcul elaborada pel propi grup de recerca de materials de la UdG. En aquest projecte no s'ha utilitzat cap programari com el "WinPlot" per determinar l'estructura del material ja que la base de dades d'aquesta no contenia les mostres que nosaltres estàvem estudiant i per tant s'ha dedicat un gran número d'hores per poder aconseguir uns resultats comparables als obtinguts a la bibliografia per composicions semblants[ref.60].

Tots els gràfics i el tractament de dades d'aquests s'han elaborat amb el programa Origin 8.

#### 4.2.1 Aliatge $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$

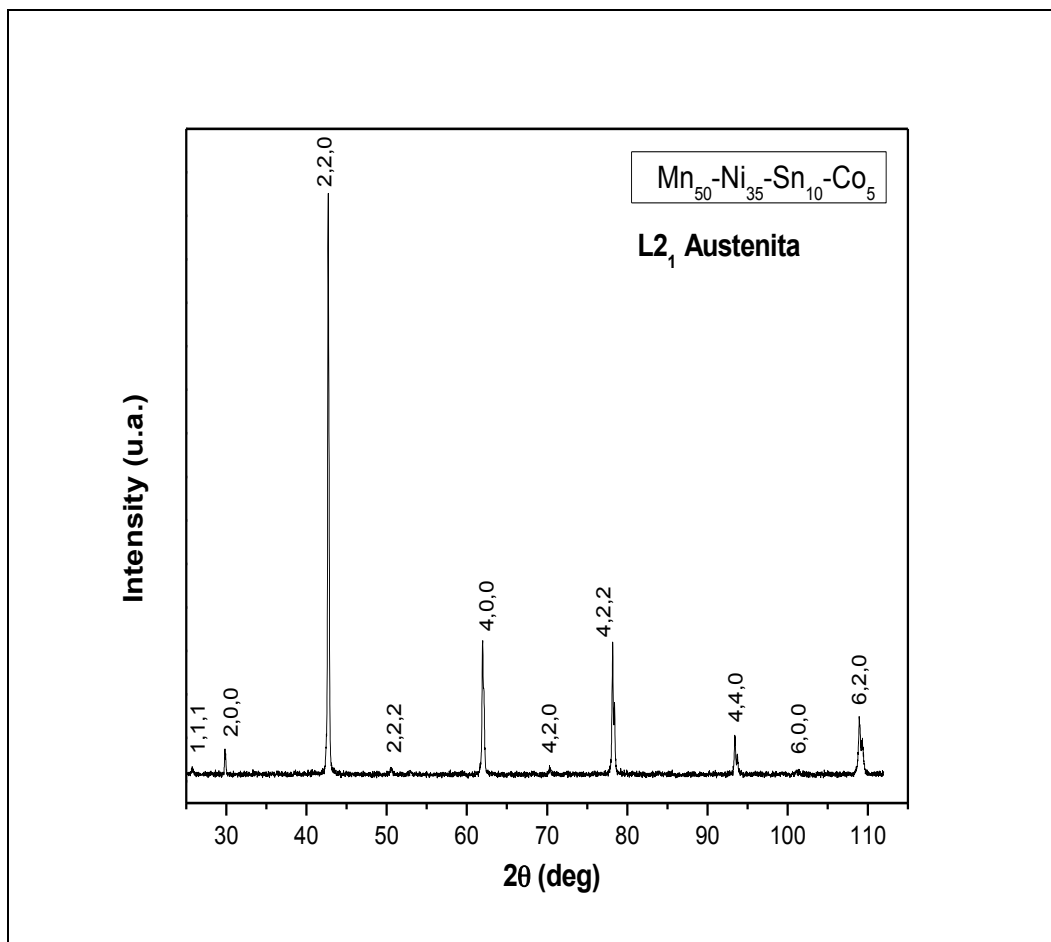


Fig. 34 Difractograma del  $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$  en forma de cinta.

Aquest difractograma mostra clarament una estructura austenítica cúbica L<sub>21</sub>. Utilitzant els programes de càlcul es pot obtenir el següent paràmetre de cel·la. Es recorda que al ser una cúbica només cal indicar un dels tres paràmetres de cel·la, ja que aquests són iguals per cadascuna de les direccions. [ref. 60]

**Paràmetre de cel·la:  $a = 5,9818 \pm 0,0004 \text{ \AA}$**

#### 4.2.2 Aliatge $Mn_{35}Ni_{50}Sn_{10}Co_5$

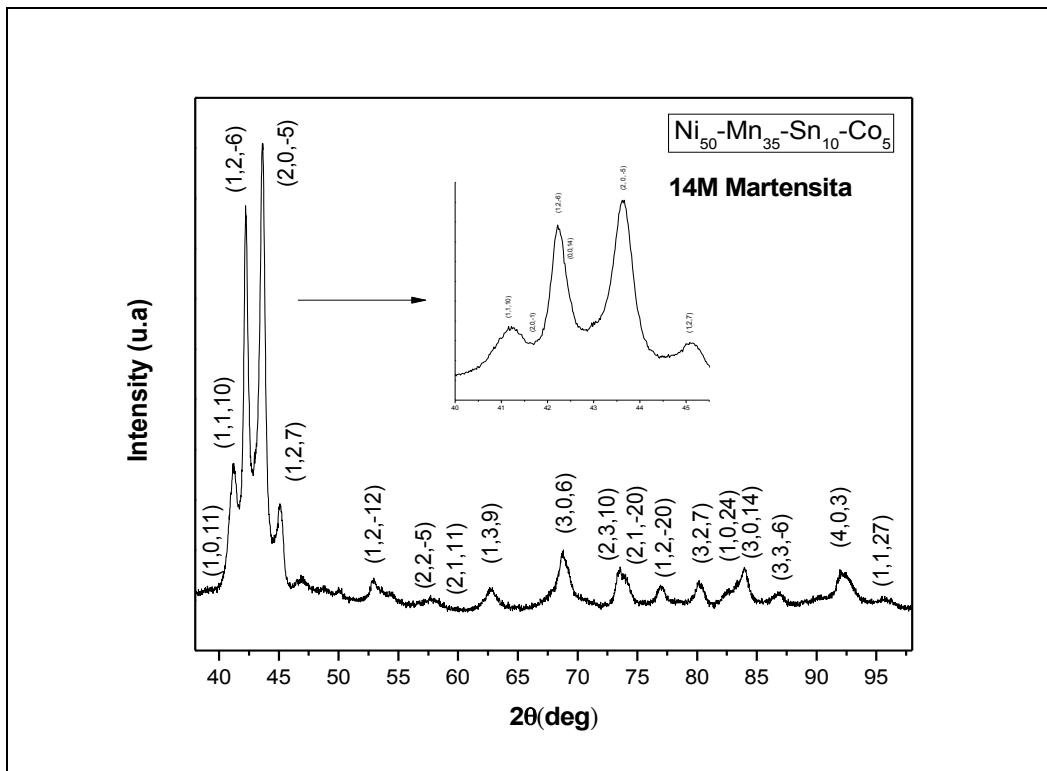


Fig. 35 Diffractograma del  $Mn_{35}Ni_{50}Sn_{10}Co_5$  en forma de cinta.

Aquest diffractograma és el més complicat de definir degut a que l'estructura cristal·lina és molt complex. Però amb un gran treball d'anàlisi, recerca i comparant amb altres diffractograms de la bibliografia [ref.60] es va arribar a la conclusió que era una estructura cristal·lina monoclínic 14M.

Les severs característiques són les següents:

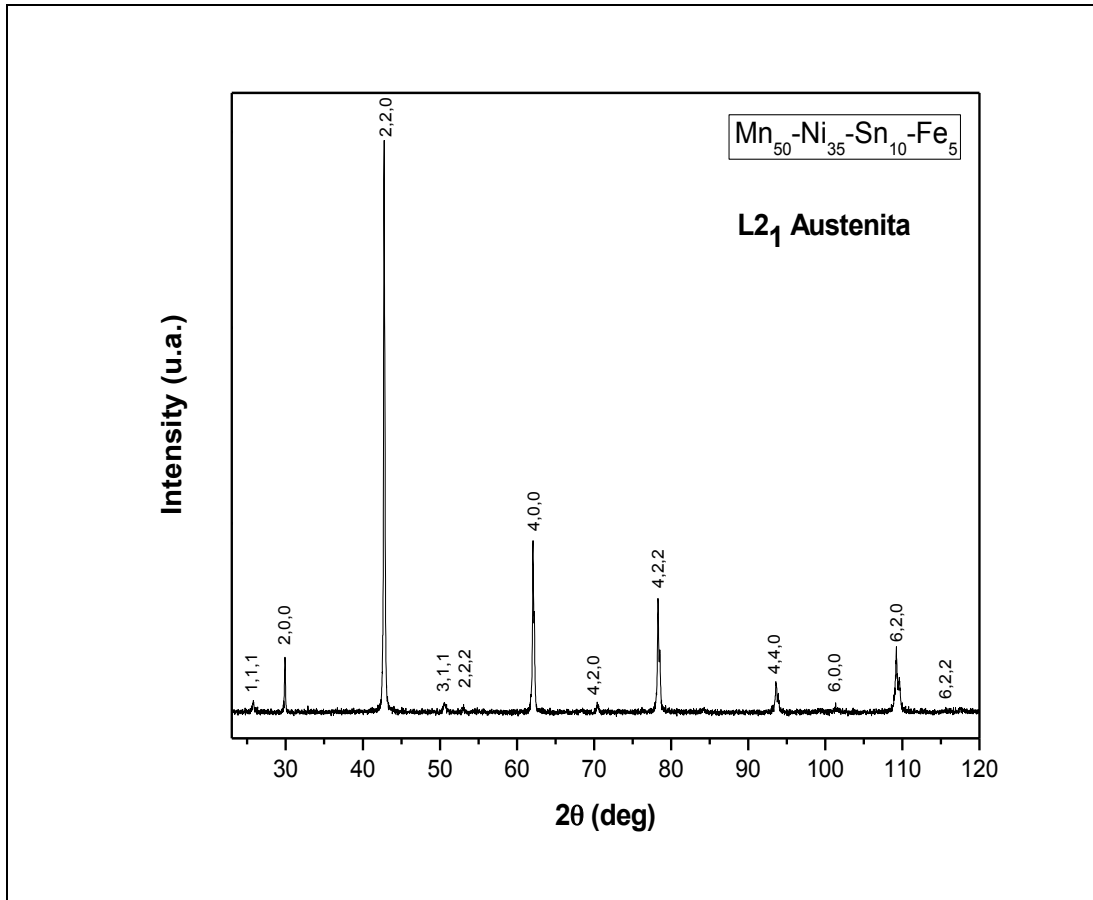
Paràmetres de cel·la (Å)	Angle (°)	Volum (Å <sup>3</sup> )
a = 4,2±0,2	γ = 93,84	100,97
b = 5,6±0,1		
c = 29,8±0,1		

Taula 19 Característiques cristal·lines de l'aliatge  $Mn_{35}Ni_{50}Sn_{10}Co_5$

Per calcular aquests paràmetres de cel·la es va integrar pic per pic per trobar la seva corresponent àrea (amb el programa Origin 8) i introduir-los a una fulla d'excel molt complexa. Per calcular aquests paràmetres es necessitava l'angle de pic i la seva corresponent àrea.



### 4.2.3 Alaitge $Mn_{30}Ni_{50}Sn_{15}Fe_5$



**Fig. 36** Diffractograma del  $Mn_{30}Ni_{50}Sn_{15}Fe_5$  en forma de cinta.

Aquest diffractograma mostra clarament una estructura austenítica cúbica  $L_{21}$ . Utilitzant els programes de càlcul es pot obtenir el següent paràmetre de cel·la. Es recorda que al ser una cúbica només cal indicar un dels tres paràmetres de cel·la, ja que aquests són iguals per cadascuna de les direccions.

**Paràmetre de cel·la:  $a = 5,9732 \pm 0,0005 \text{ \AA}$**

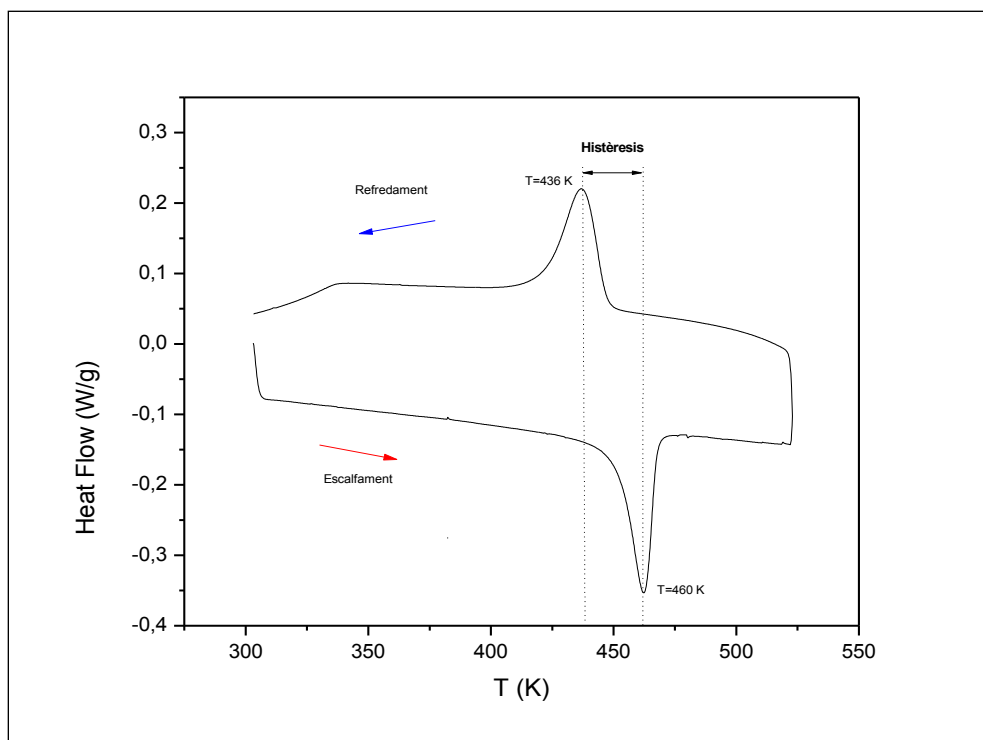
### 4.3 Calorimetria diferencial de rastreig (DSC)

La tècnica de calorimetria diferencial de rastreig s'utilitza per determinar les característiques tèrmiques pròpies de la transformació martensítica i la quantitat de calor despresa o absorbida al llarg de la transformació.

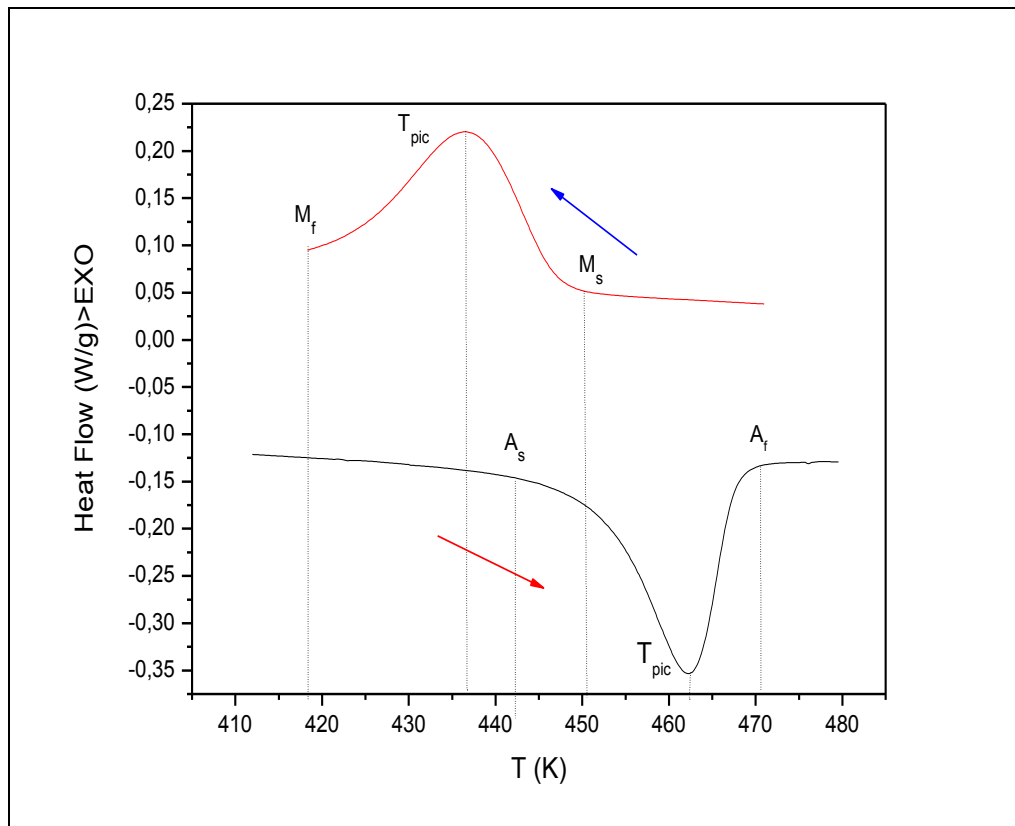
En aquest apartat es presenten els fragments dels termogrames en els quals s'hagin apreciat les transformacions martensítiques.

Dels molts escombratges amb el DSC a diferents rangs de temperatures i als diferents aliatges l'única mostra que s'aprecia la transformació martensítica és l'aliatge  $\text{Mn}_{35}\text{Ni}_{50}\text{Sn}_{10}\text{Co}_5$ . Per tan, només es comentarà el termograma d'aquest aliatge. Per no carregar el present treball de dades que no aporten cap valor

#### 4.3.1 Aliatge $\text{Mn}_{35}\text{Ni}_{50}\text{Sn}_{10}\text{Co}_5$



**Fig. 37** Termograma de la composició  $\text{Mn}_{35}\text{Ni}_{50}\text{Sn}_{10}\text{Co}_5$  en la que apareix la transformació martensítica-austnítica.



**Fig. 38** Part del termograma de la composició  $Ni_{50}Mn_{39}Sn_{10}Co_{.5}$  en la que apareix la transformació martensítica.

Les dades importants d'aquesta figura han estat extretes amb el mateix programa que recull les dades del calorímetre (s'han comparat també amb un altre programa que s'anomena Origin que permet tractar els gràfics), excepte pel que fa als valors de l'increment d'entropia, que s'han calculat a partir de les dades extretes del programa. Si es desitja, s'ha destinat un annex per descriure tot procés de càlcul d'aquest valors (Annex A.4). Tot seguit se'n poden observar els resultats.

