

# ÍNDEX DE LA MEMÒRIA

## 1. Introducció

1.1. Antecedents	3
1.2. Objecte	5
1.3. Abast	7
1.4. Planificació	8

## 2. Fonaments teòrics

2.1. Transformació martensítica	9
2.1.1. Termodinàmica de la transformació	13
2.2. Efecte memòria	16
2.3. Memòria de forma induïda per un camp magnètic	18
2.4. Aliatges Heusler	22

## 3. Obtenció de mostres

3.1. Aliatges a estudiar	27
3.1.1. Precursors	28
3.1.2. Composició teòrica	32
3.1.3. Càlculs previs	33
3.1.3.1. Composició de l'aliatge	33
3.1.3.2. Relació "e/a"	35
3.2. Obtenció dels massissos	37
3.3. Obtenció de les cintes	39

## 4. Obtenció de resultats

4.1. Microscopi Electronic de rastreig	40
4.1.1. Resultats microanàlisi química semiquantitatiu EDX	40
4.1.2. Resultats anàlisi morfològic SEM	48
4.2. Resultats calorimetria diferencial DSC	54
4.3. Resultats difractòmetre DRX	59

<b>5. Anàlisi de resultats</b>	
5.1. Composicions reals	75
5.2. Anàlisi de les estructures cristal·lines	76
5.3. Recàlcul de la relació “e/a”	77
5.4. Avaluació de les imatges obtingudes amb SEM	81
5.5. Viabilitat se la composició $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$	82
<b>6. Resum pressupost</b>	83
<b>7. Conclusions del projecte</b>	84
7.1. Estudis futurs	88
<b>8. Relació de documents</b>	89
<b>9. Bibliografia</b>	90
<b>10. Glossari</b>	94

# 1. Introducció

## 1.1 Antecedents

La memòria es defineix com la capacitat d'aprenentatge a través la qual s'emmagatzema informació, es conserva i es recupera per a ser utilitzada posteriorment. Normalment aquesta facultat es considera que és una capacitat mental humana però, la veritat és que existeixen uns materials que tenen aquesta habilitat. Aquests materials són capaços de recordar la seva forma original després d'haver estat sotmesos a una deformació. S'anomenen materials amb memòria de forma.

Aquests materials experimenten transformacions significatives a escala atòmica front estímuls externs, se'ls pot assignar una forma determinada i amb l'estímul corresponen, tornen a la forma inicial. Reaccionen envers a canvis de temperatura, aplicació de tensions o front camps magnètics. Aquests darrers són els materials magnètics amb memòria de forma.

Els materials amb memòria de forma són capaços de recordar la seva forma original i a més generar desplaçaments, esforços i emmagatzemar una gran quantitat d'energia de deformació útil per a moltes aplicacions tecnològiques.

Les primeres referències que es tenen d'aquets materials són de la dècada dels anys trenta però no es van trobar aplicacions practiques fins la dècada dels anys seixanta. Han hagut de passar molts anys per trobar les primeres aplicacions, ja que el seu desenvolupament ha necessitat d'un nou concepte de tecnologia. Aquestes materials no són només un nou tipus d'aliatges, sinó que presenten una nova filosofia en el camp del disseny. En determinades situacions, aquests materials tenen comportaments molt diferents als metalls convencionals, unes noves propietats que han de ser conegudes prèviament pels dissenyadors, doncs els paràmetres habituals que s'utilitzen en les materials convencionals com el límit elàstic, la resistència màxima, el mòdul elàstic, etc, en aquests materials no serveixen i han de ser substituïts per uns nous paràmetres específics per aquest tipus de materials. Alguns d'aquests paràmetres són la histèresi tèrmica, les temperatures de transformació, la tensió de recuperació o la velocitat de recuperació.

Entre moltes aplicacions hi ha connexions hermètiques per conductes hidràulics y pneumàtics, actuadors elèctrics, sistemes de control numèrics, anclatges, pròtesis, muntures d'ulleres, etc. És el cas de la recuperació de la mobilitat dels dits d'una mà gràcies a un dispositiu basat en el fenomen de la memòria de forma i la superplasticitat. Aquest dispositiu és capaç de proporcionar als dits del pacient una tensió constant i adequada que els permetrà estirar-se i arronsar-se simplement mitjançant escalfament i refredament d'aquest material amb memòria de forma, la qual cosa permet la rehabilitació d'aquests dits malalts d'una manera simple i, encara més important, adequada i funcional per al pacient.

Dins d'aquesta família de materials destaquen els aliatges ferromagnètics amb memòria de forma, ja que posseeixen les habilitat dels altres materials amb memòria de forma i a més són ferromagnètics. S'ha de destacar que els materials ferromagnètics com el ferro o el níquel generen deformacions per camp magnètic de l'orde de 0,0001% i alguns aliatges ferromagnètics arriben a 0,1%. Comparativament, la memòria de forma magnètica pot induir deformacions de fins al 10% del volum del material.

El que realment fa excepcionals els aliatges amb memòria de forma magnètica és la possibilitat de modificar a voluntat la microestructura martensítica externament, simplement amb un camp magnètic. Existeixen moltes aplicacions en les que una variació de temperatura no controlada, pot provocar un canvi en l'estructura cristal·lina amb fatals conseqüències, per exemple, el cas que mencionàvem anteriorment, el cos humà. Per això, en certes circumstàncies es necessita poder controlar la memòria de forma exclusivament per un camp magnètic extern al sistema. Les bones aplicacions tecnològiques que poden oferir aquests aliatges és un dels motius que impulsen a la contínua investigació i recerca en aquest ram tecnològic.

## 1.2 Objecte

Durant les últimes dècades s'ha experimentat un gran avanç en els materials intel·ligents gràcies a la recerca i investigació que s'ha dut a terme en aquest àmbit científic.

Aquest treball es centre en un tipus d'aliatges anomenats aliatges Heusler basats en Mn-Ni, concretament el sistema Mn-Ni-Co-Sn. Els aliatges Heusler es caracteritzen per la forta interrelació que existeix entre la seva estructura cristal·lina i les propietats magnètiques que exhibeixen. Aquesta circumstància provoca que aquests aliatges presentin propietats molt atractives des del punt de vista de les aplicacions i converteix aquests compostos en materials funcionals, són capaços de realitzar una determinada funció quan es modifica la variable externa. En la majoria dels casos, la forta resposta que ofereixen té el seu origen a la proximitat dels paràmetres d'operació a una transició de fase del material, una transició estructural. Aquestes, així com les propietats funcionals que se'n deriven, són molt sensibles a la presència d'impureses, a les condicions d'aliatge (composició, tractaments tèrmics, etc.), a l'existència de defectes cristal·lins en el material i a les estructures que s'hi formen a diverses escales de longitud (des de l'escala atòmica, a l'escala macroscòpica)

Aquests materials són atractius des d'un punt de vista pràctic, per dos motius. D'una banda, alguns d'aquests aliatges experimenten la transició estructural, anomenada transformació martensítica, que els confereix l'anomenat efecte de memòria de forma i que possibilita la seva aplicació en el disseny d'actuadors i de sensors. D'altra banda, donat el caràcter magnètic d'aquests aliatges existeix també la possibilitat d'assolir el control de les propietats de memòria de forma per mitjà de l'aplicació de camps magnètics, la qual cosa obre les portes a una nova generació de materials actuadors. A més, l'aplicació d'un camp magnètic a una temperatura propera a la de la transició martensítica en aquests aliatges dóna lloc a un efecte magnetocalòric de magnitud considerable. Aquestes dues propietats són conseqüència de l'acoblament magnetoestructural en aquest grup d'aliatges.

L'objecte d'aquest projecte és la producció d'aliatges tipus Heusler per estudiar les estructures corresponents i portar a terme un estudi experimental per poder analitzar la influència de la composició en la transformació martensítica del material, en concret s'avalua la influència de la concentració de Sn en presència del Co. Per assolir aquest objectiu es produeixen i es caracteritzen tres aliatges Heusler no estequiomètrics amb composició  $Mn_{50}Ni_{45-x}Sn_xCo_5$  on x pren el valor de 5, 7,5 i 10. Els aliatges estudiats són:

- $Mn_{50}Ni_{40}Sn_5Co_5$
- $Mn_{50}Ni_{37,5}Sn_{7,5}Co_5$
- $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$

L'elecció de les composicions es fonamenta en els estudis previs portats a terme per la línia de recerca de nous materials dins del Grup de Recerca de Materials i Termodinàmica del Departament de Física de l'Escola Politècnica Superior de la Universitat de Girona. Els integrants d'aquesta línia de recerca focalitzen una part de la seva recerca en la producció i caracterització de materials magnètics amb memòria de forma. Principalment es cerquen aliatges tipus Heusler amb temperatures de transformació que no estiguin gaire allunyades de la temperatura ambient per evitar la necessitat d'utilitzar una font d'energia externa que desencadeni la transformació en aplicacions futures.

Aquest treball es centra en la producció i caracterització estructural, tèrmica, morfològica i química amb l'objectiu d'obtenir la màxima informació de les condicions en les que es produeix la transformació per a cada composició. No es realitza la caracterització magnètica dels aliatges analitzats, atès que, aquesta caracterització, es porta a terme en els laboratoris Departament de Física de la Universitat d'Oviedo, fruit d'un projecte conjunt de recerca. La caracterització magnètica, doncs, està fora de l'abast d'aquest projecte.

## 1.3 Abast

Es procedeix a l'obtenció de sis massissos tipus Heusler amb el forn de fusió per arc elèctric, dos mostres per cada composició. S'utilitzarà l'Arc Melting del laboratori de recerca de materials de la UdG. Per especificacions tècniques de la maquinària, s'obtenen aproximadament 2 grams de cada una de les mostres fabricades. Posteriorment s'elaboren cintes mitjançant el forn d'inducció amb solidificació ràpida per roda freda de la Facultat del Baix Llobregat de la UPC. En aquest procés es fusionen els dos massissos de cada composició, amb un resultat de uns 4 grans de cintes de cada composició.

Un cop finalitzat el procés d'obtenció, s'analitzen les mostres químicament i morfològicament a través del microscopi electrònic de rastreig (SEM) del Servei Tècnic de Recerca de la UdG que es troba al Parc Científic i Tecnològic. Amb aquest anàlisi s'avalua la morfologia de les mostres i es fa un estudi químic semiquantitatiu (EDX) per comprovar la composició exacta dels aliatges, la homogeneïtat i si és el cas, les impureses. Per mitjà de la Calorimetria Diferencial (DSC) s'avaluen tèrmicament les mostres i així s'obtenen alguns paràmetres i magnituds tèrmiques dels materials. Finalment es caracteritzen estructuralment les mostres per mitjà de Difracció de Raigs X (DRX) del Servei Tècnic de Recerca de la UdG que es troba al Parc Científic i Tecnològic.

Habitualment primer es pota a terme la difracció de raigs X i segons els resultats obtinguts s'utilitza el calorímetre d'alta o baixa temperatura per posteriorment realitzar l'anàlisi química i morfològia amb el microscopi electrònic però, per diferents problemes tècnics i planificació en aquest projecte s'ha seguit un ordre diferent i així es presenta en la meòria.

Tot i que els aliatges estudiats són magnètics, la caracterització magnètica està fora de l'abast d'aquest projecte, ja que la caracterització magnètica dels aliatges analitzats es porta a terme en els laboratoris Departament de Física de la Universitat d'Oviedo, fruit d'un projecte conjunt de recerca amb la UdG.





## 2. Fonaments teòrics

### 2.1 Transformació martensítica

Històricament, aquest nom es va donar en honor al científic alemany Adolf Martens, que va estudiar l'efecte del trempat dels acers. Aquest terme descriu la transformació en la qual una fase cúbica centrada a les cares anomenada **austenita** es transformava en una fase tetragonal centrada al cos anomenada **martensita**, una propietat que es va observar en els acers després d'un procés de trempat. Posteriorment, el terme **transformació martensítica** es va generalitzar per incloure unes altres transformacions de fase d'estat sòlid-sòlid amb característiques semblants però que tenen lloc en altres tipus de materials, com ara metalls purs, aliatges no fèrrics, minerals i compostos inorgànics.