Paràmetres	Valor
Temperatura d'inici de la transformació martensítica [K]	452
Temperatura final de la transformació martensítica [K]	403
Temperatura d'inici de la transformació austenítica [K]	423
Temperatura final de la transformació austenítica [K]	473
Temperatura Pic transformació martensítica [K]	436
Temperatura Pic transformació austenítica [K]	460
Histèresis tèrmica [K]	24
Calor cedida al refredar [J/mol]	- 963,528
Increment d'entropia [J/mol·K]	- 2,21
Calor absorbida al escalfar [J/mol]	+ 1021,212
Increment d'entropia [J/mol·K]	2,21

**Taula 20** Resultats extrets del termograma de la composició  $Ni_{50}Mn_{35}Sn_{10}Co_5$  en la que apareix la transformació martensítica.

Amb la dades de la taula 20, podem calcular, la temperatura a la que les fases austenítica i martensítica es troben en equilibri termodinàmic,  $T_0$ , no es pot determinar experimentalment. L'aproximació més utilitzada per a la seva determinació és la proposada per Tong i Wayman [ref 9]

$$T_0 = \frac{M_s + A_f}{2} = \frac{452 + 473}{2} = 462 \text{ K}$$

Podem dir, que l'aliatge  $Ni_{50}Mn_{35}Sn_{10}Co_5$  presenta la transformació austenítica-martensítica a una temperatura de 462 K.

### 4.3.2 Calor específica

Per acabar de fer una bona caracterització de les mostres també es va calcular la calor específica dels aliatges següents. A continuació s'exposaran els DSC que es van fer per poder-ne calcular la seva  $c$ . Els càlculs per obtenir aquests resultats s'expliquen detalladament a l'Annex A.5.

#### 4.3.2.1 Aliatge $Mn_{35}Ni_{50}Sn_{10}Co_5$

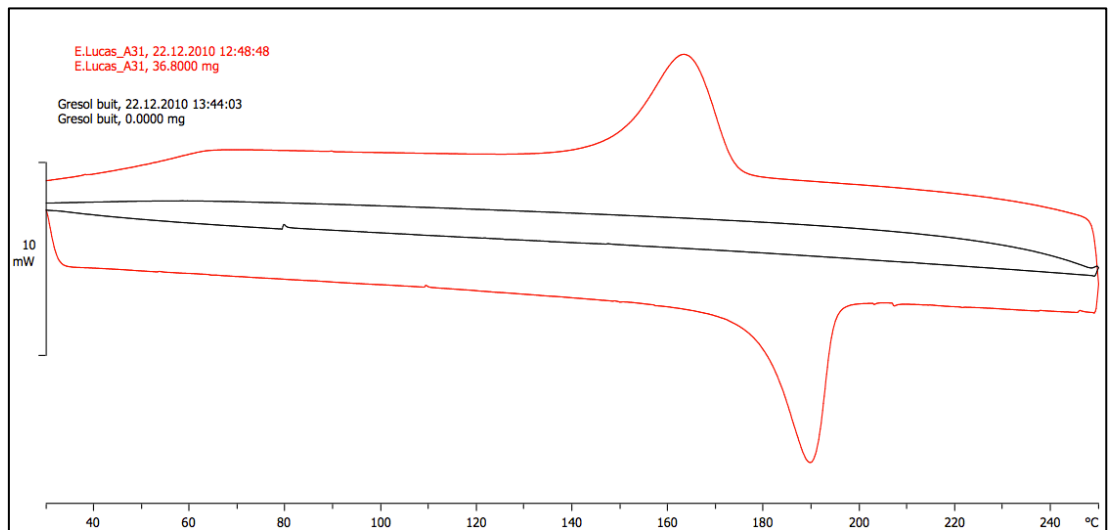


Fig. 39 Termograma de l'aliatge  $Mn_{35}Ni_{50}Sn_{10}Co_5$  vers gresol buit a alta temperatura.

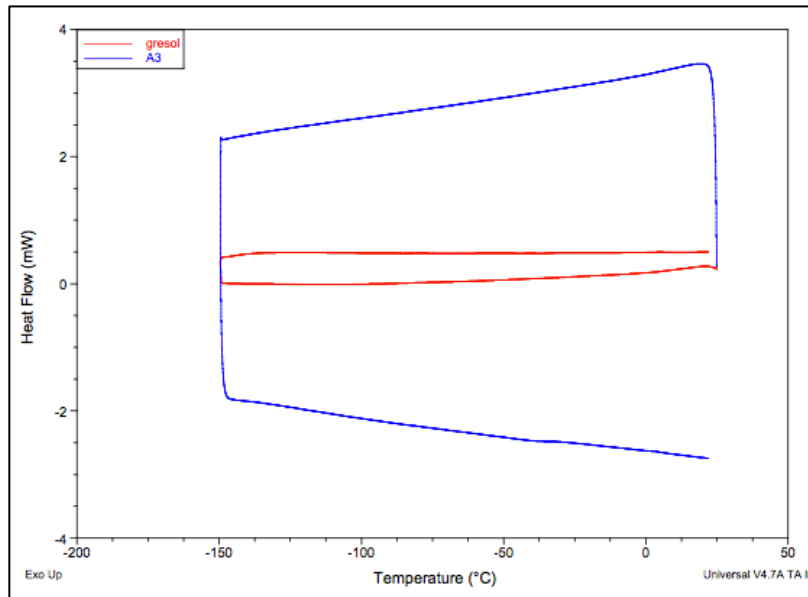
Els resultats extrets d'aquesta gràfica (fig.40) es poden observar a continuació:

$c$ (J/(kg·K))	T (°C)	Fase
360	220	Austenita
430	100	Martensita

Taula 21 Resultats calor específica

La calor específica d'un material depèn de la temperatura. Nogensmenys, en un interval ampli de temperatures el seu valor és pràcticament constant. Per això, només es presenta el valor a una temperatura determinada per a cada estructura. L'ordre de

magnitud dels resultats es correspon amb els valor esperats en funció de la calor específica dels elements que en formen part dels aliatges.



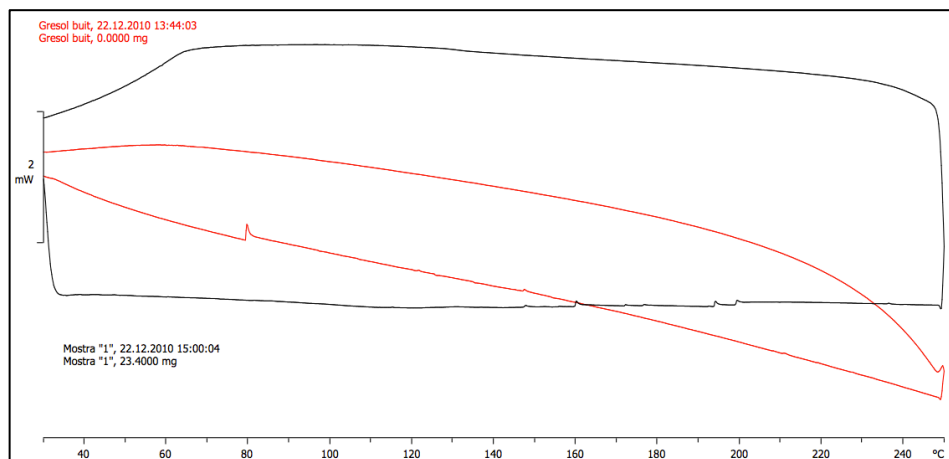
**Fig. 40** Termograma de l'aliatge  $Mn_{35}Ni_{50}Sn_{10}Co_5$  vers gresol buit a baixa temperatura.

Els resultats extrets d'aquesta gràfica (fig. 40) es poden observar a continuació:

c (J/(kg·K))	T (°C)	Fase
319	-100	Martensita

**Taula 22** Resultats calor específica.

#### 4.3.2.2 Aliatge $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$

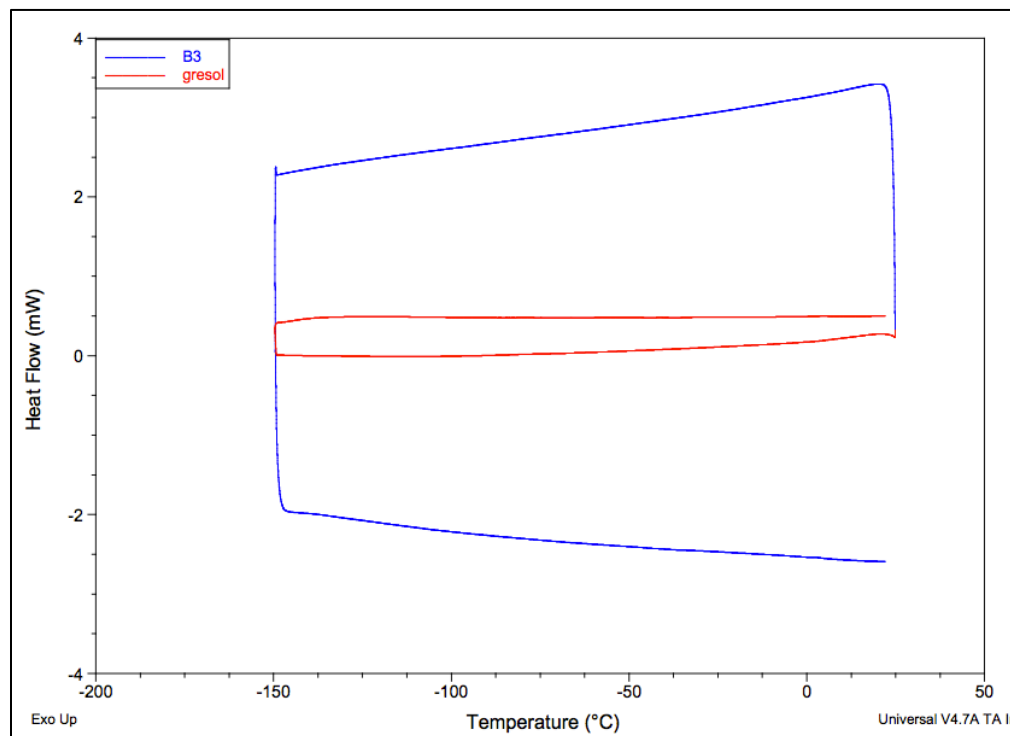


**Fig. 41** Termograma de l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$  vers gresol buit a alta temperatura.

Els resultats extrets d'aquesta gràfica (fig.41) es poden observar a continuació:

c(J/(kg·K))	T (°C)	Fase
270	220	Austenita

**Taula 23** Resultats calor específica



**Fig. 42** Termograma de l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$  vers gresol buit a baixa temperatura.

Els resultats extrets d'aquesta gràfica (fig. 42) es poden observar a continuació:

c(J/(kg·K))	T (°C)	Fase
311	-100	Austenita

**Taula 24** Resultats calor específica

## 5 CONCLUSIONS I FUTURS TREBALLS

### 5.1 Conclusions

A continuació es presenten les principals conclusions a les que s'ha arribat en aquest projecte:

- ✓ S'han sintetitzat 3 aliatges tipus Heusler no estequiomètrics de base Mn-Ni-Sn-X (on X=Fe,Co) amb un forn d'arc elèctric i s'han conformat amb forma de cinta mitjançant la tècnica de solidificació ràpida. Les composicions atòmiques d'aquests són  $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$ ,  $Mn_{35}Ni_{50}Sn_{10}Co_5$  i  $Mn_{30}Ni_{50}Sn_{15}Fe_5$ .
- ✓ En l'anàlisi DSC a alta temperatura, s'ha detectat que l'aliatge  **$Mn_{35}Ni_{50}Sn_{10}Co_5$**  presenta la transformació austenita-martensita a una temperatura d'equilibri termodinàmic de 190°C. Aquest resultat, s'apropa a l'objectiu principal que era obtenir aliatges que presentin la transformació austenita-martensita pròxima a temperatura ambient.
- ✓ Per SEM s'ha observat que l'aliatge  **$Mn_{35}Ni_{50}Sn_{10}Co_5$**  té una morfologia pròpia de la martensita, com bé ho constaten els grans de la seva superfície i el difractograma per DRX (estructura cristal·lina martensítica 14M).
- ✓ Per SEM s'ha observat que els aliatges  **$Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$** ,  **$Mn_{30}Ni_{50}Sn_{15}Fe_5$**  tenen una morfologia pròpia de la austenita, com bé ho constaten els grans de la seva superfície i el difractograma per DRX (estructura cristal·lina austenítica L2<sub>1</sub>).
- ✓ Per SEM s'ha constatat la anisotropia microestructural de les cintes amb la presència de grans columnars de grandària micromètrica perpendiculars al pla de la cinta.
- ✓ S'ha observat per DSC que els aliatges  **$Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$** ,  **$Mn_{30}Ni_{50}Sn_{15}Fe_5$**  no presenten cap transformació martensítica en un interval de temperatures entre 20 °C i -150 °C. Les baixes temperatures de transformació limiten l'aplicabilitat d'aquests aliatges a finalitats criogèniques.



- ✓ S'ha comprovat per EDX que els tres aliatges són homogenis i sense la presència de MnO (procés d'oxidació), per tant, es pot afirmar que la seva obtenció ha estat la correcta.
- ✓ S'ha determinat la calor específica dels aliatges mitjançant calorimetria diferencial, sent els valors de l'ordre de magnitud esperats entre 220 i 480 (J/kg·K).
- ✓ Comparant els aliatges amb un 5% atòmic de Co, el que té el níquel com element majoritari és el que presenta la transformació austenita-martensita.
- ✓ Comparant els aliatges amb Ni<sub>50</sub>, el que té un 5% de Fe no presenta la transformació austenita- martensita.

## **5.2 Futurs treballs**

L'estudi realitzat en aquest treball ha servit per establir unes bases de treball sobre aquesta tipologia de composicions. Tot i que els treballs d'investigació que podrien realitzar-se a partir d'aquestes composicions són molts a continuació es comenta quins són els que s'opina que s'haurien de fer per realitzar un bon estudi de la viabilitat d'aquestes composicions.

-Realitzar més mostres de diferent composició, intentant que aquesta sigui el màxim de precisa possible per tal d'establir una relació sòlida entre el paràmetre  $e/a$  i la temperatura d'inici de la transformació martensítica, i així poder determinar una composició que presenti bones propietats a temperatura ambient (temperatura de Curie, temperatura de l'inici de la transformació martensítica, intensitat de la transformació...)

- Realitzar l'anàlisi termoelàstica i termomagnètica de l'aliatge que presenta la transformació austenita- martensita.

-Un estudi exhaustiu de les propietats termomagnètiques de l'aliatge del qual s'hagin obtingut resultats, iniciant l'estudi per a la determinació de la temperatura de Curie i tot seguit centrant l'interès a l'aliatge en què aquesta temperatura caigui dins l'interval de temperatures de la transformació martensítica.

## 6 RESUM PRESSUPOST

El total del pressupost que ascendeix a **2.654,55 €**, es pot dividir en tres tipologies principals de costos: Costos de maquinària i serveis, costos de mà d'obra i costos de material.

### 6.1 Costos de maquinària i serveis

Els costos de maquinària i serveis són els que es presenten dins de la següent taula resum.

	Quantitat	Preu unitari (€)	TOTAL (€)
<b>Calorimetria diferencial</b>			
Nombre d'experiments totals	8	15,4	123,20
Nombre d'hores extra totals	4	11,2	44,8
<b>Difracció de Raigs X</b>			
Nombre total de mostres	3	9.09	27,07
<b>Microscòpia electrònica de rastreig</b>			
Muntatge: Bàsic per mostra	6	2.41	14,26
- Recobriments amb carboni (Per conjunt)	6	4.76	28.56
<b>Amortitzacions</b>			
Ordinador	5%	600	30
Programari	2%	2000	40
<b>Síntesi de mostres</b>			
Arc melting	6	20.6	123,6
Melt spinning	3	20.6	61,80
<b>TOTAL COST MAQUINÀRIA I SERVEIS</b>			<b>493,26</b>

**Taula 25.** Presentació dels costos de maquinària i serveis.

## 6.2 Costos de mà d'obra

Els costos de ma d'obra es detallen en la següent taula.

	Unitats	Hores / unitat	TOTAL (€)
<b>Tècnic de laboratori – Producció de material (16€/hora)</b>			
Producció de les cintes	3	2	96
<b>Tècnic de laboratori – Realització de les proves (16€/hora)</b>			
Calorimetria diferencial	8	0.75	96
Difracció de raigs X	3	2	96
Microscòpia: Muntatge	6	1	96
-Anàlisi	6	0.75	72
<b>Personal investigador – Interpretació de resultats (20€/hora)</b>			
Calorimetria diferencial	5	2	200
Difracció de raigs X	15	2	600
Microscòpia	10	0.75	150
<b>Personal administratiu – Redacció (12.5€/hora)</b>			
Redacció	1	60	750
<b>Estudiant (0€/h)</b>			
Estudi i recopilació de la informació	1	80	0
<b>TOTAL COST MÀ D'OBRA</b>			<b>2.150</b>

Taula 26. Presentació dels costos de mà d'obra.

## 6.3 Costos de material

	Proveïdor	Grams utilitzats	Grams totals del lot (g)	Preu del lot (€)	TOTAL (€)
Níquel	Alfa Aesar	1,842	25	65,5	4,826
Manganès	Alfa Aesar	1,472	25	58,04	3,417
Estany	Alfa Aesar	0,962	25	76,8	2,955
Co	Alfa Aesar	0,139	100	63	0,087
Fe	Alfa Aesar	0,063	250	21,05	0,005
<b>TOTAL COST MATERIAL</b>					<b>11,290</b>

Taula 27. Presentació dels costos de material.