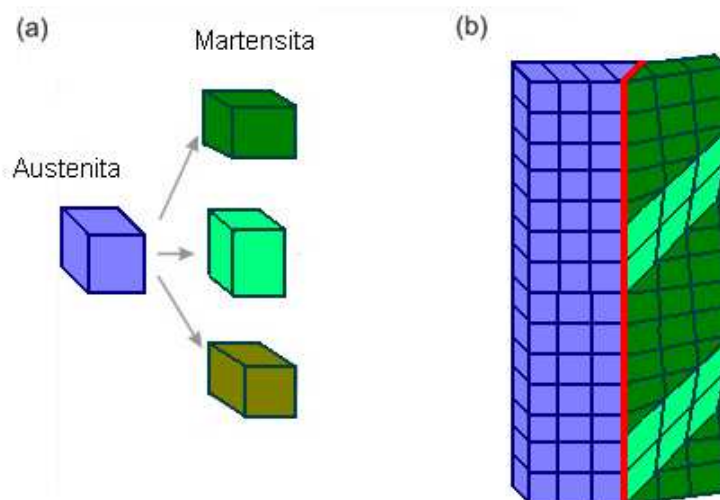
La transformació martensítica és una transformació de fase en estat sòlid que es basa en el canvi de l'estructura cristal·logràfica. Es considera que la transformació martensítica és una transformació d'estat sòlid displaciva (sense difusió atòmica), on els àtoms es mouen cooperativament amb desplaçaments inferiors a les distàncies interatòmiques i que es basa en el canvi de l'estructura cristal·lina que condueix a un canvi de volum i a una deformació homogènia de la xarxa cristal·logràfica per un mecanisme de cisalla, en el que es passa d'una estructura austenita a una estructura martensita.

El fet que la transformació sigui displaciva, implica un moviment ordenat dels àtoms. Dos àtoms que inicialment són contigus, segueixen essent-ho després de la transformació de tal forma que la nova fase manté la mateixa composició i ordre atòmic de la fase inicial. La fase inicial s'anomena fase mare o austenita i la fase final s'anomena fase producte o martensita, per això la transformació s'anomena martensítica que significa transformació a martensita.

Inicialment la fase austenita presenta una estructura cúbica que es transforma en una estructura tetragonal en la fase martensita. Durant el procés la fase austenita experimenta una distorsió, una contracció en un dels tres eixos principals i una expansió en els altres dos. Aquesta distorsió de la xarxa es coneix com a distorsió de Bain. La unitat d'austenita cúbica pot transformar-se en tres orientacions equivalents d'una cel·la de la unitat de martensita

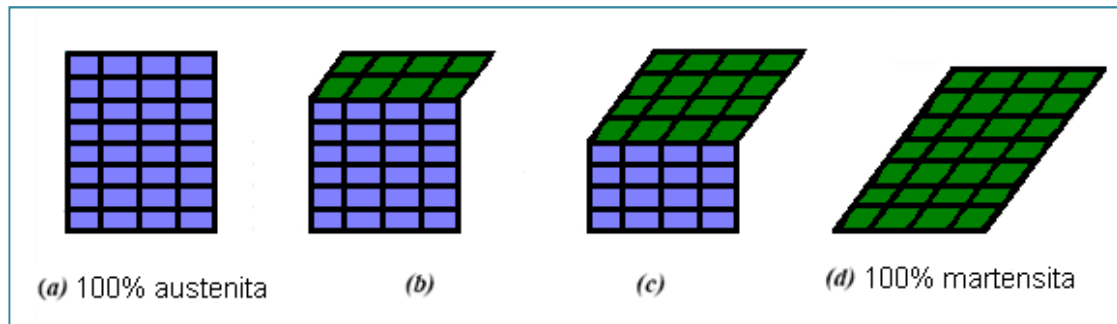
tetragonal. Habitualment, des d'un punt de vista cristal·logràfic, per a descriure la nova fase martensita es consideren uns nous eixos cristal·logràfics (eix  $X'$ ,  $Y'$  i  $Z'$ ). No obstant hi ha aliatges que presenten certs desordres en la seva estructura cristalina i es transformen en estructures ortoròmbiques o monoclíiques, és el cas els aliatges que s'estudien en aquest treball rics en Mn i Ni.

La transformació d'austenita a martensita es forma a través d'un procés de creixement de petits embrions que s'expandeixen de forma evolutiva. Es formen nuclis de martensita dins la fase mare i en un sistema de condicions adequades, arriben a assolir una grandària crítica, es fan inestables i creixen descontroladament. A mesura que la fase martensítica creix, el pla interfase (*habit plane*) retrocedeix provocant un desplaçament de la fase mare. A la *Figura 1.b* es pot veure de forma esquemàtica com avança la transformació d'austenita a martensita, essent la línia vermella el pla interfase que avança a mesura que es produeix la transformació. Les diferents tonalitats de verd representen les diferents variants de martensita que pot transformar-se l'austenita. (*Figura 1.a*).



*Figura 1. (a) Possibles variants de martensita. (b) Transformació progressiva de la fase austenita a martensita. La línia vermella marca el pla interfase que avança a mesura que es produeix la transformació. Les diferents tonalitats de verd representen les diferents variants de martensita.*

La transformació martensítica és un procés bastant complicat de del punt de vista cristal·logràfic tot i que es pot fer un aproximació esquemàtica per poder-ho explicar de forma més simple. La *Figura 2* representa de forma esquemàtica el procés d transformació.



*Figura 2. Aproximació esquemàtica de la transformació martensítica essent (a) austenita completa i (d) martensita completa. L'esquema representa en dos dimensions com avança la interfase a mesura que cada capa d'àtoms de la fase matriu es desplaça una petita distància.*

El moviment dels àtoms necessari per obtenir la transformació martensítica produeix una **deformació de la xarxa cristal·lina**. La nova fase té diferent geometria i/o diferent volum que la fase mare. Durant la transició l'estructura s'ha d'acomodar progressivament per poder fer la transformació. Aquest procés s'anomena **cisalla invariant de la xarxa cristal·lina**. L'acomodació de les dues fases d'estructura diferent es pot fer a través de dos mecanismes: **lliscament** i **maclat**. A la *Figura 3* es pot veure de forma gràfica els dos mecanismes d'acomodació.

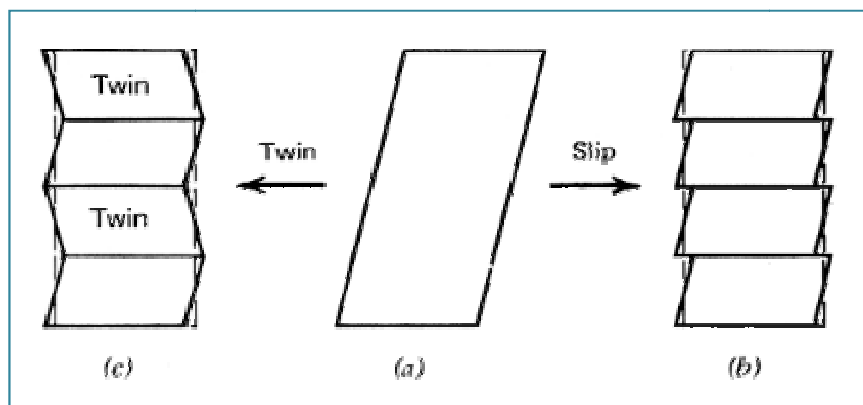


Figura 3. Mecanismes d'acomodació: (a) martensita abans d'acomodar, (b) martensita acomodada per lliscament, (c) martensita acomodada per maclat [Flor, 2005].

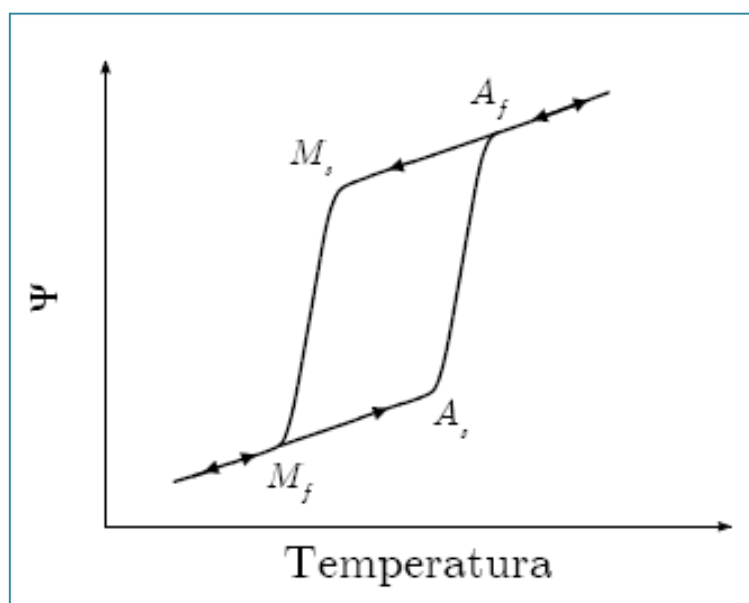
El lliscament és el més habitual en la majoria de martensites. En el procés d'acomodació per lliscament, els enllaços atòmics es trenquen i es generen petites falles o bandes de lliscament en el si del material. És un procés irreversible que experimenten les martensites que no són termoelàstiques, típicament es produeix en els acers.

El maclat és el procés d'acomodació que segueixen les martensites amb memòria de forma, és un procés reversible. En aquest cas els enllaços atòmics romanen intactes i es formen regions de martensita de diferents orientacions. Les diferents variants de martensita que es formen, es relacionen entre si mateixes a través de les macles. Les macles són les fronteres en què es divideixen les parts de martensita d'orientacions diverses, es a dir, les macles separen les diferents direccions de cisalla. Aquestes tenen una mobilitat elevada i permeten assolir grans deformacions macroscòpiques reversibles

## 2.1.1 Termodinàmica de la transformació

La transformació d'austenita a martensita requereix un canvi d'entalpia exotèrmica però, no es desenvolupa a una temperatura fixa, existeix un interval finit de temperatures en el que hi ha la coexistència de les fases austenítica i martensítica en equilibri termodinàmic.

La transformació induïda per temperatura té lloc en refredar, començant a la temperatura anomenada **Ms** (martensite start) i acabant a la **Mf** (martensite finish). La **transformació inversa** o retransformació es produeix quan escalfem el material. Les temperatures de la transformació inversa no són les mateixes que les de la transformació directa. Anàlogament es denomina **As** (austenite start) a la temperatura la qual comença la formació d'austenita i **Af** (austenite finish) a la temperatura la qual acaba el procés. A la *Figura 4* es representen les diferents temperatures de transformació.



*Figura 4. Representació de les temperatures de transformació. El paràmetre  $\psi$  simbolitza un paràmetre genèric que varia a través de la transició[Moya, 2008].*

Es compleix que  $A_f > M_s$  i  $A_s > M_f$ , és a dir, hi ha un rang de temperatures en el que es produeixen les transformacions. Aquest fenomen s'anomena histèresi tèrmica. La magnitud de la histèresi depèn de l'aliatge però, els materials amb memòria de forma solen tenir uns rangs de valors entre 20°C i 40°C. A la *Figura 4 i 5* es pot veure el fenomen de la histèresi tèrmica que es produeix en els materials amb memòria de forma.

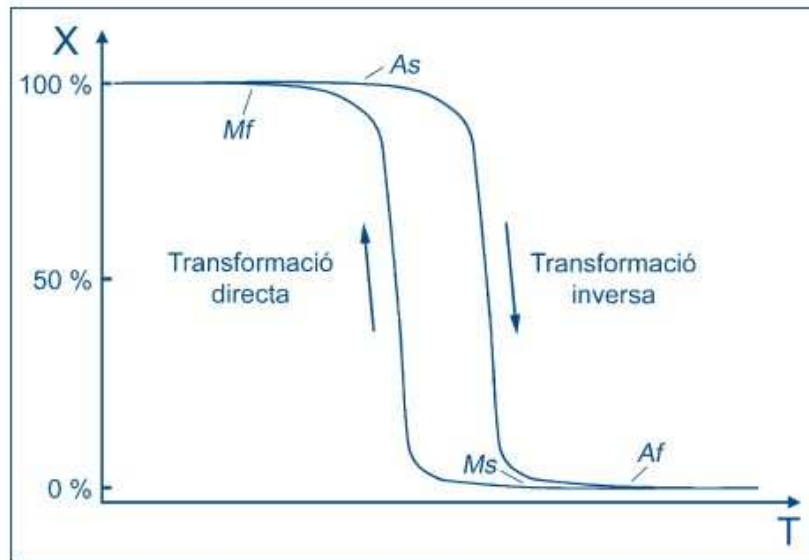


Figura 5. Histeresi tèrmica. El recorregut de la transformació inversa no és el mateix que el de la directa. El paràmetre  $X$  simbolitza el percentatge de transformació, essent 100% totalment martensita i 0% totalment austenita [Flor, 2005].