## 7 BIBLIOGRAFIA

- [ref 1] K. Otsuka and C.M. Wayman. *Shape memory materials*. Cambridge University Press (1998).
- [ref 2] Liebermann, H. H.; Graham, C. D. *Plastic and magnetoplastic deformation of Dy single crystals*. American Institute of Physics Conference Proceedings, 29 (1976) 598- 599.
- [ref 3] K. Ullakko, J. k. Huang, C. Kantner, C. O'Handley and V. V. Kokorin. *Large Magnetic-Field-Induced Strains in Ni<sub>2</sub>MnGa single Crystals*. J. Appl. Phys. Let. 69 (1996) 1966-1968.
- [ref 4] G. Kostorz. *Phase transformations in materials*. WILEY-VCH (2001). [ref 5] S. De la Flor. *Tesis doctoral*. Universitat Politècnica de Catalunya (2005).
- [ref 6] T.W. Duerig, K. N. Melton, D. Stöckel, C.M. Wayman. *Engineering aspects of Shape memory alloys*. Butterworth-Heinemann Ltd (1990).
- [ref 7] J. Pons. *Tesis Doctoral*. Universitat de les Illes Balears (1992). [ref 8] V. Recarte. *Tesis Doctoral*. Universidad del País Vasco (1997).
- [ref 9] H.C. Tong and C.M. Wayman. *Characteristic temperatures and other properties of thermoelastic martensites*. Acta Metall. 22(1974) 887.
- [ref 10] X.M. Zhang, J. Fernandez, J.M. Guilemany. *Role of external applied stress on the two-way shape memory effect*. Mat. Sci. Eng. A 438-440( 2006) 431-435.
- [ref 11] K. Okita, N. Okabe, T. Sato and T. Nakao. *Appearance of two-way strain in shape memory effect of Ni-Ti-Nb*. Nippon Kinzoku Gakkaishi 69 (2005) 622-627.
- [ref 12] Zhang X. M.; Fernandez J.; Guilemany J. M.; Li B.; Liu M.; Sha X. W. *Nature of two-way shape memory effect in shape memory alloys*. Recent Research Developments in Materials Science 2 (2001) 79-98.
- [ref 13] R. Santamarta. *Tesis Doctoral*. Universitat de les Illes Balears (2001).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[ref 29] H. Shima, K. Oikawa, A. Fujita, K. Fukamichi, K. Ishida, S. Nakamura, T. Nojima. *Magnetocrystalline anisotropy energy in L1<sub>0</sub>-type CoPt single crystals*. J. Mang. & Magn Mat. 290-291 (2005) 566-569.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[ref 43] K. Oikawa, W. Ito, Y. Imano, Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida, S. Okamoto, O. Kitakami, and T. Kanomata. *Effect of magnetic field on martensitic transition of Ni<sub>46</sub>Mn<sub>41</sub>In<sub>13</sub> Heusler alloy*. Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 122507.

[ref 44] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, Y. Sutou, K. Oikawa, A. Fujita, K. Ishida, S. Okamoto, O. Kitakami, and T. Kanomata. *Effect of magnetic field on martensitic transition of Ni<sub>46</sub>Mn<sub>41</sub>In<sub>13</sub> Heusler alloy*. Appl. Phys. Lett. 88 ( 2006) 192513.

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

[ref 60] Mañosa, Ll. Planes A. Krenke, T. Acet, M. Wassermann, E. F. (2008) *Ni-Mn-based magnetic shape memory alloys: Magnetic properties and martensitic transition*, Materials science and Engineering A. 481-482, 49-56.

[ref 61] E. Bosh. *Projecte Final de Carrera*. Universitat de Girona (2010).

[ref 62] A. Nebot. *Projecte Final de Carrera*. Universitat de Girona (2009).

[ref. 63] Flor De la, S. Tesis Doctoral, Simulación numérica y correlación experimental de las propiedades mecánicas en las aleaciones con memoria de forma. Universitat Politècnica de Catalunya. (2005).

[ref. 64 ]Moya, X., Mañosa, Ll., Planes, A., Krenke, T., Durman, E., Acet, M., Wasserman, E.F. Calorimetric study of the inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Núm.316, p.572-574. 2007.

## **8 GLOSSARI**

-Aliatges ferromagnètics: Presenten una elevada inducció magnètica al aplicar los un camp extern.

-Arc melting (Fusió en arc): Tècnica de producció de material, en la que mitjançant un arc voltaic es fon la mostra.

-Austenita: És el nom que s'atribueix a l'estructura cristal·lina que es troba per sobre de la temperatura de transformació martensítica.

-Biocompatible: Expressa compatibilitat amb els éssers vius.

-Capacitat calorífica: Quantitat de calor que cal subministrar a una determinada substància per tal que la seva temperatura augmenti un grau.

-DSC: Anàlisi de calorimetria diferencial

-Deformació plàstica: Deformació permanent. Al deixar d'aplicar la càrrega l'objecte no torna a la seva forma inicial.

-Difractograma: Enregistrament gràfic de les intensitat dels feixos de raigs X difractats per un cristall en funció de l'angle d'incidència.

-Difusió atòmica: Moviment dels àtoms a l'interior d'un material regit per la l lei de Fick.

-DRX: Difracció de raigs X. Tècnica de caracterització estructural.

-e/a: electrons lliures per àtom. Índex que expressa el nombre mig d'electrons que apareixen en les dues últimes capes dels àtoms components d'un aliatge.

-Energia d'interfase: Energia necessària per tal de passar d'una fase a una altra.

-EDX: Caracterització composicional semiquantitativa.

-Efecte magnetostàtic: representació de l'energia induïda per la magnetització espontània.

-Energia lliure de Gibbs: Funció d'estat extensiva que dóna lloc a la condició d'equilibri i d'espontaneïtat d'una reacció química.

-Energia interna: Correspon a la suma de l'energia cinètica i l'energia potencial de cada partícula considerada dins del sistema.

-Endotèrmic: Que absorbeix calor.

-Entalpia: Variable d'estat termodinàmica definida com la suma de l'energia interna i el producte de la pressió pel volum d'una substància.

-Entropia: Índex de desordre d'un sistema a la natura.

-Exotèrmic: Que emet calor.

-Fotó: Quantum d'energia en forma de radiació electromagnètica.

-Histèresi tèrmica: Fenomen d'inèrcia a través del qual s'ofereix resistència a un canvi, tendint conservar la seves propietats.

-Índex de miller: Representació de les direccions principals dels plans propis d'una estructura cristal·lina.

-Magnetostricció: Propietat dels materials magnètics que fa que aquests canviïn de forma en presència d'un camp magnètic.

-Martensita: És el nom que s'atribueix a l'estructura cristal·lina que es troba per sota de la temperatura de transformació martensítica.

-Mechanical alloying (Aliat mecànic): Tècnica de producció d'aliatges que a partir d'uns precursors s'obtenen els productes en forma de pols.

-Melt spinning (Solidificació ràpida): Tècnica de producció d'aliatges en forma de cinta.

-Micrografia: Fotografia a nivell microscòpic.

-Paràmetre de cel·la: Mida característica d'una de les arestes d'una estructura cristal·lina.

-Pressió hidrostàtica: Pressió d'igual magnitud en totes les direccions sobre un material.

-Recristal·lització: Procés a través del qual es torna a produir el procés de cristal·lització en una mostra.

-SEM: Microscòpia electrònica de rastreig.

-Susceptibilitat magnètica: És la mesura del grau de magnetització d'un material en resposta a un camp magnètic.

-Termograma: Enregistrament gràfic de la calor cedida/absorbida per un material per segon en funció de la temperatura a la que es troba i una història tèrmica determinada.

-Transformació martensítica: Procés a través del qual es passa d'una estructura austenítica a una estructura martensítica.

## **ANNEXES**

## A. ANNEXES DE CÀLCUL

### A.1. La composició dels aliatges

En aquest annex s'explica el procediment de càlcul de la composició dels aliatges. Les composicions amb les quals es volia treballar en aquest treball eren aquelles que presentessin la transformació martensítica prop de la temperatura ambient. Per tant, serà l'input amb el qual es va treballar.

Per tal de poder d'obtenir els aliatges que es plantegen al inici d'aquest capítol, és necessari conèixer primer la massa total de l'aliatge, per després calcular la part corresponent a cada element constitutiu.

S'opta per obtenir dos massissos de 1,5 grams cada un per cada aliatge, per posteriorment poder fer les cintes.

Per la síntesi dels massissos utilitzarem la tècnica d'Arc Melting, que consisteix en obtenir aliatges a partir de la fusió de petites quantitats dels precursors metàl·lics.

Per obtenir aquesta massa d'aliatge, es converteix els percentatges atòmics en percentatges màssics, per tal de conèixer la massa que cada element representa en el si de l'aliatge.

En la taula 1, es mostra un resum de propietats (principalment aquelles que poden ser útils en el disseny teòric) dels precursors metàl·lics que utilitzarem per obtenir l'aliatge.

Element	Símbol	Pes Atòmic (g/mol)	T <sub>a</sub> Fusió(K)	T <sub>a</sub> Curie (K)	Estructura Cristal·lina
Manganès	Mn	54,938	1517	-	bcc (cúbica centrada al cos)
Níquel	Ni	58,693	1726	627	fcc (cúbica centrada a les cares)
Estany	Sn	118,71	505,08	-	bcc (cúbica centrada al cos)
Ferro	Fe	55,845	1808	1043	bcc (cúbica centrada al cos)
Cobalt	Co	58,933	1768	1388	hc(hexagonal compacta)
Titani	Ti	47,867	1941	-	hc(hexagonal compacta)

Taula 28 Algunes propietats dels precursors que s'utilitzen en el present treball

A continuació, es dona l'exemple de càlcul complet de l'aliatge  $Mn_{30}Ni_{50}Fe_5Sn_{15}$  pel massís 1,5 grams.

**.  $Mn_{30}Ni_{50}Fe_5Sn_{15}$**

*Massa atòmica de cada element:*

Níquel: 58,693 g/mol

Manganès: 54,938 g/mol

Estany: 118,71 g/mol

Ferro: 55,933 g/mol

**Massa molar:**

$$MM = 0,3 \cdot 54,38 + 0,5 \cdot 58,69 + 0,15 \cdot 118,71 + 0,05 \cdot 55,933 = 66,429 \text{ g/mol}$$

*Per tant, la quantitat de cada element es determinaria de la següent manera:*

**Massa de Manganès:**  $\frac{1,5 \text{ g}}{66,429 \text{ g/mol}} \cdot 0,30 \cdot 54,938 \text{ g/mol} = 0,3721 \text{ g}$

**Massa de Níquel:**  $\frac{1,5 \text{ g}}{66,429 \text{ g/mol}} \cdot 0,50 \cdot 58,693 \text{ g/mol} = 0,6626 \text{ g}$

**Massa d'Estany:**  $\frac{1,5 \text{ g}}{66,429 \text{ g/mol}} \cdot 0,15 \cdot 118,71 \text{ g/mol} = 0,4020 \text{ g}$

**Massa d'Ferro:**  $\frac{1,5 \text{ g}}{66,429 \text{ g/mol}} \cdot 0,05 \cdot 55,933 \text{ g/mol} = 0,0631 \text{ g}$

Ara ja es tenen les masses dels elements per pesar-los en el laboratori, la resta de massissos es calcularien de la mateixa manera, per tan no cal tornar a repetir tots els càlculs. Els resultats poden observar-se a les taules següents:

	Massa teòrica (g)	Percentatge Màssic (%)	Percentatge Atòmic (%)
Mn	0,3721	24,82	30
Ni	0,6626	44,20	50
Sn	0,4020	26,97	15
Fe	0,0631	4,20	5
	1,4998	100	100

Taula 29 Masses per preparar l'aliatge  $Mn_{30}Ni_{50}Fe_5Sn_{15}$



· **Mn<sub>50</sub>Ni<sub>35</sub>Co<sub>5</sub>Sn<sub>10</sub>**

Es segueix el mateix procediment que per l'anterior aliatge, i es relacionen les equacions per tal d'obtenir una massa final d'1,5 g. Els resultats que s'obtenen es mostren a la taula 27 que segueix:

	<b>Massa teòrica (g)</b>	<b>Percentatge Màssic (%)</b>	<b>Percentatge Atòmic (%)</b>
Mn	0,6558	43,71	50
Ni	0,4904	32,7	35
Sn	0,2834	18,9	10
Co	0,0703	4,69	5
	<b>1,4997</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

*Taula 30 Masses per preparar l'aliatge Mn<sub>50</sub>Ni<sub>35</sub>Co<sub>5</sub>Sn<sub>10</sub>*

· **Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>Sn<sub>10</sub>Co<sub>5</sub>**

De forma anàloga als anteriors dos aliatges, es realitzen els càlculs pertinents per una massa final de l'aliatge d'1,5 grams. Els percentatges i masses de cada element es representa en la taula 28.

	<b>Massa teòrica (g)</b>	<b>Percentatge Màssic (%)</b>	<b>Percentatge Atòmic (%)</b>
Mn	0,4560	30,33	35
Ni	0,6960	46,30	50
Sn	0,2815	18,72	10
Co	0,0698	4,64	5
	<b>1,503</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

*Taula 31 Masses per preparar l'aliatge Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>Sn<sub>10</sub> Co<sub>5</sub>*

## A.2. Càlcul de la relació e/a teòrica

Per calcular aquesta relació, és necessari conèixer en primer lloc la ubicació i els tipus de precursors en una taula periòdica.

Els elements que constitueixen els aliatges d'aquest projecte són el Mn, Ni, Sn, Fe, Co i, sent tots ells metalls de transició excepte l'estany (Sn), el qual es considera com a 'altres metalls' per ser un element tou amb una temperatura de fusió baixa.[ref. 62]

El pas següent és conèixer el número d'electrons que ocupen les últimes capes, de forma que és imprescindible cercar la configuració electrònica característica de cada precursor.

Per tal d'identificar aquesta configuració electrònica es consulta una taula d'orbitals (fig. 44), en la qual cada element es troba en un determinat orbital (s, d, p, f) i en una determinada capa o subcapa  $n$  (1, 2, 3, 4, 5, 6).

Diagrama de la taula periòdica dels elements amb els blocs d'orbitals (s, p, d, f) destacats i numerats:

Bloque s										Bloque p																					
1s 1 H									1s 2 He																						
3 Li	2s 4 Be											5 B	6 C	7 N	2p 8 O	9 F	10 Ne														
11 Na	3s 12 Mg	Bloque d										13 Al	14 Si	15 P	3p 16 S	17 Cl	18 Ar														
19 K	4s 20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	3d 26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	4p 34 Se	35 Br	36 Kr														
37 Rb	5s 38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	4d 44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	5p 52 Te	53 I	54 Xe														
55 Cs	6s 56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	5d 76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	6p 84 Po	85 At	86 Rn														
87 Fr	7s 88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	6d 108 Hs	109 Mt																							
																		Bloque f													
																		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	4f 65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
																		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	5f 97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Fig. 43 Blocs d'orbitals en la taula periòdica dels elements

En els metalls de transició el terme *orb* de l'equació 3.1 s'obté del sumatori d'electrons ocupats en la capa més externa i en la capa (n-1)d. Pels 'altres metalls', com és el cas de l'estany, aquest terme *orb* només té en compte els electrons de valència, és a dir, els de l'última capa, i no contempla els electrons de l'orbital d. [ref.62]

Amb aquest fonament s'extreu el número d'electrons (*orb*) de cada element a partir de la seva configuració electrònica, com es mostra en la taula 24.

Símbol element	Configuració electrònica	Número d'electrons
Mn	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>	7
Ni	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>	10
Sn	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	4
Fe	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	8
Co	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>	9
Ti	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>2</sup>	4

**Taula 32** Informació electrònica dels elements de l'estudi

A partir del número d'electrons que s'obté en l'anterior taula, així com del percentatge atòmic de cada element, es procedeix a calcular la relació e/a per cada un dels aliatges de l'estudi:[ref.61]

· **Mn<sub>50</sub>Ni<sub>35</sub>Co<sub>5</sub>Sn<sub>10</sub>**

$$\frac{e}{a} = \frac{10 \cdot (Ni_{at\%}) + 7 \cdot (Mn_{at\%}) + 4 \cdot (Sn_{at\%}) + 9 \cdot (Co_{at\%})}{(Ni_{at\%} + Mn_{at\%} + Sn_{at\%} + Co_{at\%})} = \frac{10 \cdot 35 + 7 \cdot 50 + 4 \cdot 10 + 9 \cdot 5}{100} = 7,85$$

· **Mn<sub>35</sub>Ni<sub>50</sub>Co<sub>5</sub>Sn<sub>10</sub>**

$$\frac{e}{a} = \frac{10 \cdot (Ni_{at\%}) + 7 \cdot (Mn_{at\%}) + 4 \cdot (Sn_{at\%}) + 9 \cdot (Co_{at\%})}{(Ni_{at\%} + Mn_{at\%} + Sn_{at\%} + Co_{at\%})} = \frac{10 \cdot 50 + 7 \cdot 35 + 4 \cdot 10 + 9 \cdot 5}{100} = 8,30$$

· **Mn<sub>30</sub>Ni<sub>50</sub>Fe<sub>5</sub>Sn<sub>15</sub>**

$$\frac{e}{a} = \frac{10 \cdot (Ni_{at\%}) + 7 \cdot (Mn_{at\%}) + 4 \cdot (Sn_{at\%}) + 8 \cdot (Fe_{at\%})}{(Ni_{at\%} + Mn_{at\%} + Sn_{at\%} + Fe_{at\%})} = \frac{10 \cdot 50 + 7 \cdot 30 + 4 \cdot 15 + 8 \cdot 5}{100} = 8,10$$

### A.3. Càlcul de la composició i la relació e/a real dels aliatges a partir de l'anàlisi amb EDX

El càlcul de la relació e/a ja ha estat explicat a l'annex A, per tant en aquest annex es presentarà únicament el protocol de càlcul que s'ha seguit.

La composició real de les mostres s'obté a partir de 3 anàlisis amb EDX realitzats a diferents punts de cada mostra. Es va realitzar una mitjana aritmètica, un càlcul de la desviació estàndard i l'error que presentava el percentatge atòmic de cada element respecte del teòric esperat.

El procediment de càlcul de la relació e/a és la mateixa que l'indicat en l'apartat anterior però s'utilitzen les composicions màssiques obtingudes i tractades amb el protocol anterior. Les expressions matemàtiques emprades són:

-Càlcul de la mitjana:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^3 x_i}{3}$$

-Càlcul de la desviació estàndard:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{(n-1)}}$$

-Càlcul de l'error relatiu:

$$Error = \left| \frac{x_{teòrica} - \bar{x}}{x_{teòrica}} \right|$$

El càlcul del paràmetre  $e/a$  segueix la mateixa equació, però amb la única diferència que ara s'hauran de tenir en compte les impureses que s'han afegit al material. Es suposarà que no formen part de l'estructura i que per tant no s'han de tenir en compte al càlcul d'aquest paràmetre.

Val a dir, però que en el cas en què es determina el paràmetre  $e/a$  per a les substàncies que presenten impureses, aquest valor només serveix com a aproximació, ja que realment es desconeix la presència d'impureses real i la relació que establirien amb l'aliatge en si.

El motiu pel qual no es sap si les impureses afecten o no a tota la mostra, és perquè en la microanàlisi el que es fa és un estudi d'una zona concreta del material a partir de la seva superfície. Per tant aquesta pot estar contaminada, mentre que el seu interior pot mantenir-se pur.

#### A.4. Càlcul de la variació d'entropia a partir dels termogrames obtinguts amb el DSC.

En física l'entropia és la magnitud termodinàmica que permet calcular la part de l'energia calorífica que pot utilitzar-se per a produir treball si el procés és reversible.

La quantitat de calor cedida /absorbida per la mostra es pot calcular directament emprant el programa d'anàlisi de resultats incorporat en el software del calorímetre (DSC). No obstant, per calcular l'entropia requereix un tractament de dades calorimètriques. Aquestes dades són: la senyal de DSC [mW], el rang de temperatures [°C] i el temps [s].

Es sap que la variació d'entalpia es pot definir com [ref.60]:

$$\Delta H = \int_{T_0}^{T_f} \left( \frac{dQ}{dt} \right) \left( \frac{dT}{dt} \right)^{-1} dT \quad (\text{eq.1})$$

Es sap que la variació d'entropia es pot definir com [ref.60]:

$$\Delta S = \int_{T_0}^{T_f} \frac{1}{T} \left( \frac{dQ}{dt} \right) \left( \frac{dT}{dt} \right)^{-1} dT \quad (\text{eq. 2})$$

El càlcul s'indica en forma de protocol:

- 1- Les dades normalitzades obtingudes directament pel calorímetre són en flux de calor és a dir J/(g·s). De les dades obtingudes només s'utilitzen les referents al procés de transformació austenita-martensita.
- 2- Seguidament s'utilitza l'equació de variació d'entropia (eq.2) emprant el programa de càlcul Origin 8.
- 3- Per obtenir el resultat amb les unitats adients de l'entropia el resultat anterior es multiplica per la velocitat d'escalfament/refredament  $\beta$  expressada en K/s. En el nostre present treball  $\beta = 10 \text{ K/min}$ .

A continuació es poden veure els resultats de les integrals (eq. 2) fetes amb el programari Oringin 8:

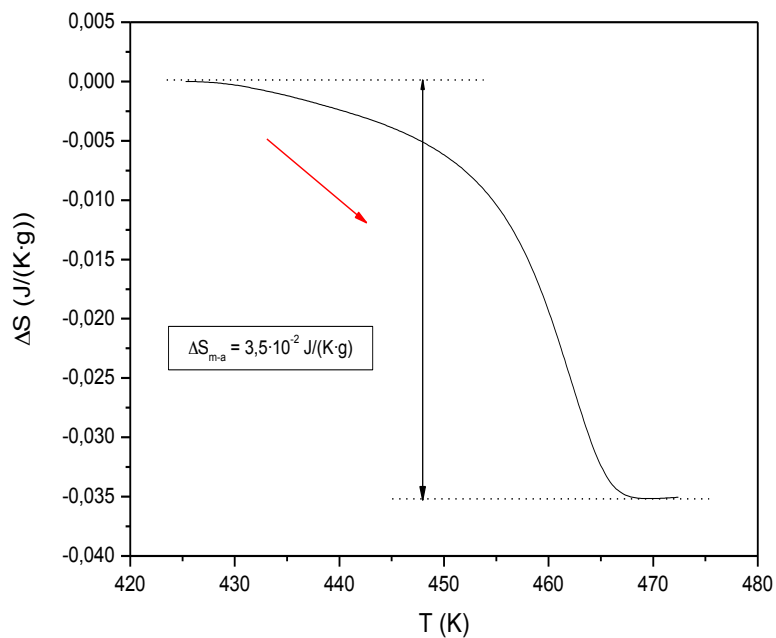


Fig. 44 Representació de la variació entropia d'escalfament amb el programa Oringin 8.

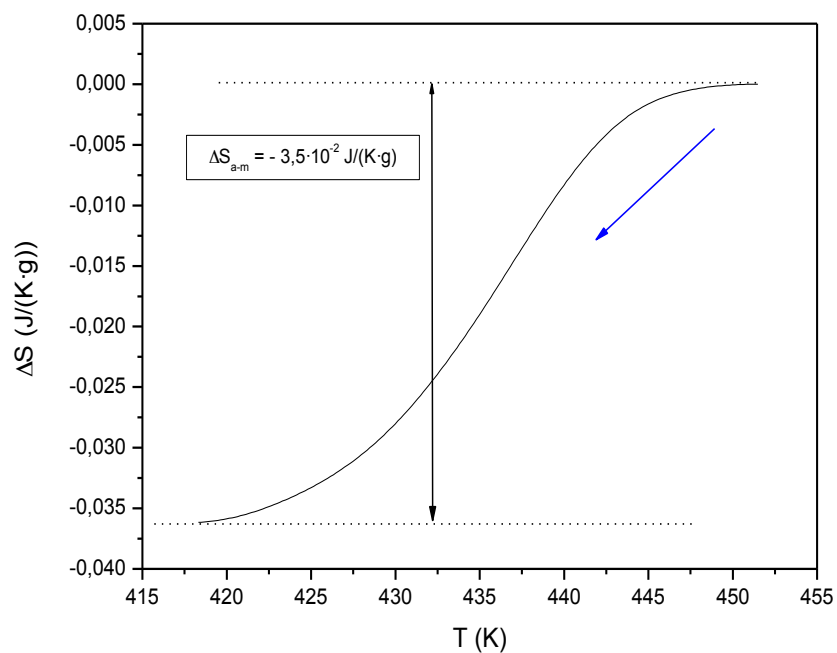


Fig. 45 Representació de la variació d'entropia de refredament amb el programa Oringin 8.



## **A.5. Càlcul de la calor específica dels aliatges a partir de les termografies extrets pel DSC**

Anomenem calor específica d'una substància a l'energia necessària per augmentar en un grau centígrad la temperatura de la seva unitat de massa (1 kg, 1 g, ..., segons el sistema d'unitats en què es treballi).

Així, l'energia calorífica  $Q$  necessària per tal d'aconseguir que una substància de massa  $m$  assoleixi un increment de temperatura  $t$ , pot calcular-se a partir de l'expressió:

$$Q [J] = m[\text{kg}] \cdot c [J/(\text{kg}\cdot\text{K})] \cdot \Delta T [K]$$

en la qual  $c$  és la calor específica de la substància.

Hi ha diferents tècniques per calcular la calor específica referenciades a la bibliografia. En aquest treball s'obté en calcular-la utilitzant com a línia de base el gresol buit.

Per tal de trobar la calor específica del nostre aliatge es va fer una anàlisi calorimètric a la mostra i a un gresol d'alumini buit.

On vull arribar és:

$$C_{\text{aliatge}} = C(\text{aliatge} + \text{gressol}) - C(\text{gressol})$$

Les dades s'obtenen analitzant els corresponent termogrames. A la fig.47 es pot observar un exemple d'aquests, que s'utilitzarà com a protocol de càlcul.

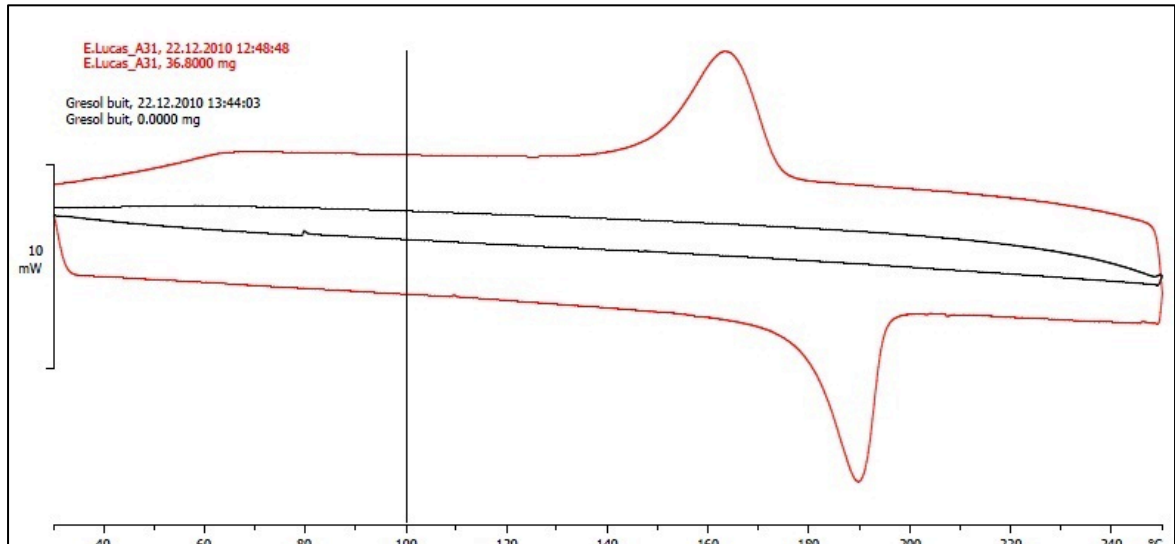


Fig. 46 Termograma de l'aliatge  $Mn_{35}Ni_{50}Sn_{10}Co_5$  vers gresol buit a alta temperatura.

Explicaré el protocol de càlcul de la calor específica:

Les dades que són d'interès que provenen del calorímetre són la senyal DSC en [mW] i la temperatura. Com podem veure no extreim  $Q$  [J] directe de la gràfica si no que extraiem flux de calor [W]. Per tan hem de rectificar la formula anterior.

Nosaltres tenim:

$$\dot{Q} [W] = m [kg] \cdot c [J/(kg \cdot K)] \cdot \Delta T [K]$$

on  $\dot{Q}$  [W] és flux de calor.

Com que sabem la velocitat d'escalfament del DSC  $\beta = 10$  K/min, on passarem els minuts a segons

$$\text{Li direm } \beta = 1/6 \frac{\Delta T [K]}{t [s]}$$

Per tan obtenim,

$$\dot{Q} = m \cdot c \cdot \beta$$

Aïllant,

$$c \left[ \frac{J}{kg \cdot K} \right] = \frac{\dot{Q} [W]}{m [kg] \cdot \beta [K/s]}$$

Exemple:

Calcularem la c a 100 °C és on hi ha la línia negra a la fig.47.

La línia vermella és el termograma de l'aliatge més el gresol i la línia negra és el termograma del gresol buit. Per tant restarem, distància entre línies vermelles menys distància entre línies negres.

$3,2 - 0,7 = 2,5$  cm, utilitzem l'escala per passar aquest valor a Flux de Calor.

$$\dot{Q} = 5'263 \cdot 10^{-3} \text{ W}$$

$$\text{Tenim, } \beta = 10 \frac{\text{K}}{\text{min}} = \frac{1}{6} \text{ K/s} \quad \text{i} \quad m = 36,8 \cdot 10^{-6} \text{ Kg}$$

$$c = \frac{\dot{Q} [\text{J/s}]}{m [\text{kg}] \cdot \beta [\text{K/s}]} = \frac{5'263 \cdot 10^{-3}}{36,8 \cdot 10^{-6} \cdot 1/6} = 430 \left[ \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right]$$

## B. MAQUINÀRIA

### B.1. Aparells de fabricació i fonaments tècnics

#### B.1.1. Arc melting:

L'arc melting és una tècnica de fusió de metalls que fa passar un corrent elèctric a través dels elements anteriorment seleccionats per tal que fonguin i acabin formant un massís d'aliatge.



**Fig. 47** Foto abans - després. A la figura de l'esquerra veiem els diferents elements dels quals es parteix; i a la figura de la dreta veiem les boles un cop treballades amb la tècnica de l'arc melting.

#### B.1.1.1. Fonament físic de la tècnica:

Existeix certa semblança entre els llamps que es poden observar en la natura i aquesta tècnica. Un llamp només és la ruptura dielèctrica de l'aire produïda per una diferència de potencial entre dues zones. Es va acumulant càrrega negativa al cel (per la ionització de les partícules), mentre que a la terra es manté constant; per tant es va creant una diferència de potencial entre el cel i la terra. Aquesta diferència cada cop va augmentant més i més, fins que tot d'una supera el valor límit d'aïllant de l'aire i deixa passar el flux de corrent a través d'aquest.

Aquest fonament físic és el mateix que s'utilitza en aquesta tecnologia. Tot generant una diferència de potencial artificialment entre l'elèctrode i la base inferior de la cambra principal, s'acaba provocant una ruptura dielèctrica de l'atmosfera i per tant apareix el llamp, és a dir, el flux d'electrons que farà fondre la mostra. Però a diferència dels llamps convencionals de la naturalesa, en aquest cas es mantindrà l'arc voltaic actiu fins que l'usuari decideixi acabar-lo.

#### **B.1.1.2. Funcionament:**

*-Col·locació de la mostra i de la bola de titani:*

Primer de tot s'hauran de pesar els diferents components del futur aliatge. Cal obrir la clau que dona pas a la refrigeració, la clau de l'argó i es connectarà la màquina d'arc melting.

Un cop fet això es procedirà a descarregar els cargols que hi ha a la part inferior de la cambra de l'arc melting i es retirarà en compte la tapa inferior, tot vigilant de no fer malbé els diferents tubs que hi van connectats.

Es disposarà la tapa de manera que quedi horitzontal i tot seguit es col·locaran els diferents components de l'aliatge a una de les cavitats (preferentment la que te forma allargada, en el cas que es troba aquest treball). I tot seguit es col·locarà una bola de Titani a una de les cavitats rodones.



**Fig. 48.** *Fotografia on es poden veure els precursors col·locats a la cavitat allargada de la dreta i la bola de titani a la cavitat semiesfèrica de davant.*

El motiu de posar la bola de titani és el següent: Durant el procés de fusió del material de l'aliatge s'assoliran altes temperatures, i per tant si hi hagués algun tipus de gas a l'atmosfera no inert (per exemple oxigen) tendiria a oxidar els elements de l'aliatge i per tant no s'obtidria l'aliatge dissenyat teòricament.

Com es veurà més endavant abans de fondre el material ja s'ha de procedir a fer el buit tot creant una atmosfera d'argó (gas inert), però bé es sap, fer el buit perfectament d'un cambra és pràcticament impossible, per tant sempre quedaran restes d'aire de l'ambient dins de l'atmosfera de treball. I la manera d'evitar que reaccionin amb l'aliatge és fer que abans reaccionin amb algun altre material, com en aquest cas seria el titani.

Un cop col·locats els diferents elements ja es pot tornar a rosar la tapa inferior a l'aparell, tot assegurant que la junta d'estanqueïtat quedi ben posada, sinó es tindrien problemes al fer el buit.

#### **B.1.1.3. L'atmosfera de treball:**

Com s'ha dit anteriorment es vol treballar en una atmosfera inerta, per tant primer s'ha de fer el buit. S'accionarà la bomba de buit i s'esperarà que vagi treballant tot observant el baròmetre incorporat a la màquina. Quan aquest marqui aproximadament zero s'esperarà una mica més d'estona i es desconnectarà la bomba de buit. (Es veurà com, per exemple en el cas del melt spinning o de Microscòpia electrònica, com es pot treballar amb 2 bombes diferents per tal d'aconseguir un buit millor ja que es fa treballar cada una d'aquestes al règim òptim de treball).

Un cop fet el buit s'injectarà argó a la cambra fins a restablir la pressió ambient. Aquest procediment de fer el buit i injectar argó es repetirà 3 cops per tal d'assegurar que l'atmosfera sigui prou bona com per treballar.

#### **B.1.1.4. Fusió de la mostra:**

S'activarà l'aparell que genera la diferència de potencial entre elèctrode i tapa inferior. Es seleccionarà la intensitat desitjada pel ( normalment es determina experimentalment).

Es trauran els protectors que mantenen el mànec de l'elèctrode immòbil (per evitar problemes al fer el buit), i tot seguit ja es pot procedir a crear l'arc voltaic i començar a fondre.

Es començarà a fondre la bola de titani, que com ja s'ha dit anteriorment interessa fer-la fondre abans per tal "d'absorbir" l'oxigen residual. I un cop s'ha fet fondre la bola ja es pot acostar l'elèctrode als materials en qüestió. Quan fonguin es veurà com formen una bola, ja que per motius de tensió superficial i mínima energia de les molècules és la millor disposició que poden prendre.

Un cop fos el material, s'aconsegueix l'aliatge desitjat i ja es pot apagar l'aparell que genera la diferència de potencial i per tant s'apagarà l'arc voltaic. S'esperaran uns pocs minuts fins a que la mostra estigui freda (cosa que es determina a ull, esperant una mica d'estona per tal que no s'oxidi amb l'ambient). I tot seguit s'obrirà la tapa inferior i ja es podran retirar l'aliatge i la bola de titani (que és reutilitzable per altres vegades) amb l'ajuda d'unes pinces.

Es netejarà bé la tapa, amb l'ajuda d'un raspall dur i posteriorment amb alcohol.

S'apagarà la refrigeració, l'argó i la màquina.

#### **B.1.1.5. Característiques tècniques de la màquina**

- Connexió elèctrica: 400V trifàsic 50/60Hz
- Dimensions: 650 \* 430 \* 750 mm
- Temperatura de fusió de 3500°C (intensitat màxima de 200A)
- Manòmetres i vàlvules de buit per la cambra de fusió





Fig. 49. Aparell d'arc melting disponible a la UdG

### B.1.2. Melt spinning:

A grans trets la tècnica del Melt spinning es basa en fondre una certa quantitat d'aliatge (en el present treball correspon a un massís fabricat anteriorment per l'arc melting) i obtenir-lo en forma de cintes.



Fig. 50. A la fotografia de la dreta es veuen els precursors, és a dir, els massissos, mentre que a la esquerra es poden veure els productes, les cintes.



Tal com s'ha fet fins ara al explicar els aparells, es començarà anomenant els diferents elements principals que corresponen a l'equip i tot seguit s'explicarà el procediment a seguir per tal de fer funcionar el conjunt.

**B.1.2.1. Elements:**

- Cambra principal
  - Roda
  - Tub de quars amb la mostra
  - Bobina d'inducció
- Cambra de recollida (en el nostre cas tub)
- Forn d'inducció
- Bomba centrífuga
- Bomba rotativa molecular
- Baròmetres
- Termòmetre
- Grup de pressió
- Sistema de refrigeració
- Sistema de vàlvules de buit i entrada de gasos
- Argó

**B.1.2.2. Funcionament:**

Primer de tot s'assegurarà la netedat de l'aparell, ja que qualsevol cosa que hi hagi quedat d'altres experiències pot repercutir a la mostra final. També es tindrà en compte que la temperatura de l'aigua de refrigeració estigui dins un rang acceptable.