Microscòpicament la histèresi està relacionada al fregament degut a al moviment de les fronteres relatives del maclat de la martensita y es caracteritza per l'**ample d'histeresi** o per la diferència de pic entre la martensita i l'austenita. Es defineix com  $A_p$  (austenite peak) i  $M_p$  (martensite peak) com aquells valors de temperatura on el 50% del material ja s'ha transformat.

Durant la transformació existeix una temperatura ( $T_0$ ) en la que les dues fases es troben en equilibri termodinàmic. A temperatures inferiors a  $T_0$ , la fase martensítica és més estable i en temperatures superiors, la fase més estable és la austenita. L' *Equació 1* és l'aproximació del càlcul de  $T_0$  més emprada [Tong, 1974].

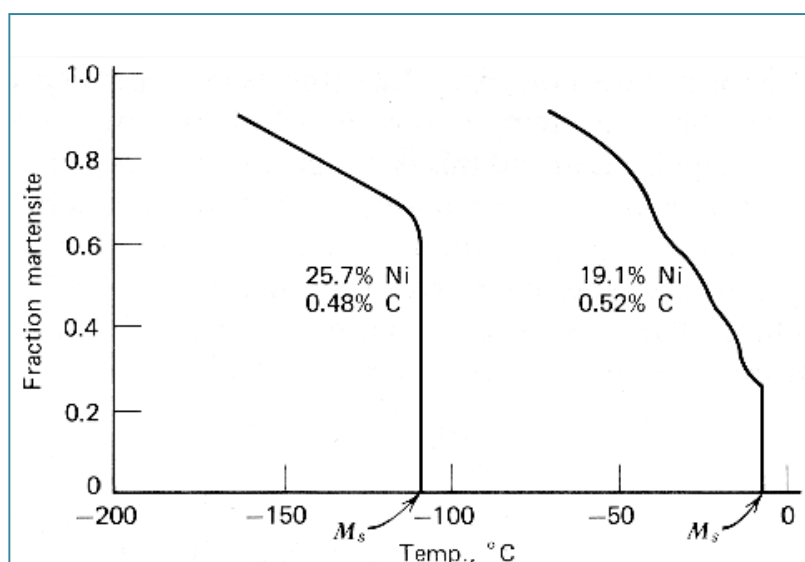
$$T_0 = \frac{M_s + A_f}{2}$$

(Equació 1)

Es distingeixen dos tipus de transformacions martensítiques: les termoelàstiques i les no-termoelàstiques o 'burst'.

- **Burst:** Són transformacions amb l'ample d'histèresi de centenars de graus i grans deformacions que poden ser irreversibles. Són pràcticament isoterms ( $M_f \approx M_s$ ) i la transformació implica un canvi de volum important en el material.
  - Exemples: Fe-Ni, Fe-Cr, etc.
- **Termoelàstiques:** Són transformacions amb l'ample d'histèresi de només unes desenes de graus, un canvi de volum molt petit que és produït per cisalla. Són més reversibles que les burst.
  - Exemples: Ni-Ti, Cu-Zn-Al, Ni-Mn-Ga, Cu-Al-Ni, , Au-Cd, etc.

La temperatura de la transformació depenen de la composició de l'aliatge, per tant s'ha de controlar amb molta precisió el procés de producció de l'aliatge. Un petit canvi de la concentració d'un element provoca un canvi gran en  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  i  $A_f$ . Canvis en una unitat de volum d'un component poden provocar canvis de les temperatures de l'ordre de 100 °C. La *Figura 6* descriu com canvia la temperatura de transformació en funció d'un petit canvi de composició en el material.



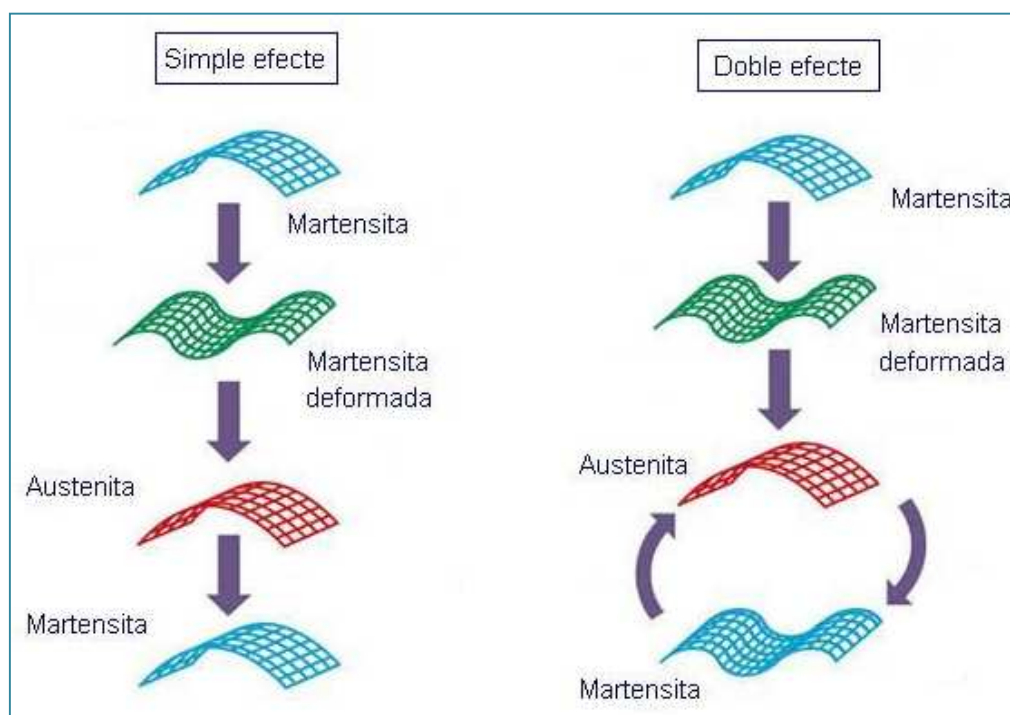
*Figura 6. El canvi de percentatge en la composició de l'aliatge, implica un canvi en el rang de temperatures de transformació [Otsuka, 1999].*

## 2.2 Efecte memòria

Durant el procés de transformació martensítica no es produeixen deformacions a gran escala i macroscòpicament una estructura martensita no es distingeix d'una austenita, només s'aprecia microscòpicament.