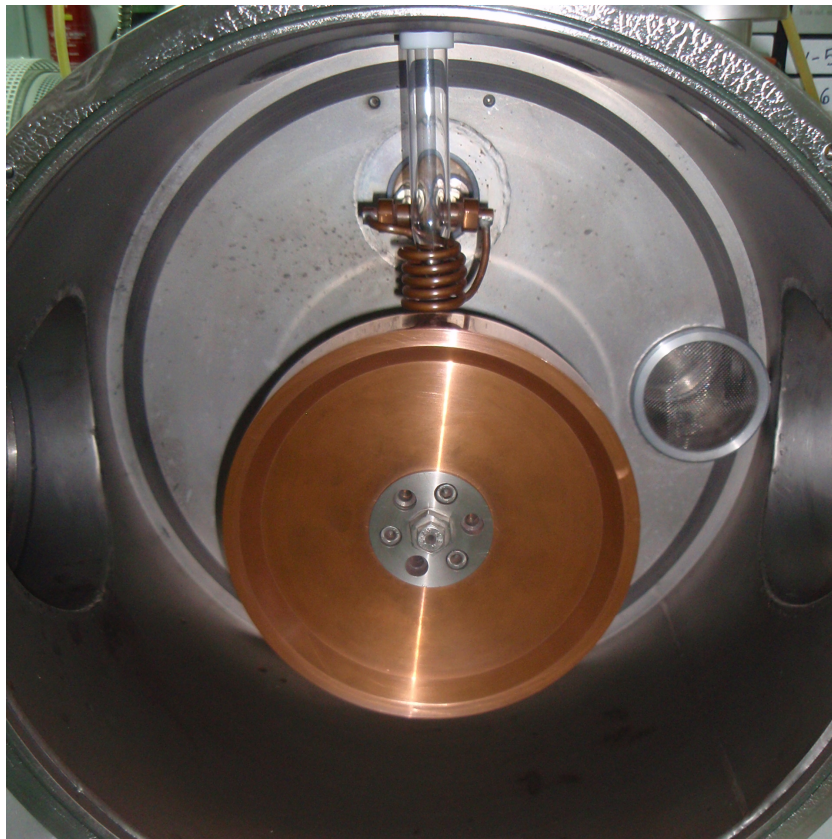
*-La mostra i el tub de quars:*

La mostra es col·locarà dins d'un tub de quars, el qual haurà estat prèviament netejat.

El tub es rosca (amb l'ajuda d'un suport especial) a la part superior de la cambra principal, mirant que la part inferior del tub (on hi haurà la mostra) quedi dins de la bobina, per tal de poder-la escalfar bé.

Un cop roscat el tub, s'ajustarà la distància entre l'orifici de sortida d'aquest i la superfície de la roda. Aquesta és important perquè principalment és el que determina si es refreda molt la mostra abans d'arribar a la roda.

Tant la forma i el diàmetre de l'orifici de sortida del tub són importants, doncs són el que marcaran la forma i la quantitat del material que surt.



**Fig. 11** Aquí podem apreciar l'interior de la cambra principal, on veiem el tub de quars ja col·locat, la bobina inductora i la roda.

*-L'atmosfera de treball i increment de pressions:*

Un cop es disposa de la mostra en estat líquid interessarà expulsar-la del tub de quars amb la finalitat que impacti contra la roda. Per tal de fer-ho s'ha d'ajustar l'atmosfera prèviament.

Es tancarà la porta de la cambra i s'accionarà la primera bomba de buit; aquesta es mantindrà activa fins que l'indicador de pressió ens marqui una pressió propera a  $10^{-4}$  bar, que correspon al moment d'obrir el sistema de refrigeració de la bomba rotatòria molecular i activar aquesta per acabar de fer un buit més intens. També es veurà com s'activarà l'altre indicador de pressió, que oferirà una bona mesura per aquest rang de treball de pressions.

El motiu pel qual es fan servir 2 bombes és el següent, la primera treballa molt bé per pressions normals, és a dir, prop de d'atmosfèrica i per tant a baixes pressions el seu rendiment i per tant eficiència pateix un descens, per això s'hi posa la segona bomba, que a pressions pròximes a l'atmosfèrica tindria una eficiència molt baixa, però per pressions petites ens resulta molt útil.

A partir d'aquest moment és quan s'establirà la diferència de pressions entre la cambra principal i els dipòsits de pressió, que serà el que després faci sortir la mostra fosa amb força. Aquí s'ha d'anar amb molt de compte, doncs com més gran sigui la diferència de pressions entre la cambra i els dipòsits, amb més força sortirà el material fos i per tant afectarà a la morfologia de la cinta resultant.

També s'ha vist que quan hi ha pressió dins la cambra principal, i es manté la diferència de pressions respecte de quan aquesta està al buit, els resultats són diferents, podent-se atribuir al fet que al tenir atmosfera a la cambra principal, el metall solidifica més ràpid per conducció amb l'argó de l'ambient.

Un cop decidides les pressions dels dos volums, es disposarà a donar la pressió. Primer de tot es donarà la pressió d'argó a la cambra principal, tot accionant les vàlvules adequades (en cas de voler-hi el buit, s'obviaria aquest pas). I tot seguit s'obrirà la vàlvula que augmenti la pressió als dipòsits de pressió.

Al llarg de tot aquest procés es pot tenir la roda activada, per tal que quan s'hagi de fer servir tingui ja hagut assolit la velocitat adequada.

### **B.1.2.3. Fusió del material:**

Tot seguit es procedeix a connectar el forn d'inducció, es prepararà la intensitat adequada amb l'ajuda d'un potenciòmetre. La freqüència quedarà automàticament ajustada per un càlcul propi de l'aparell, que assegura el cas òptim.

A continuació es pressionarà el pedal, que és el polsador que obre i tanca el circuit, i esperarem a que el material fongui. El sistema porta incorporada una sonda de fibra

òptica que ens farà de termòmetre, per tal de saber a quina temperatura ens trobem en qualsevol moment.



**Fig. 52** En aquesta foto veiem com la mostra ja esta calenta i possiblement ja és líquida. La temperatura de la mostra en aquesta fotografia és del voltant de 1200°C.

#### **B.1.2.4. Inducció, corrents de Foucault i fusió de la mostra:**

Tot seguit es realitzarà una petita pausa de l'explicació del procediment per tal d'aprofundir una mica en el fonament de la fusió del material en els forns d'inducció (serà el mateix principi que el de les cuines d'inducció de les cases).

Com es pot veure, hi ha una bobina al voltant de la zona on tenim la proveta, i és àmpliament conegut que les bobines generen un camp magnètic al seu voltant i en el seu interior quan se li fa passar corrent. Aquest camp magnètic afectarà la nostra mostra, ja que és un element conductor.

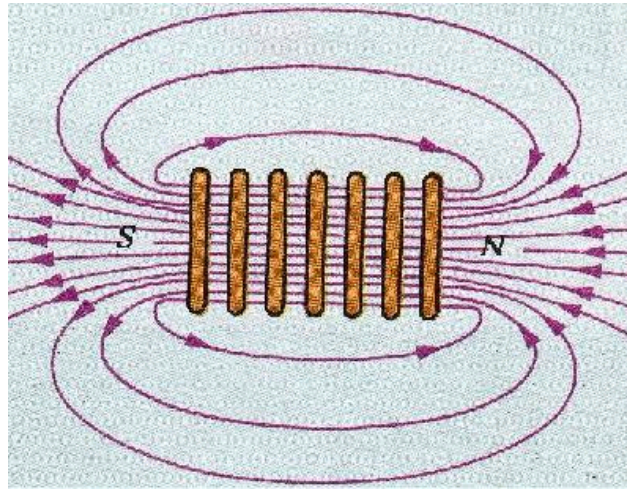


Fig. 53 Representació del camp magnètic produït per una bobina.

Al tenir una tensió sinusoidal, també es generarà un camp magnètic el qual dependrà de la intensitat i la freqüència. Per tant induirà dins de la mostra corrents que aniran canviant de sentit (corrents de Foucault), ja que el camp magnètic que les indueix també canvia de sentit.

Aquestes corrents de Foucault que circulen per l'interior del material, acabaran generant calor per efecte Joule. En moltes circumstàncies es diu que aquests corrents són dolents perquè al generar calor significa que es tenen unes pèrdues energètiques i per tant una baixada de rendiment.

En casos com transformadors, que també es treballa amb bobines veiem que els nuclis d'aquests acostumen a ser laminats i no d'una sola peça. El motiu és perquè com més gros sigui el tros de material que forma la peça, més grans seran les corrents de Foucault induïdes i per tant les pèrdues energètiques també. Però en el cas de forns d'inducció el que es desitja és tot el contrari; com més gran sigui la mostra millor, doncs s'escalfarà més ràpid i fondrà més ràpid.

Ara es veuran les relacions qualitatives que hi intervenen:

La bobina genera un camp magnètic, el qual ve determinat bàsicament per la intensitat, el nombre d'espires i l'allargada de la bobina. I sabent que hi tenim aplicada una tensió sinusoidal, es pot dir que:

$$B = B_{\max} \cdot \sin(\omega t)$$

$$\text{On } B_{\max} \propto N/L \cdot I$$

El flux magnètic ve definit com el camp magnètic que travessa una determinada àrea (àrea que en el present cas correspon aproximadament a la projecció de la peça, en el pla perpendicular del camp dins la bobina).

$$\Phi = B \cdot A$$

Un cop determinat el flux magnètic que es té en un cert moment a la nostra peça i sabent que depèn del temps, el que apareix en escena és el concepte de força electromotriu, que ve definida com la variació del flux magnètic per unitat de temps:

$$\xi = \frac{d\Phi}{dt} = A \cdot B_{\max} \cdot \cos(\omega t)$$

La força electromotriu serà el “voltatge” induït a la mostra, la qual innatament té una resistència equivalent. I com bé es sap, per efecte Joule, la calor que desprèn una resistència és: (entemem que V és el valor eficaç de  $\xi$ ).

$$Q = P \cdot t = \frac{V^2 \cdot t}{R}$$

Veiem doncs que la calor es genera en la pròpia mostra, i és aquesta calor la que escalfarà la mostra i l'entorn. Aquí els càlculs de transmissió de calor es complicarien força, ja que es té conducció (mostra-tub de quars), convecció (en el cas de no treballar al buit) i radiació d'un cos calent (que es recorda que assoleix gran importància a altes temperatures). Com el present objectiu no és el càlcul de potències de l'aparell, sinó explicar-ne per sobre el funcionament i els fonaments físics, s'indicarà només la calor necessària per escalfar la mostra:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta t$$

On “m” és la massa de la mostra, la “c” és la calor específica de la mostra i l'increment de temperatura és la diferència de temperatures entre la temperatura ambient i la temperatura final (aproximadament 1200-1300°C per aconseguir una bona fusió).

### B.1.2.5. Expulsió i recollida del material:

Un cop es veu que el material ja està fos es pot obrir la vàlvula que deixarà passar l'argó dels dipòsits a pressió i farà que el material surti del tub de quars i xoqui contra la roda. Aquesta apart d'absorbir calor, fa que a mesura que va caient el material es vagin produint les cintes.

El refredament es farà a una velocitat de l'ordre de 100K/s

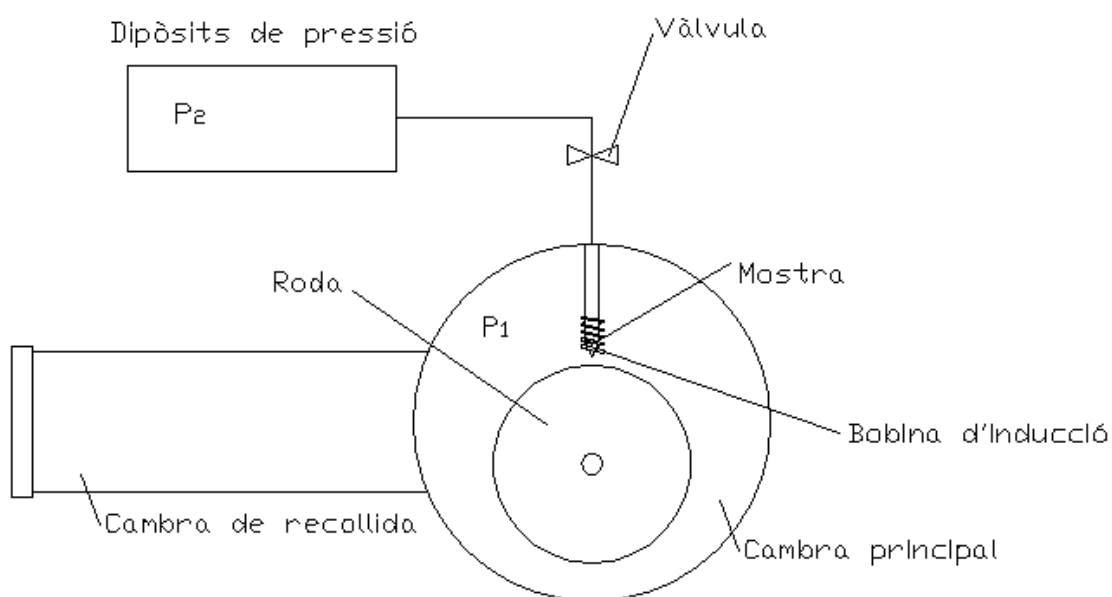
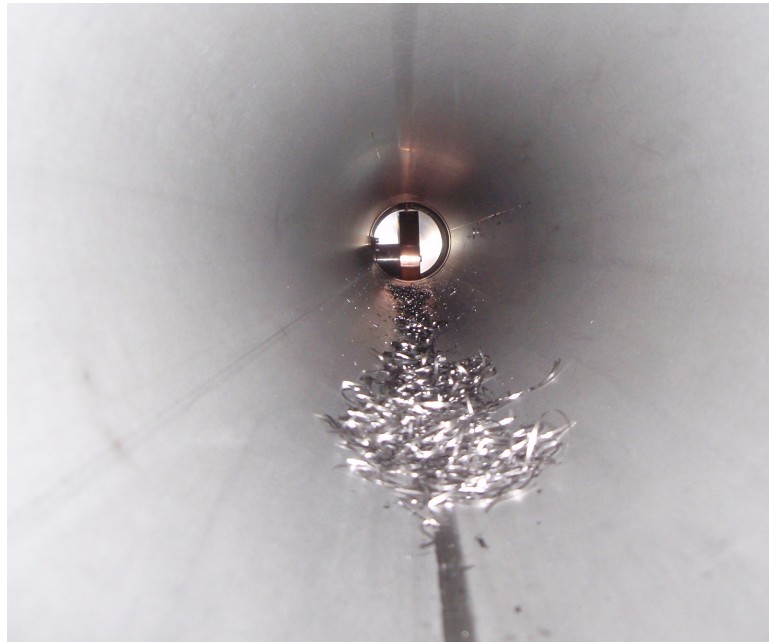


Fig. 54 Esquema dels elements que participen en l'expulsió de material, on podem veure la vàlvula i les diferents pressions P<sub>1</sub> i P<sub>2</sub> on respectivament són la pressió de la càmbra principal i la dels dipòsits, i sabem que  $P_1 < P_2$ .





**Fig. 55 Fotografia de l'interior de la cambra de recollida de les cintes, on es veuen aquestes al llarg del tub i al final de tot la roda.**

Un cop acabat el procés s'apagarà el forn d'inducció i es trauran els gasos que hagin pogut quedar dins de la cambra cap a un extractor de fums. Posteriorment procedirem a pressuritzar amb aire la cambra principal i els dipòsits, i tot seguit ja podrem obrir les dues portes, una per recollir les cintes i l'altre per retirar el tub de quars.

Un cop tretes totes les cintes, es procedeix a netejar l'equip. La roda ja te la opció de poder girar a velocitats baixes, per tal de facilitar-ne la neteja, que podem fer amb un paper de vidre molt fi i tot seguit amb alcohol.

#### **B.1.2.6. Característiques de la màquina:**

Càrrega màxima: 5 - 10 g (en funció del generador i de la geometria tant del gresol com de la bobina inductora).

Generadors: 5-6 kW

Roda:

-Material: Coure

-Diàmetre: 200mm

Amplada de la cinta: 1-10mm

Gresol: quars o nitrur de bor.



## **B.2. Aparells d'anàlisi i fonaments tècnics**

Un cop exposats els sistemes de producció, es comentaran els aparells d'anàlisi. Serà amb l'ajuda d'aquests aparells que s'aconseguirà extreure la informació dels aliatges que es desitja.

### **B.2.1. Calorimetria diferencial de rastreig (DSC):**

#### **B.2.1.1. Definició i aplicacions**

La calorimetria diferencial (differential scanning calorimetry) és una tècnica termoanalítica. Aquest tipus de tècniques són aquelles que obtenen informació del material tot sotmetent-lo a canvis de temperatura.

La tècnica analítica que es presenta avaluarà la calor despresa o absorbida en funció de la temperatura a la que es troba el material.

Aquesta tècnica permetrà obtenir diferents tipus d'informació de la mostra:

- Capacitat calorífica
- Calor latent dels
- Temperatures de canvis de fase o estructurals
- Avaluació de canvis estructurals
- etc

Com es pot veure se'n podrà obtenir informació d'una manera directe (com per exemple la temperatura d'un canvi de fase) i informació indirecte (com descobrir que hi ha un canvi estructural, però no es sabrà de quina es parteix ni a quina s'ha arribat). Per tant és una molt bona tècnica que complementada amb altres pot ajudar a arribar a molt bones conclusions.

Per tant l'investigador marcarà una història tèrmica a priori per la qual farà passar la mostra de manera que s'obtinguin els resultats desitjats.

Com es pot veure i es veurà al llarg d'aquestes pàgines dedicades a aquesta tècnica, tant la tècnica utilitzada, com l'aparell són força complexes, per tant es presentarà

només la informació que interessa per la correcta comprensió del treball, aprofundint en els temes que més interessin.

### **B.2.1.2. Principi operatiu**

Abans d'analitzar les parts de l'aparell i comentar el funcionament intern d'aquest, s'ha vist oportú presentar el procediment a seguir per fer-lo funcionar, per tal d'assolir una idea general sobre l'aparell i posteriorment resultaran més comprensibles i assequibles els conceptes que s'explicaran. Així doncs, el procediment a seguir per la realització d'una experiència amb el DSC és el següent:

1- Un cop decidida la història tèrmica que es vol fer passar a la mostra s'introduirà al programa informàtic que gestiona l'aparell.