La fase martensita té una estructura maclada i amb cert grau de mobilitat. El material és tou, mal·leable i es deforma amb facilitat, per tant es poden aplicar deformacions forçades per aconseguir la forma desitjada. Si, arribat aquest punt s'indueix una transformació austenítica, el material recupera la totalitat de la forma que tenia inicialment, quan es treu l'esforç aplicat s'aconsegueix el que es coneix com a memòria de forma.

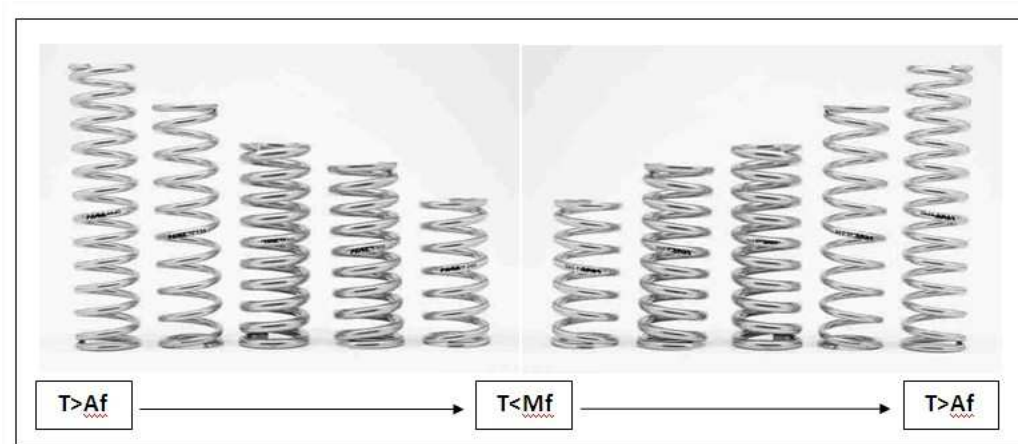
L'efecte memòria de forma és un efecte de memòria simple, només memoritza la forma de la fase austenítica i es distingeix de l'efecte memòria de forma doble en què es recorden tant la fase martensítica com la fase austenítica. A la *Figura 7* hi ha representat de forma esquemàtica la memòria de simple efecte i la memòria de doble efecte.



*Figura 7. Esquema de l'efecte memòria de forma de simple efecte i de doble efecte.*



La fase austenítica és un estructura altament simètrica, la qual només disposa d'un tipus d'estructura possible. Quan el material es deforma essent martensita i es produeix un procés de transformació austenítica, es genera una necessitat de coherència interna del material per recuperar la forma austenítica i s'exerceix un força considerable per recuperar la forma inicial. El material és capaç de generar un treball únicament a través de les transformacions internes. Precisament aquesta propietat és de molta utilitat i base fonamental en moltes aplicacions de l'efecte de memòria de forma. A la *Figura 8* hi ha representat el fenomen de memòria de morma en un resort, on es pot veure del canvi de forma en funció de les temperatures  $A_f$  (austenite finish) i  $M_f$  (martensite finish).



*Figura 8. Efecte memòria de forma en un resort.*

## 2.3 Memòria de forma induïda per un camp magnètic

En els darrers anys s'ha despertat un gran interès envers el desenvolupament de materials que proporcionin grans deformacions, siguin fiables i tinguin un temps de resposta ràpid, de cara a la seva aplicació en el disseny d'actuadors. La inducció tèrmica de la transformació és un mètode d'actuació no és prou ràpid per la majoria d'actuacions. Un mètode de superar aquesta limitació consisteix en aconseguir el control de l'efecte de memòria de forma a través de l'aplicació de camps magnètics externs, és el que es coneix com efecte de memòria de forma magnètic o MSME (de l'anglès *Magnetic Shape Memory Effect*). En efecte, l'any 1996 es va suggerir que aquest mecanisme de control podria constituir el principi d'operació per a una nova generació de materials actuadors i des d'ençà, les investigacions han estat molt intenses.

Les MSMA (Magnetic Shape Memory Alloys) es caracteritzen per l'aparició de grans deformacions induïdes per l'aplicació d'un camp magnètic degut a la reorientació de la martensita. Aquests materials també conserven la possibilitat d'induir la transformació martensítica per estímuls tèrmics i mecànics. Per tant, si un aliatge ferromagnètic té memòria de forma, se li pot induir la transformació martensítica de tres mètodes diferents:

- Inducció tèrmica
- Inducció per tensió
- Inducció a través d'un camp magnètic

Un punt a tenir en compte en aquests materials és la temperatura de Curie, la temperatura per sobre del qual un cos ferromagnètic perd el seu magnetisme, comportant-se així com un material purament paramagnètic. La condició indispensable per poder aconseguir memòria de forma magnètica és (*Equació 2*) que la temperatura de Curie sigui igual o superior a la temperatura final de la transformació martensítica.

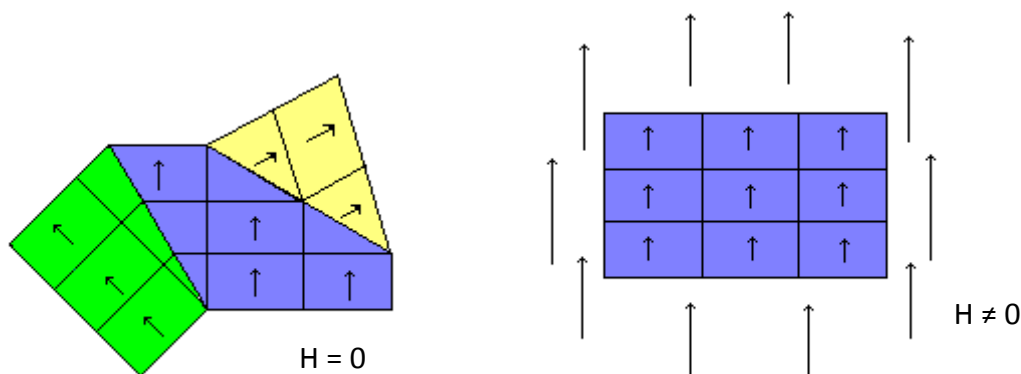
- $T^{\text{a Curie}} \geq M_f$  (*Equació 2*)

Si s'aplica un camp magnètic en un metall convencional, el moment magnètic de cada unitat cristal·logràfica tendirà a orientar-se segons la direcció del camp aplicat. En el cas dels materials amb memòria de forma ferromagnètica, és totalment diferent. En front un

camp magnètic canvia la variant martensítica i no canvia el moment magnètic, ja que té un cost energètic més baix. Aquest comportament és el que es coneix com a memòria de forma magnètica. Si s'aconsegueix una aliatge amb una variant martensítica, tindrà un sol moment magnètic i es podran aconseguir deformacions de fins a un 10%.

Aquestes materials es caracteritzen per tenir una magnetització espontània. Per tant existeix una direcció preferent d'imantació que és la direcció de magnetització prioritària de l'estructura cristal·lina en absència d'un camp magnètic. Aquesta direcció de magnetització prioritària està directament relacionada amb les direccions de maclat. Quan hi ha l'estructura cristal·lina en fase martensita, cada variant produïda per les diferents direccions de cisalla correspon a una orientació diferent d'imantació. Normalment l'eix d'imantació espontània es correspon amb l'eix de secció més curta.

En aplicar un camp magnètic, les variants amb moments magnètics en diferents orientacions, s'experimenta un parell de forces que tendeix a alinear els moments magnètics amb el camp extern. En conseqüència es produeix una deformació macroscòpica del material induïda pel camp magnètic. A la *Figura 9* es representa procés d'orientació de les variants de martensita per acció d'un camp magnètic d'intensitat  $H$ .



*Figura 9. Esquematització del procés d'orientació de les variants de martensita per acció d'un camp magnètic d'intensitat  $H$ . Els diferents colors simbolitzen les martensites amb eixos de magnetització espontània diferents.*

Per aconseguir la reorientació de les variants enfront un camp extern necessitem que l'energia necessària per la rotació del moment magnètic, MAE (magnetocrystalline anisotropy energy), sigui més gran o igual a l'energia necessària per moure les macles,  $\Delta E_{req}$  (Equació 3). En cas contrari no hi hauria reorientació [Masdeu, 2009].

- $MAE \geq \Delta E_{req}$  (Equació 3)

L'energia d'anisotropia magnetocristal·lina ha de ser major o igual a l'energia requerida pel desplaçament.

$\Delta E_{req}$  correspon a l'àrea de sota la corba del gràfic  $\sigma$ - $\epsilon$

- $MAE(\theta) = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots$  (Equació 4)

$K_1$  i  $K_2$  són les constants d'anisotropia magnetocristal·lina de segon i quart ordre.

$\theta$  és l'angle que formen l'eix d'imantació espontània i el moment magnètic.

Es pot deduir que l'energia MAE serà màxima quan l'eix d'imantació espontània i el moment magnètic siguin perpendiculars ( $\theta = \pi / 2$ ).

També es pot expressar la mateixa condició a través dels esforços. L'esforç de cisalla generat per la rotació del moment magnètic,  $\tau_{mag}$ , ha de ser més gran o igual a l'esforç de cisalla necessari per reorientar les variants,  $\tau_{req}$  (Equació 5).

- $\tau_{mag} \geq \tau_{req}$  (Equació 5)

- $\tau_{req} = \frac{K_u}{S}$  (Equació 6)

$K_u$  és la constant d'anisotropia magnetocristal·lina, es pot aproximar per  $K_u = K_1 + K_2$

$S$  és la deformació de la cisalla.

- $S = \frac{1 - \left(\frac{c}{a}\right)^2}{\left(\frac{c}{a}\right)}$  (Equació 7)

Es considera una estructura martensítica tetragonal de base  $a \cdot b$  i  $a \approx b$  amb alçada  $c$ .

- $\tau_{req} = \sigma \cdot \cos\lambda \cdot \cos\varphi$  *(Equació 8)*

$\lambda$  és l'angle entre la direcció de lliscament de la cisalla i l'esforç aplicat.

$\varphi$  és l'angle entre el pla de lliscament i la direcció de l'esforç aplicat.

Per tant, per poder reorientar les variants es necessita que l'aliatge tingui una elevada constant d'anisotropia magnetocristal·lina i un valor d'esforç crític de reorientació baix o que l'energia d'anisotropia magnetocristal·lina sigui major o igual que l'energia necessària per reorientar les variants.

## 2.4 Aliatges Heusler

El terme Heusler bé donat pel nom del químic enginyer de mines, l'alemany Friedric Heusler (1866-1947), que va ser el primer en observar i estudiar aquest tipus d'aliatges al voltant del 1900. Va descobrir que alguns aliatges que no eren pròpiament ferromagnètics, es comportaven com a tals. Exactament va estudiar l'aliatge  $\text{Cu}_2\text{MnSn}$  i va classificar els aliatges tipus Heusler com a compostos intermetàl·lics ternaris de composició estequiomètrica ideal  $\text{X}_2\text{YZ}$  i de natura ferromagnètica. Val a dir que en l'època que Heusler va fer els seus descobriments, es desconeixia que els àtoms de Mn són magnètics. Avui dia es té constància que l'element metàl·lic Mn presenta comportaments magnètics complexos com a conseqüència de la varietat d'estructures cristal·lines que exhibeix.

Més tard es va descobrir que hi ha uns aliatges Heusler que presenten una altra propietat afegida, la memòria de forma. Són les HFSMA (Heusler Ferromagnetic Shape Memory Alloys). Habitualment aquest són compostos de níquel, magnesi i/o gal·li. Mitjançant un camp magnètic i una composició de l'aliatge específica es podem aconseguir deformacions de fins un 10%.