2- Es procedirà a fer un calibratge de l'aparell per el tipus de gresol que s'utilitzarà. Més endavant ja es farà referència a l'elecció del gresol.

3- Tot seguit cal preparar la mostra. S'agafarà una certa quantitat de material i es dipositarà en un gresol. Aquest gresol es col·locarà dins de l'aparell, al lloc reservat per la mostra (sample). La importància dins de l'experiència de la quantitat de matèria a analitzar ja es comentarà més endavant.

4- S'agafarà un segon gresol d'iguals característiques que el primer i es col·locarà al costat del gresol anterior, al lloc reservat per la mostra (reference).

5- Es tancarà la cavitat on s'han dipositat els dos gresols amb la tapa corresponent.

6- Es procedirà a adequar l'atmosfera de l'interior de la cavitat on es troben els gresols. Aquesta atmosfera serà escollida en funció del que es vulgui aconseguir, però val a dir que acostuma a ser una atmosfera inerta per tal d'eliminar els possibles processos d'oxidació que puguin aparèixer a causa de l'augment de la temperatura.

7- S'executarà el programa que governa el DSC, tot indicant-li la quantitat de mostra, la història tèrmica a seguir (anteriorment introduïda), l'atmosfera, el tipus de gresol,...

8- Un cop realitzada l'experiència ja es pot procedir a l'anàlisi dels resultats.

### B.2.1.3. Descripció de les parts del calorímetre

Per tal de fer funcionar el DSC són necessaris uns sistemes perifèrics, com ara un ordinador, una bombona del gas del qual es vol fer l'atmosfera...

Hi ha dos tipus de calorímetres: de flux de calor i de compensació de potència. Antigament el de compensació de potència va ser el que es va desenvolupar primer, però posteriorment es va veure que el de flux de calor era el millor. Com que per la realització d'aquest treball s'ha utilitzat el de flux de calor, serà el que es treballarà al llarg de tota l'explicació.

A la figura següent es presenten els diferents elements del calorímetre, centrant l'atenció bàsicament amb els elements interiors d'aquest i fent únicament referència als externs.

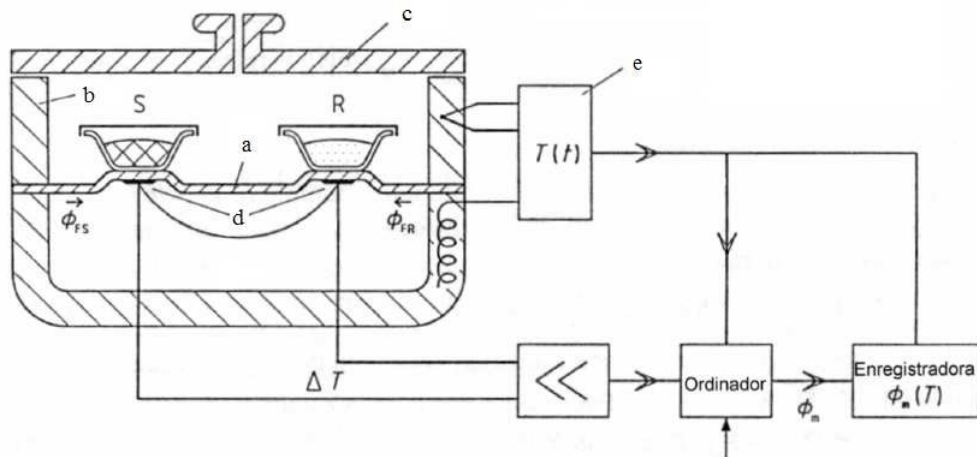


Fig. 56 En aquesta figura es representen les diferents parts d'un DSC. [Ref. 56].

El gresol de la mostra correspon al marcat amb una "S" a la figura, i el de la referència el que està marcat amb una "R", com es pot veure ambdós estan situats sobre el disc ceràmic "a" i tot seguit hi apareixen les sondes de temperatura "d". Tot plegat es troba dins d'una cavitat "b" i cobert per la tapa "c".

Com a elements perifèrics es troba l'element "e", encarregat d'executar la història tèrmica que s'haurà marcat amb anterioritat. També es pot apreciar l'ordinador que farà el tractament de les dades i un últim aparell com a enregistrador del flux de calor en funció de la temperatura de referència.

Es pot apreciar que la informació que serà introduïda per l'usuari correspon a la fletxa que indica un flux d'informació cap a l'ordinador.

#### B.2.1.4. Fonament físic de la tècnica

L'aparell rep la història tèrmica a seguir des de l'ordinador. Per tant a partir d'un controlador intern es regularà la temperatura del forn, el qual és de baixa resistència tèrmica (acostuma a estar fabricat de plata), cosa que el farà ràpidament adaptable als canvis de temperatura que marquin la història tèrmica.

Tal i com s'ha vist a l'apartat anterior, hi ha un disc ceràmic entre el forn i les dues mostres. Aquest disc ceràmic té una resistència ( $R$  a partir d'ara) determinada que proporciona el gradient de calor que s'acabarà utilitzant per mesurar les variacions de calor de la mostra.

La calor per unitat de temps que absorbeix/cedeix la referència és la següent:

$$\dot{Q}_{ref} = \frac{T_{ref} - T_f}{R} \quad (\text{Eq. 1})$$

On:  $T_{ref}$  correspon a la Temperatura de la referència (gresol buit).

$T_f$  correspon a la Temperatura del forn.

I anàlogament es pot deduir la calor per unitat de temps que absorbeix/cedeix la mostra:

$$\dot{Q}_m = \frac{T_m - T_f}{R} \quad (\text{Eq. 2})$$

On:  $T_m$  correspon a la Temperatura del gresol que conté la mostra.

Aquí cal fer dues apreciacions:

1- El contacte tèrmic entre mostra i gresol ha de ser molt bo, per tal que es pugui suposar aproximadament la mateixa temperatura.

2- El paràmetre  $\dot{Q}_m$  serà la suma de la calor absorbida/cedida pel gresol i per la mostra.

Si es suposa que la constant calorífica del gresol és pràcticament constant dins la diferència de temperatura entre la mostra i la referència, es pot escriure correctament que:

$$\dot{Q} \approx \dot{Q}_m - \dot{Q}_{ref} = \frac{T_m - T_{ref}}{R} \equiv DSC \quad (\text{Eq. 3})$$

On  $\dot{Q}$  correspon a el calor que absorbeix/cedeix la mostra.

### B.2.1.5. Aproximacions, correccions i apreciacions:

Un termograma convencional és aquell en el que a l'eix de les abscisses hi apareix la temperatura de referència i a l'eix de les ordenades hi apareix el senyal DSC anteriorment definit.

Per tal cal tenir en compte aquests factors en el moment d'avaluar la informació del termograma.

La figura que es presenta a continuació mostra la temperatura del forn, de la referència i de la mostra en funció del temps. El cas que s'ha escollit representar és el cas de la fusió d'una substància pura, ja que s'ha considerat que és el cas en que es poden veure més clarament els fenòmens que es volen explicar.

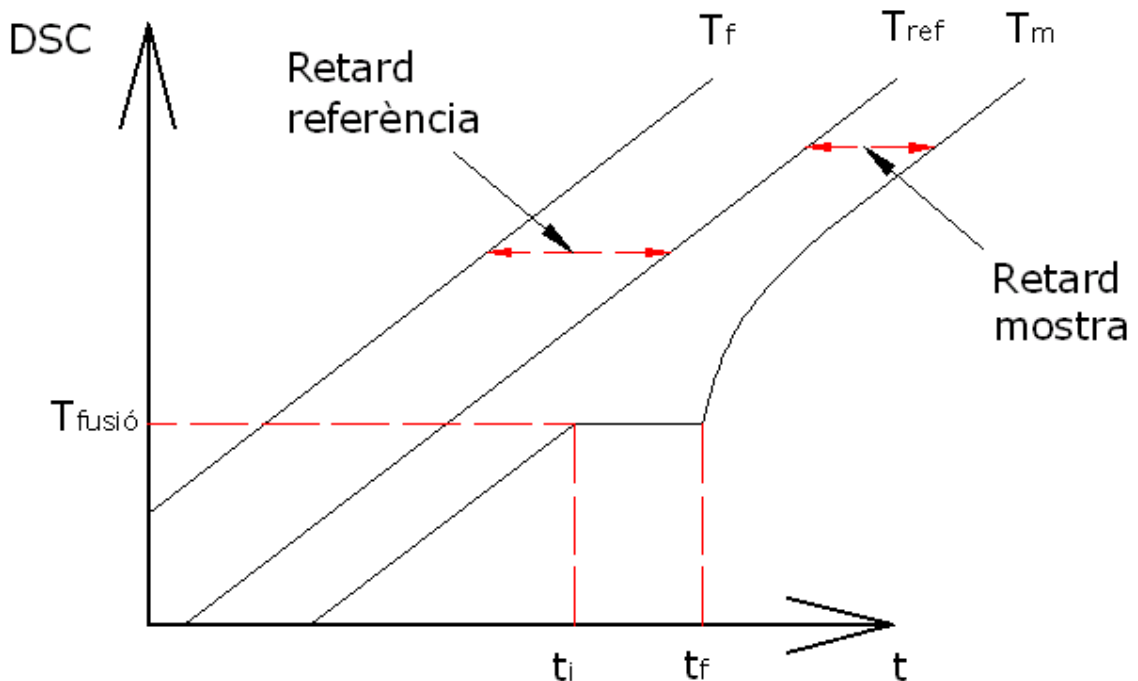


Fig. 57 Representació gràfica de les temperatures del forn ( $T_f$ ), de referència ( $T_{ref}$ ) i de la mostra ( $T_m$ ) en funció del temps. Es pot apreciar que entre el "ti" i el "tf" és el procés de fusió al qual s'ha fet referència.

Com és obvi hi apareix un retràs, que és funció de la capacitat calorífica dels materials i de la resistència del disc ceràmic.

El retràs físic que experimenta la temperatura de referència es pot compensar en la calibració de l'aparell, ja que la capacitat calorífica d'aquest serà una constant coneguda i la resistència del disc ceràmic també. El procediment a seguir experimentalment seria mesurar la fusió de substàncies conegudes escalfats a diferents velocitats.

$$\dot{Q}_{ref} = \frac{T_{ref} - T_f}{R} = C_{ref} \cdot \frac{dT}{dt} \equiv C_{ref} \cdot \beta \quad (\text{Eq. 4})$$

On  $\beta$  correspon a la velocitat d'escalfament.

Arreglant l'expressió es troba que:

$$\begin{aligned} T_{ref} &= T_f - C_{ref} \cdot R \cdot \beta \\ T_{ref} &= T_f - \tau_{lag} \cdot \beta \end{aligned} \quad (\text{Eq. 5})$$

On  $\tau_{lag}$  correspondrà al retràs vist a la figura anterior.

Tot seguit s'analitzarà la corba de la temperatura de la mostra. De la qual hi ha tres aspectes principals a comentar:

1-La fusió de la mostra no es produeix a la temperatura que es podria llegir al termograma.

Això passa perquè hi ha un desfasament temporal entre la temperatura de la mostra i la temperatura de la referència que és la que apareixerà al termograma. Per tant a un temps determinat, la temperatura que mostra el termograma no és realment la temperatura a la que fon la mostra, sinó una temperatura lleugerament superior.

2- El procés tot i ser isotèrmic (es recorda que s'està fonent una substància pura) al termograma es veu que té una temperatura d'inici i una temperatura de fi.

Aquest fet es posa de manifest perquè la temperatura de la referència si que segueix augmentant al llarg del temps de fusió del material, mentre que aquest es manté (idealment) a una temperatura constant.

3- Un cop acabat el procés de fusió es veu que la senyal de DSC no torna instantàneament a la línia de base.

Això s'ha produït degut a que el forn ha seguit augmentant la seva temperatura mentre la mostra fonia, quan aquesta ha acabat s'ha trobat amb un gradient de temperatura important, el qual acabarà estabilitzant absorbint/cedint més quantitat de calor.

El motiu però pel qual es veu aquesta informació falsejada al termograma és per la diferència de temperatures variant als instants següents a la fusió del material, entre mostra i referència.

Tots aquests fets poden provocar confusions i errors en el moment de la mesura i adquisició d'informació dels termogrames. Val a dir, però que existeixen models matemàtics que corregeixen aquests errors i els compensen. Però tots aquestes tècniques surten de l'abast del present treball i per tant no es tractaran.

Per tant d'aquest cas que s'acaba de veure se'n poden treure unes conclusions que s'hauran d'extrapolar als diferents assajos que es vulguin realitzar amb un aparell de DSC:

- És molt important tenir gresols d'iguals condicions per la mostra i la referència
- La velocitat d'escalfament/refredament ha de ser el més petita possible, ja que com s'ha vist els retards seran directament proporcionals a aquesta.
- La mostra ha de ser de volum reduït, per tal de no afegir l'error que implicarien gradients tèrmics dins d'aquesta (ja que llavors no es podria considerar que el procés de fusió fos isotèrmic per tot el conjunt de la mostra). Per altra banda, també val a dir que com més quantitat de mostra, més senyal s'obtindrà en les transicions. Per tant serà necessari buscar una solució de compromís.

Principals tipologies d'informacions que es poden adquirir d'un termograma

En aquest apartat es parlarà sobre el tractament de la informació que proporcionen els termogrames. Al llarg d'aquest apartat l'explicació es centrarà únicament en la informació que resulta rellevant saber avaluar per la tipologia de treball d'investigació.

Analitzarem els processos a partir d'una corba exemple, que es presenta a continuació.

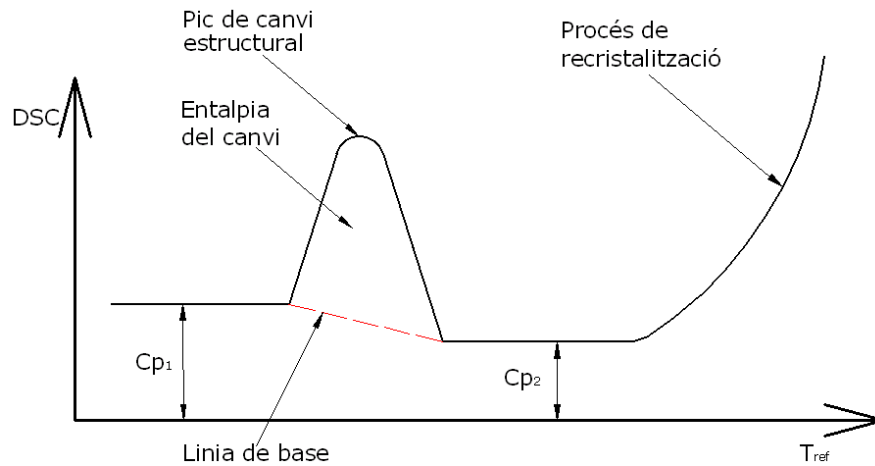


Fig.58. En aquesta figura es pot apreciar un exemple d'un termograma convencional.

Si es suposa que la història tèrmica de la figura és una corba d'escalfament constant a una certa velocitat  $\beta$ , es podrà avaluar els fenòmens que s'hi aprecien.

Inicialment es parteix d'una estructura de material, la capacitat calorífica de la qual correspon a Cp<sub>1</sub>, tot seguit es passa per un canvi d'estructura i s'estableix una segona estructura amb una capacitat calorífica Cp<sub>2</sub>. Finalment, fins al final de l'experiència es veu l'inici d'un procés de recristal·lització, el qual ja queda fora del nostre interès.

### B.2.1.6. Anàlisi de les capacitats calorífiques

Val a dir que a la figura s'ha mostrat com si la capacitat calorífica fos directament la senyal de DSC a una T<sub>ref</sub> determinada. Això és fals, s'ha mostrat així a la figura únicament perquè fos directament observable la informació que se'n pot treure d'aquella mesura.

Anteriorment s'ha definit que la senyal de DSC corresponia a la diferència de temperatures entre mostra i referència dividit per la resistència tèrmica del disc ceràmic. Es sap, però que el calor que absorbeix/cedeix un material ve donat per la diferència de temperatures d'aquest cos, en un cert interval de temps i multiplicat per la seva constant calorífica. Per tant:

$$DSC \approx Q = -\frac{dT}{dt} \cdot Cp = -\beta \cdot Cp \quad (\text{Eq. 6})$$

Conseqüentment, si s'obté el senyal DSC i es divideix per la velocitat d'escalfament programada, s'obindrà la capacitat calorífica del material per aquella estructura.



Com es pot veure a la figura, la intensitat del senyal DSC abans i després del canvi estructural és diferent, per tant se'n pot deduir que la capacitat calorífica variarà degut al canvi d'estructura.

Aquí seria necessari comentar que s'està exposant el funcionament i les característiques d'un calorímetre ideal, per tant l'obtenció de la capacitat calorífica en un calorímetre real no resulta tan simple.

### **B.2.1.7. Anàlisi de l'entalpia del canvi d'estructura**

El que es definirà en aquest apartat es pot extrapolar pel càlcul d'entalpies per qualsevol tipus de pics, és a dir, no només serveix per canvis estructurals, sinó que es pot estendre a càlculs de calors latents de fusió, recristal·litzacions...

Quan es disposa d'un pic, ja sigui positiu o negatiu, implica l'aparició d'un fenomen exotèrmic (pic positiu) o endotèrmic (pic negatiu), la interpretació física d'aquest depèn del material i de les condicions de l'assaig.

Admetent que per un procés a pressió constant:

$$dH = dQ + V \cdot dP = dQ \quad (\text{Eq. 7})$$

L'anàlisi dels pics es pot fer directament amb el programari de l'aparell, i l'entalpia de la transformació es sap que ve definida per:

$$H = Q = \int_0^t \frac{dQ}{dt} \cdot dt - \int_0^t f(t) \cdot dt \quad (\text{Eq. 8})$$

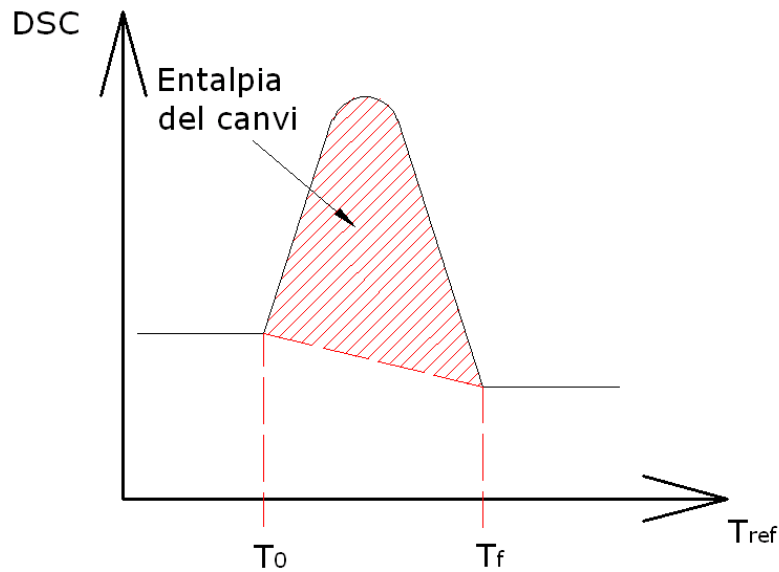


Fig.59 Exemple del càlcul de l'entalpia de la transformació, es veu que el pic s'inicia a la temperatura  $T_0$  i finalitza a la temperatura  $T_f$  (referida a  $T_{ref}$ ). Cal tenir en compte però que la integral que defineix la entalpia es fa respecte del temps, i no a la temperatura, tal i com s'ha mostrat aquí. Però val a dir que la referència entre aquestes és directe.

On els límits d'integració seran els d'inici i final del pic. I  $f(t)$  serà la funció dependent del temps que segueix la línia base.

El motiu pel qual s'elimina la part inferior a la línia base, és perquè aquesta calor és la que correspon a l'augment de la temperatura del material, i no al canvi estructural.

#### B.2.1.8. Transformacions Austenita - Martensita i inversa

S'ha trobat oportú aprofundir en aquest tema, ja que aquesta transformació és la que es busca obtenir en els termogrames de les mostres que es treballaran en el present treball.

El tipus d'assajos que es faran seran explicats més endavant amb més exactitud. Però les històries tèrmiques que seguiran seran del tipus: Es parteix d'una temperatura inicial  $T_0$ , es produeix un escalfament de la mostra fins a  $T_f$  i posteriorment es retorna a  $T_0$ .

Per tant s'obindrà un termograma amb dues corbes, una d'escalfament i una de refredament. Com s'ha explicat en capítols anteriors, l'estructura martensítica és la que es trobarà a baixa temperatura, i l'austenítica a alta temperatura. D'aquest termograma seran d'interès les següents dades:

- Temperatura d'inici i final de les transformacions:
- $M_s$ : inici de la transformació martensítica

- $M_f$ : final de la transformació martensítica
- $A_s$ : inici de la transformació austenítica
- $A_f$ : final de la transformació austenítica
  
- Entalpia de les transformacions:
  - Entalpia de la transformació martensítica
  - Entalpia de la transformació austenítica
  
- Histèresis tèrmica: diferència de temperatures entre els màxims dels pics.

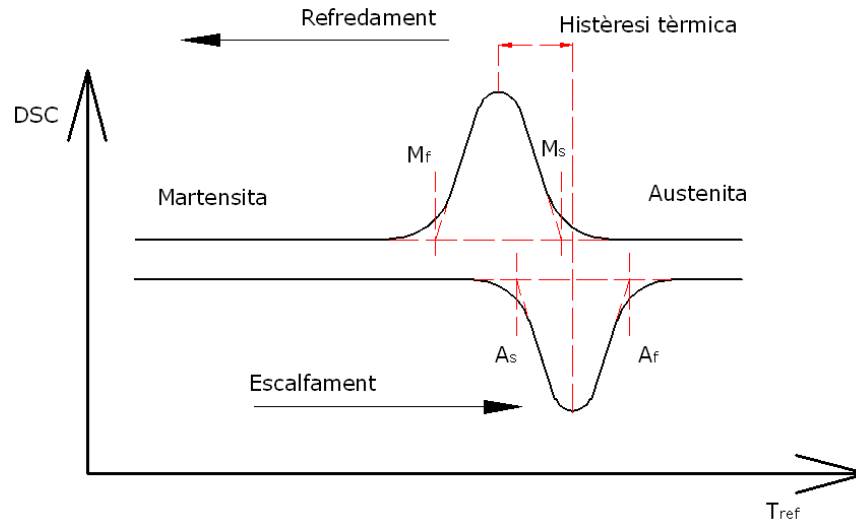


Fig. 60 Representació gràfica del termograma juntament amb les dades  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$  i histèresis tèrmica.

Les temperatures d'inici i fi de transformació es trobaran al fer la intersecció de la línia de base amb la prolongació de la línia que forma el pendent del pic.

### B.2.1.9. Preparació de les mostres

Es selecciona una quantitat adequada de mostra, i posteriorment es diposita en el gresol portador de la mostra.

El tipus de gresol s'escollirà en funció del tipus d'assaig que es vulgui realitzar:

- Gresol d'alumini:

Aquest tipus de gresol s'utilitzarà per treballar a baixes temperatures, ja que fon a 933K. Val a dir però que en contacte amb altres metalls pot arribar a baixar el punt de fusió sensiblement, per tant s'utilitzarà només a baixes temperatures tal i com s'ha dit.

Un cop introduïda la mostra dins del gresol es posarà la tapa a sobre d'aquest i es procedirà a premsar-lo. Tot seguit es punxarà la tapa per tal d'evitar sobrepressions degudes als gradients tèrmics. Per tant resultarà ser un gresol d'un sol ús. Però de gran maniobrabilitat.

*- Gresol de plati*

Aquest tipus de gresol s'utilitzarà per treballar a altes temperatures, ja que fon a 2041.4K. Al ser de major qualitat que l'anterior, també li correspon un preu més elevat, i per tant és un gresol reutilitzable.

Un cop introduïda la mostra dins del gresol es col·locarà la tapa a la part superior d'aquest i ja es pot procedir a posar-lo dins del calorímetre. Val a dir, que és força inestable i s'ha d'anar amb molta cura al maniobrar-lo.

**B.2.1.10. Equips utilitzats per la realització del treball**

S'han utilitzat dos calorímetres diferencials d'escombratge:

-DSC30 de Mettler Toledo:

Calorímetre de menor resolució, però permet treballar a baixes temperatures, ja que disposa de nitrogen líquid.

-DSC822:

Calorímetre de bona resolució, però únicament treballa altes temperatures, ja que el seu refrigerant és aire impulsat per un ventilador.



**Fig. 61** Fotografia dels dos aparells de calorimetria de la UdG. A l'esquerra apareix el que s'utilitza per treballar a baixa temperatura, mentre que a la dreta el que treballa a alta temperatura.

## **B.2.2. Microscopi electrònic de rastreig**

Els microscopis s'utilitzen per observar quelcom que a ull nu no és observable. Es sap que existeixen diferents tipus de microscopis, hom ha sentit a parlar de microscopis òptics o electrònics.

A continuació es tractarà el motiu pel qual s'ha escollit treballar amb un microscopi electrònic, s'explicarà el funcionament a nivell bàsic i les interpretacions que seran d'interès per aquest treball.

### **B.2.2.1. Justificació de l'elecció del microscopi electrònic de rastreig**

Els microscopis òptics funcionen gràcies a la llum visible per l'ull humà, mentre que els microscopis electrònics utilitzen electrons amb una alta energia.

El factor diferencial que apareix entre un tipus i altre de microscopi rau en la capacitat d'augment que aquests disposen, la qual va íntimament lligada amb la resolució, l'altre paràmetre que regeix la qualitat de la imatge obtinguda.

Per la capacitat d'augment que pot obtenir un aparell només importa la posició de les lents, però la resolució que es tindrà depèn del focus de "llum" que es disposi. John Strutt, tercer baró de Rayleigh fou un físic que va estudiar els fenòmens relacionats amb la llum, entre d'altres coses, i va obtenir una expressió que establia que la capacitat de resolució era inversament proporcional a la longitud d'ona de la llum, per tant la imatge seria més gran com més petita fos la longitud d'ona.

En el cas del microscopi òptic al utilitzar-se llum visible, estableix la seva longitud d'ona mínima a 400nm, donant la possibilitat d'obtenir imatges a com a màxim 1000 augmentos.

Els microscopis electrònics al utilitzar electrons, aprofiten la dualitat ona partícula i per tant al donar una alta energia als electrons es poden aconseguir longituds d'ona molt petites (cal recordar que la longitud d'ona és inversament proporcional a l'energia). La longitud de l'ona associada als electrons es situarà a 0.5 Å, resulta directe observar que la capacitat d'amplificació és molt major en aquest cas que en el del microscopi òptic.

Tal i com es veurà els microscopis electrònics també disposen de la possibilitat de fer un estudi de la composició aproximada de l'element que s'hi estigui estudiant. Per tant, s'ha escollit utilitzar el microscopi electrònic ja que la capacitat d'augment és major, cosa indispensable pel present treball i que permet crear un estudi de l'anàlisi composicional semi-quantitatiu.

#### **B.2.2.2. Parts i funcionament del microscopi electrònic de rastreig**

Físicament hi ha tres parts principals:

-Columna: És la part del microscopi on estan situades les lents magnètiques, que seran les responsables de focalitzar el feix d'electrons, centrar-lo...

-Canó d'electrons: És d'on sortiran els electrons accelerats amb un potencial comprès entre 1 i 40keV. Els electrons provindran d'un filament de Tungstè en forma de V que al passar-hi corrent, aquest s'escalfarà per efecte Joule i emetrà electrons.

-Sistema de buit: Per tal que els electrons no pateixin desviacions o siguin absorbits pels àtoms de l'aire es farà el buit a l'interior de la columna. Per tant serà necessari instal·lar un sistema de buit, que acostuma a estar format per un sistema de dues bombes, una per pressions normals i una altra per pressions baixes, per tal que cadascuna treballi òptimament.

Seguidament també hi ha dos conjunts d'elements de vital importància pel funcionament de l'aparell:

-Detectors: Com és lògic hi haurà un seguit de detectors per tal de captar els diferents tipus de senyals d'interès relacionats amb la mostra

-Espires de mobilitat: formen part del sistema de rastreig, que aplicant potencials permet variar la posició del feix incident i així observar tota la mostra.

El funcionament del microscopi electrònic queda molt ben representat per la figura següent, on es pot veure com el feix d'electrons surten del canó d'electrons, aquests són tractats per les diferents lents magnètiques i espires per tal de centrar i focalitzar el feix on sigui precís. I finalment es pot observar com el conjunt de sortides provinents dels detectors es dirigeixen a una font externa d'interpretació del senyal.

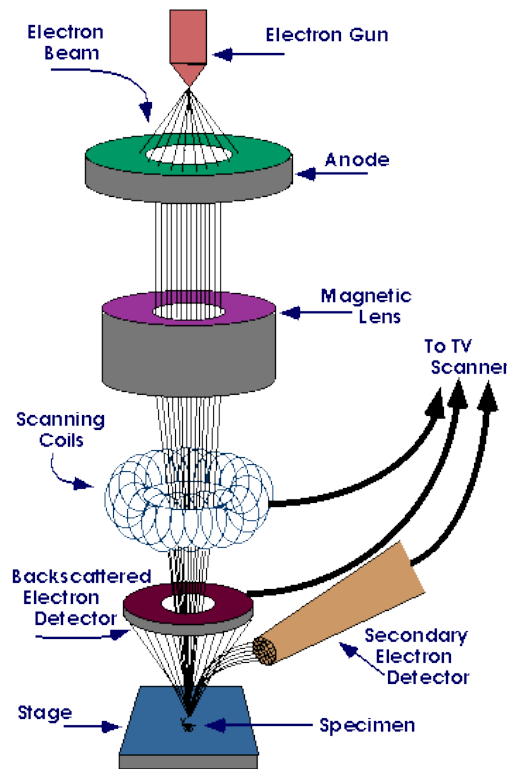


Fig. 63 Representació esquemàtica d'un microscopi electrònic.

### **B.2.2.3. Objectiu de la prova i paràmetres a avaluar**

S'ha trobat oportú afegir aquest apartat dins del present capítol per tal de mostrar la informació que s'intenta obtenir al realitzar aquesta prova de Microscòpia, ja que no resulta tant obvia com les proves de calorimetria o difracció de raigs X.

Per tant s'explicarà el que s'intenta determinar per cada tipus de morfologia.

#### *-Cinta*

En el moment de la producció de la cinta es poden diferenciar les dues cares de la cinta. Una és la cara que està en contacte amb la roda, mentre que l'altra és la que està en contacte amb l'atmosfera de treball de l'aparell.

La part de la cinta que està en contacte amb la roda és aquella que un cop feta es mostra més brillant. I en ser observada amb el microscopi es veuen les imperfeccions pròpies de la roda i moltes vegades les impureses d'aquesta. Per tant, també s'haurà de tenir en compte al moment de realitzar la microanàlisi, que serà recomanable efectuar-la sobre l'altra cara.

La part de la cinta que queda en contacte amb l'atmosfera, s'anomena lliure, i es caracteritza per estar formada pels grans equiaxials típics de les superfícies que cristal·litzen.

Apart d'aquestes dues superfícies també és important observar el que es consideraria l'interior de la cinta, és a dir, realitzar una fractura en la seva dimensió longitudinal per tal d'observar-ne l'interior. Aquí resultarà d'interès analitzar si s'aprecien o no grans columnars, també típics dels processos de cristal·lització. Així com el gruix de la cinta, paràmetre que es podria relacionar directament amb la velocitat de gir de la roda i la diferència de pressions al processat d'aquesta.



#### B.2.2.4. La microanàlisi (EDX)

El sistema de microanàlisi s'utilitza per saber quina és la composició aproximada de la mostra que s'està estudiant per microscopía. A continuació s'explicarà el fonament tecnològic d'aquesta tècnica i a posteriori es comentaran algunes particularitats d'aquest anàlisi que afecten als aliatges d'aquest treball.

El fonament físic en el que es basa la tècnica d'anàlisi té a veure amb la interacció entre els electrons llançats pel microscopi i la seva interacció amb els àtoms del material.

Els electrons incidents al material xoquen contra els electrons del material tot excitant-los i al disposar de més energia marxen de la seva capa d'electrons tot deixant-hi una vacant. Posteriorment, per tendència a la mínima energia, un electró ocuparà el lloc que ha deixat buit l'anterior i emetrà una radiació electromagnètica corresponent a la diferència d'energies entre la seva posició final i inicial.

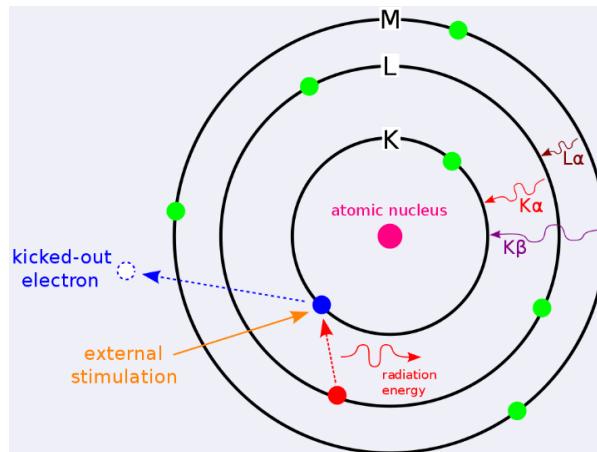


Fig. 64 A la figura s'observa el fenomen que dóna fruit als estudis de EDX (part inferior esquerra) i es veuen exemples de la nomenclatura que prenen les energies dels salts dels electrons entre capes (a la dreta).

Aquests fotons que s'emeten són captats per un detector de fotons de raigs X, el qual està constituït per un semiconductor de Si(Li), refredat amb nitrogen líquid i encapsulat al buit amb una finestra d'entrada que habitualment és una làmina de beril·li de 7-8 micròmetres de gruix.

Tot seguit es disposa d'un transistor d'efecte camp (FET), el qual fa un procés de preamplificació, el qual es connecta a un amplificador de senyal.

Un cop es disposa d'una bona intensitat la senyal arribarà a un analitzador multicanal, que digitalitzarà i separarà el senyal continu d'entrada a una senyal digital d'una resolució de 10eV per canal.

En arribar la senyal al computador, aquest la processarà i en calcularà l'espectre i el que el software li permeti fer.

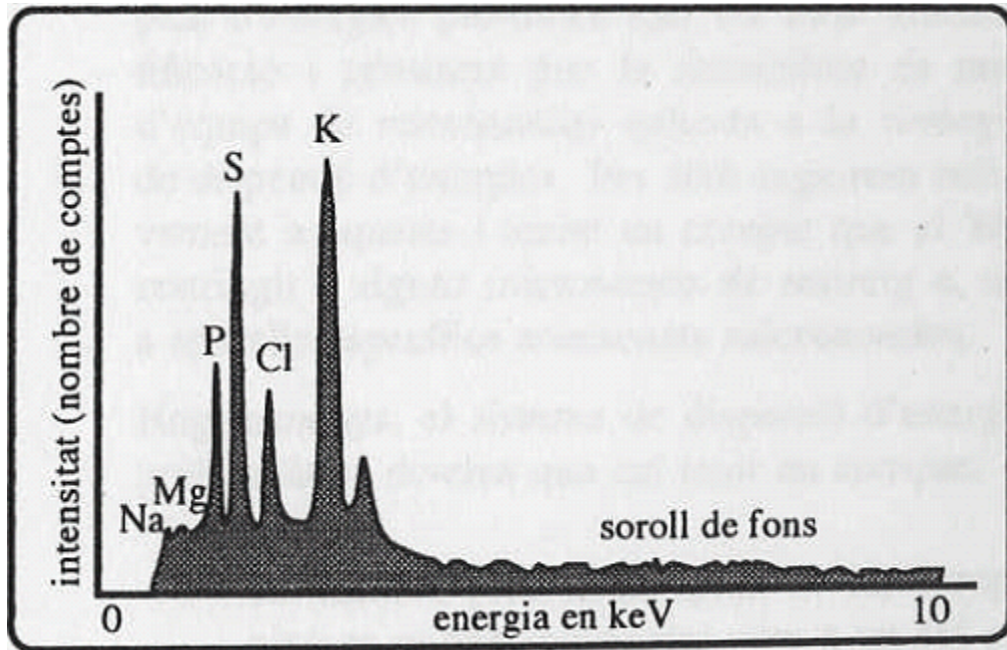


Fig. 65 Representació d'un espectrograma.

A la figura superior es pot veure com els pics tenen assignat un element de la taula periòdica. Això és degut a que cada element que formava part de la mostra és diferent, i per tant emet una energia de raigs X diferent. El fet que apareixin en forma de pics és perquè es compten el nombre de fotons que arriben en funció de la seva energia al llarg del temps de mesura, el qual acostuma a oscil·lar entre els cent segons i els tres-cents segons.

Val a dir, però que un àtom no emet només un sol tipus de radiació electromagnètica, ja que els electrons que deixen llocs vacants poden ser d'una o altra capa i per tant l'energia que cediran els electrons de les capes superiors al situar-se a la vacant serà diferent.

*-Particularitats*

### **-El carboni**

Les matrius sobre les quals es col·locaran les cintes i les pols estan recobertes de carboni, així com les estructures resinoses en les que hi haurà els massissos estan fetes de polímer, on la seva major part és carboni.

Al fer el càlcul de la composició d'una zona de la mostra s'hi bombardegen electrons, els quals cobriran tota la zona i arribaran a una o altra profunditat. Donant possibilitat d'arribar a travessar la mostra si aquesta és d'un gruix molt reduït. La profunditat mitja d'arribada és pot arribar a calcular en funció del potencial d'acceleració dels electrons i de la densitat de la mostra, però en aquest cas no és d'interès.

El fet que es vol comentar és que el carboni que es detecta en els anàlisis pot molt ben ser de les matrius o resines emprades per la preparació de les mostres, per tant s'ha pres la decisió d'excloure'l dels resultats per tal de no falsejar les dades i induir a l'error en els càlculs posteriors.

#### **B.2.2.5. Equip utilitzat:**

L'equip del qual disposa el servei tècnic de la UdG és el que es presenta a continuació:

- Model: ZEISS DSM 960A
- Voltatge d'acceleració: de 0.49 a 30kV
- Augments: de 4 a 300000
- Resolució: 25 a 4nm



**Fig. 66** Imatge del microscopi òptic utilitzat a la UdG.

### B.2.3. Difracció de raigs X

Aquesta tècnica consisteix en fer passar un feix de raigs X a través d'una mostra determinada per tal d'avaluar-ne la difracció i a partir d'aquests resultats deduir-ne les seves característiques estructurals, com podrien ser, estructura cristal·logràfica, índex de miller, paràmetres de cel·la, etc.

Primer s'explicarà el fonament físic que té aquesta tècnica i més endavant es comentarà el sistema de generació de raigs X i els resultats que s'extreuen de la tècnica.

#### B.2.3.1. El fonament físic

Val a dir que el fonament físic no està del tot clar, tanmateix, sí que existeixen un seguit d'hipòtesis sobre el que passa quan un feix d'electrons incideix sobre un material. Com que la finalitat d'aquest apartat és introduir al lector en el món dels raigs X per tal de poder entendre bé els resultats que es presentaran més endavant, no s'entrarà a un nivell de discussió tant fonamental i s'adoptarà el model aproximat de Bragg com a referència per fer l'explicació.

Es suposa que els plans paral·lels d'àtoms actuen com a miralls per el feix incident, de manera que cada família de plans reflexi una part de la radiació incident i transmeti la resta. La llei de Bragg presentada a continuació es basa en que la interferència entre els feixos reflexats per un conjunt de plans separats una distància  $d$ , sigui constructiva. Això ho fa tot relacionant la longitud d'ona dels raigs incidents ( $\lambda$ ) i el seu angle d'inclinació amb la separació de les capes.

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (\text{Eq. 9})$$

Per tant s'obtidran uns pics d'intensitat quan la llei de Bragg quedi satisfeta, cosa que ens donarà un difractograma que relacionarà intensitat i angle, a partir del qual es trobaran totes les dades cristal·logràfiques.

De la mateixa llei de Bragg ja es veu que  $\lambda$  ha de ser més petita que el doble de la distància entre plans cristal·logràfics ( $\lambda < 2 \cdot d$ ). Per tant s'acostuma a treballar amb una longitud d'ona del mateix ordre que presenta la distància interatòmica, és a dir, Àngstroms, els quals es presenten com a raigs X a l'escala de radiacions electromagnètiques.

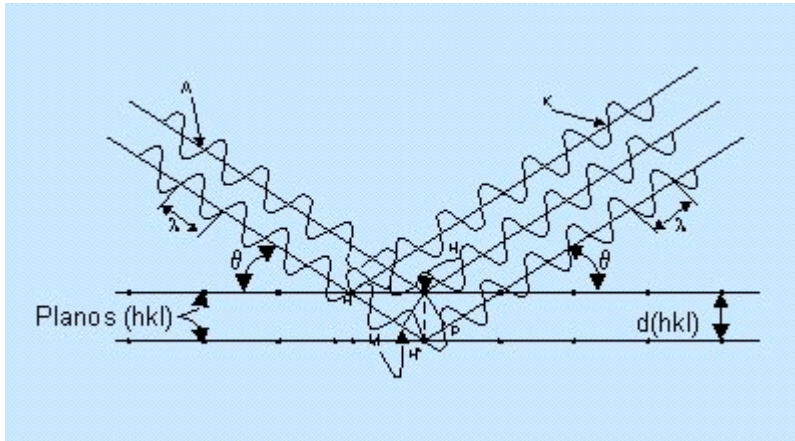


Fig. 67 Imatge que presenta la “reflexió” de l’ona a partir de la qual es dedueix la llei de Bragg.

### B.2.3.2. Tubs de raig X

Els tubs de raigs X són un dispositiu utilitzat per generar aquest tipus de radiació. Consisteix en una ampolla de vidre a l’interior de la qual s’ha fet el buit ( $10^{-7}$  mmHg). Dins d’aquest tub hi ha un càtode i un ànode. El càtode està format per un filament, el qual acostuma ser un espiral de wolframi, mentre que a l’ànode és una placa metàl·lica.

Es disposa del filament de wolframi en estat incandescent i tot seguit es genera una diferència de potencial molt elevada entre ànode i càtode (de l’ordre de kV), cosa que provocarà el que els electrons surtin de l’ànode i es dirigeixin al càtode.

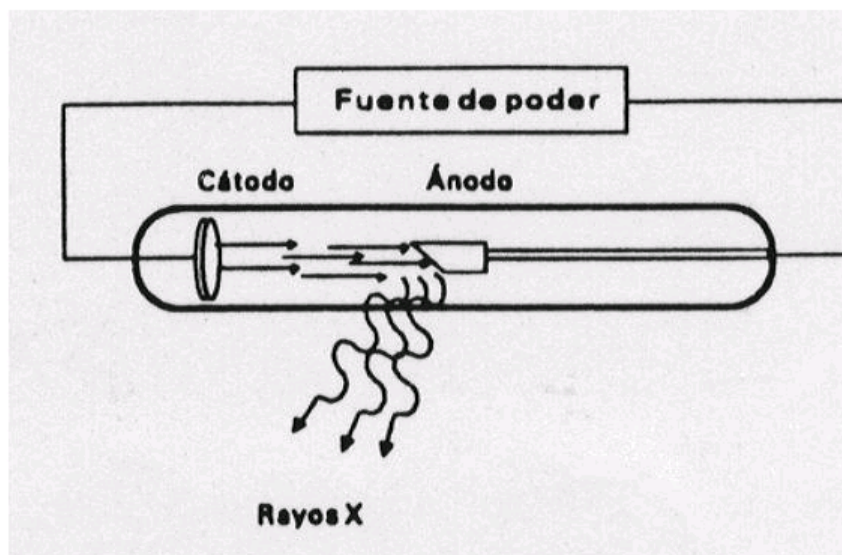
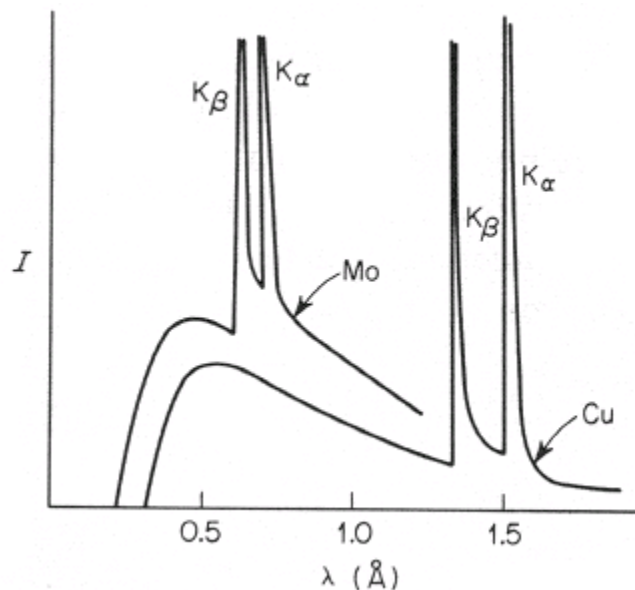


Fig. 68 Representació esquemàtica del funcionament d’un tub de Raigs X.

Un cop els electrons arribin al càtode pateixen dues interaccions bàsiques que són de d'interès per aquesta tecnologia, els quals donaran lloc a l'espectre característic i a l'espectre continu que apareixeran superposats.

L'espectre continu està format pels fotons que corresponen a una pèrdua d'energia cinètica dels electrons incidents, que en entrar al núvol d'electrons del material es veuen frenats per les forces de repulsió, com és obvi, l'energia cedida en forma de fotó no es pot saber exactament, cosa que donarà un espectre continu al llarg de totes les freqüències. Per tant es podria comparar amb el soroll de fons.

L'altre espectre, el característic, és el que resulta de més interès, ja que ens donarà pics d'intensitat a una determinada longitud d'ona, que serà la que es considerarà al aplicar la llei de Bragg. El que succeeix és semblant al que s'ha explicat anteriorment en el cas del microanàlisi (EDX). Un electró extern d'alta energia cinètica desplaça del seu lloc a un electró del material tot creant una vacant. Com que aquesta posició no pot quedar buida, un electró de les capes externes hi baixarà; cosa que implicarà un decrement de la seva energia, que es veurà representada en forma d'una radiació electromagnètica característica de l'element químic.



**Fig. 69** En aquesta figura es presenten els espectres del molibdè i del coure. Es pot veure com els pics  $K_{\alpha}$  representen als fotons que com es veu tenen una energia molt determinada.

Aquest mecanisme per aconseguir raigs X té un rendiment de menys d'un 1% a causa de les seves grans pèrdues tèrmiques, per tant, en el moment de disseny i construcció de l'equip s'haurà de tenir en compte que els materials resisteixin bé la

temperatura (punt de fusió i capacitat calorífica elevada) i instal·lar un bon sistema de refrigeració.

### **B.2.3.3. Tipus de sistemes d'anàlisi per difracció de raigs X**

Existeixen diferents tipus de sistemes d'anàlisi:

#### *-Mètode de Laue*

Consisteix en fer incidir un espectre continu de raigs X a la mostra, per tal que per cada longitud d'ona existeixi un determinat angle.

#### *-Mètode del cristall rotatori:*

Consisteix en fer incidir un feix de raigs X monocromàtics sobre un cristall i per detectar els feixos difractats, la pel·lícula està embolcallada de manera cilíndrica, per tal que rodegi al cristall. El cristall es fa girar sobre un eix perpendicular al feix incident, el qual coincideix amb l'eix del cilindre.

#### *-Mètode Powder:*

El cristall a analitzar es redueix a pols, de tal forma que formi un conjunt de petits cristalls; si es tingues un cristall i en ell s'incidís un feix monocromàtic, el feix es difractaria en un angle determinat. Al fer girar la pols de 0 a 360°, el feix formarà un con on el centre correspondrà al feix incident. L'interès d'aquesta tècnica és per quan hi hagi diferents cristalls poder determinar les orientacions possibles de cadascun d'ells.

### **B.2.3.4. Interpretació dels resultats**

Els resultats d'aquesta prova són presentats en forma de difractograma, on es veurà la relació d'intensitat amb l'angle incident (realment correspon al doble de l'angle incident).

Si es grafica aquesta relació es podrà veure com està format per una línia recta (només alterada pel soroll de fons) i un seguit de pics a unes determinades posicions. Aquests pics són d'una amplada molt petita i d'una intensitat apreciable a ull nu.



Cadascun d'aquests correspon a un angle que compleix la llei de Bragg, i per tant a una orientació cristal·logràfica determinada, representada pels índex de Miller.

Utilitzant la intensitat dels pics, la seva amplada i el seu angle (o índex de miller) es poden trobar altres característiques, com ara el tipus d'estructura cristal·lina que presenta el material, els seus paràmetres característics, etcètera.

Arribat aquest punt l'explicació es podria allargar en gran mesura per fer un curs de cristal·lografia, però com no és l'objectiu del treball es presentarà només allò imprescindible per la comprensió d'aquest.

A la figura següent (esquerra) es veuen un seguit de reds de Bravais, que corresponen a les típiques estructures cristal·logràfiques que es poden trobar a la natura, cadascuna d'aquestes té unes direccions principals (índex de miller) i unes distàncies interatòmiques característiques.

Mentre que a la part de l'esquerra de la figura es pot observar un exemple de red de Bravais on hi apareixen els índex de miller indicats.

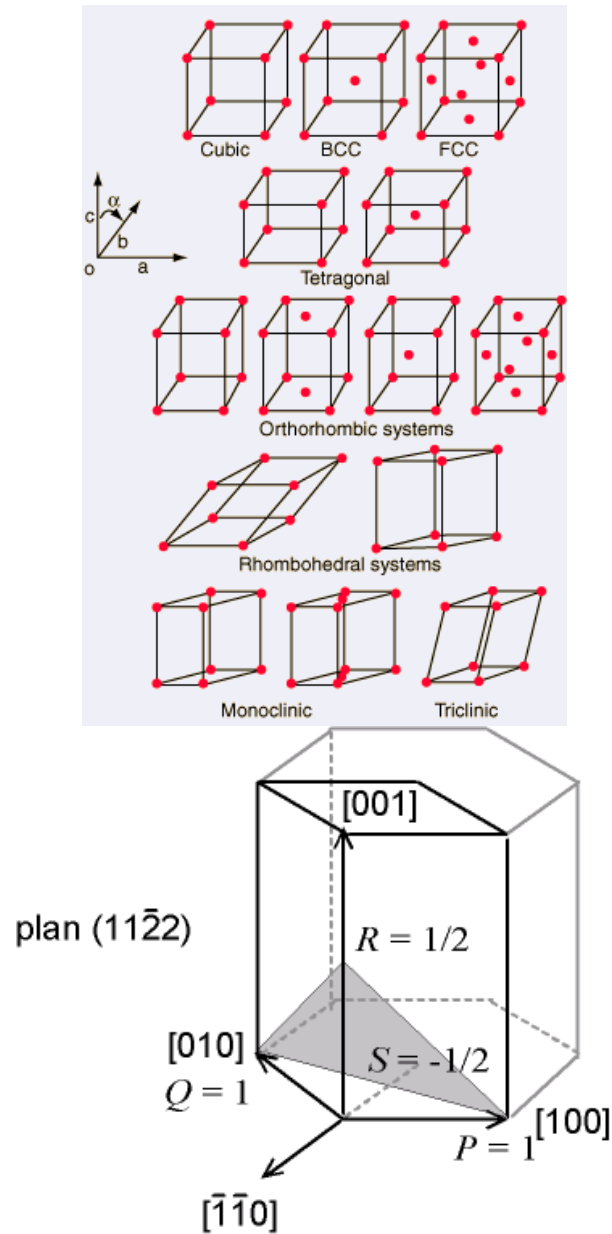


Fig. 70 Representació de les reds de Bravais (esquerra) i dels índex de miller sobre una red determinada.

Pel que fa a aquest treball, és important entendre que cada pic del difractograma representa un determinat índex de miller, el qual tindrà una intensitat en funció de la seva importància. I el conjunt d'aquestes informacions determinarà l'estructura cristal·lina del material.

En el cas de l'austenita l'estructura resultant serà una cúbica L21 (una espècia de cúbica, amb una altra cúbica dins seu, la forma es pot veure a la figura 1), la qual es veurà més endavant a la part de resultats. Mentre que en el cas de la martensita es

poden trobar diferents tipus d'estructures cristal·lines, com podrien ser la monoclínic, la ortoròmbica o la tetragonal.

En el cas de l'austenita, com que la estructura cristal·lina sempre és la mateixa, es pot establir un patró de angles de difractograma en els quals s'observaran pics. A la taula que es presenta a continuació es poden observar els angles, índex de miller i intensitat dels pics d'una estructura cúbica L21 típica.

Angle aproximat	Índex de miller	Intensitat
25	1,1,1	Baixa
30	2,0,0	Baixa
42.5	2,2,0	Alta
50	3,3,1	Baixa
53	2,2,2	Baixa
62	4,0,0	Mitja
68	3,3,1	Baixa
70	4,2,0	Baixa
78	4,2,2	Mitja

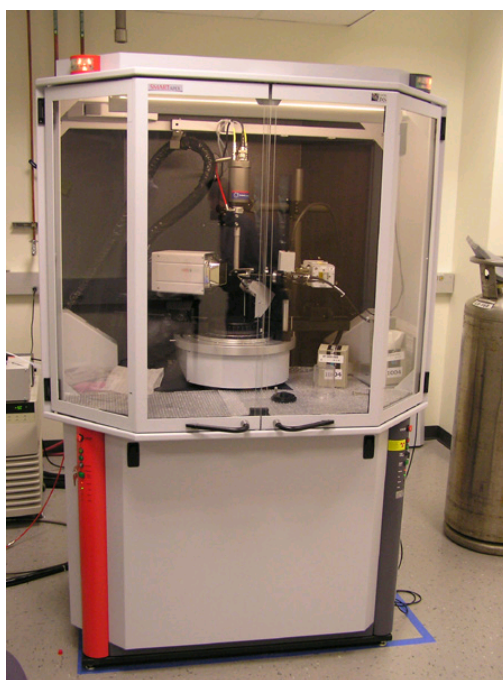
Taula 33. Aquí es mostren els angles, índex de miller i intensitats relatives d'una estructura cúbica L21.

### **B.2.3.5. Equip utilitzat**

És un difractòmetre de Monocristall, Bruker SMART Apex CDD.

*-Característiques*

- Tub de Raigs X de Molibdè (20-60kV // 5-80mA)
- Detector d'àrea CDD
- Equipat amb col·limador Monocap



**Fig. 71** Aparell de difracció de raigs X que s'utilitza a la UdG.