Actualment, es consideren aliatges Heusler els compostos intermetàl·lics que tenen una composició estequiomètrica  $\text{X}_2\text{YZ}$  i que presenten una estructura cristal·lina ordenada de tipus  $L2_1$ . L'estructura  $L2_1$  és una estructura cúbica centrada al cos que es pot interpretar com el resultat de la superposició de quatre xarxes fcc interpenetrades. Generalment, els aliatges Heusler no cristal·litzen directament en aquesta estructura ordenada, sinó que en solidificar-se ho fan formant una xarxa bcc desordenada, anomenada fase  $A2$ , i a partir d'aquesta assoleixen l'estructura  $L2_1$  després de passar per dues transicions d'ordre-desordre successives. Entre aquestes dues transicions, els aliatges posseeixen una altra estructura semi desordenada, anomenada  $B2$ .

Els aliatges Heusler es classifiquen en quatre grups diferents per les seves estructures cristal·lines. El primer grup (*Figura 10*) és una estructura semiHeusler amb configuració XYZ i cristal·litza amb l'estructura  $C1_b$ .

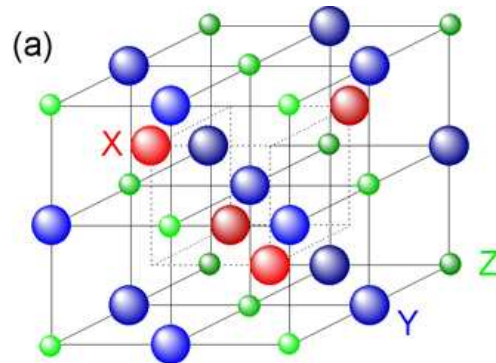


Figura 10. XYZ Estructura semiHeusler  $C1_b$

Un altra grup (Figura 11) és una estructura “Heusler completa” amb configuració  $X_2YZ$  i cristal·litza en una estructura C1b. És el cas ideal.

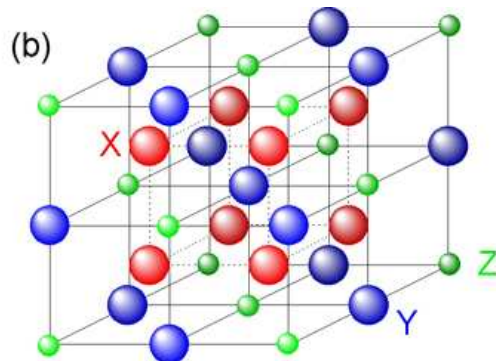


Figura 11.  $X_2YZ$  Estructura Heusler completa  $L2_1$

Les configuracions  $X_2YZ$  tenen unes estructures cristal·lines molt fràgils. En alguns casos hi han trastorns de les posicions X, Y, Z ideals.

Un altre grup (Figura 12) és una variació del cas ideal. Es una estructura desordenada parcialment. Presenta un trastorn de posicions Y, X respecte l'estructura  $L2_1$ , i cristal·litza de una estructura B2.

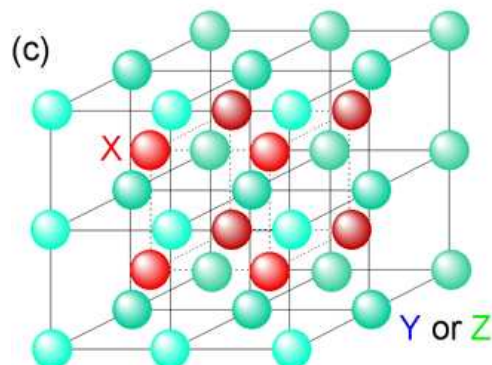


Figura 12. Estructura Heusler B2

Un altre grup (Figura 13) que també és una variació del cas ideal. Es una estructura totalment desordenada. Presenta un trastorn de les posicions Y, X i Z respecte l'estructura L2<sub>1</sub>, i cristal·litza en una estructura A2.

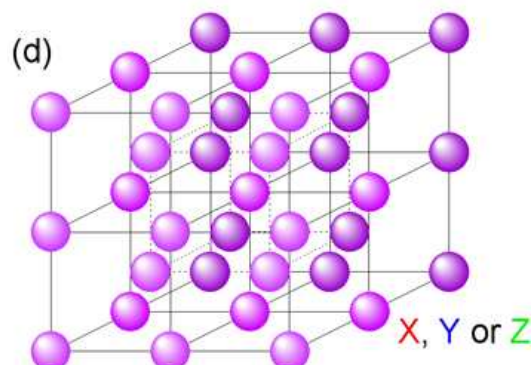


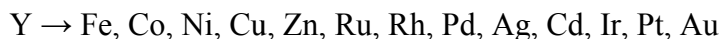
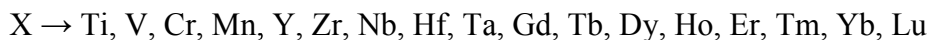
Figura 13. Estructura Heusler A2

En general, els elements X, Y i Z poden ser qualsevol dels elements metàl·lics, però no tots els compostos intermetàl·lics X<sub>2</sub>YZ formen una fase L2<sub>1</sub> estable. No es coneix la manera de preveure, a priori, en quines condicions tres espècies atòmiques X, Y i Z formaran un aliatge d'Heusler estable.

En referència als elements que formen habitualment els aliatges Heusler (estables o inestables), X i Y són àtoms de metalls de transició, i Z acostuma a ser un semimetall, tot i que també poden ser àtoms de metalls no magnètics.



Les combinacions més habituals que formen els aliatges Heusler són:



A la *Taula 1* es marca amb diferents colors els elements que formen les combinacions més habituals dels aliatges Heusler.

1 <b>H</b> Hydrogen 1.00794																	2 <b>He</b> Helium 4.003																												
3 <b>Li</b> Lithium 6.941	4 <b>Be</b> Beryllium 9.012182											5 <b>B</b> Boron 10.811	6 <b>C</b> Carbon 12.0107	7 <b>N</b> Nitrogen 14.00674	8 <b>O</b> Oxygen 15.9994	9 <b>F</b> Fluorine 18.9984032	10 <b>Ne</b> Neon 20.1797																												
11 <b>Na</b> Sodium 22.989770	12 <b>Mg</b> Magnesium 24.3050											13 <b>Al</b> Aluminum 26.981538	14 <b>Si</b> Silicon 28.0855	15 <b>P</b> Phosphorus 30.973761	16 <b>S</b> Sulfur 32.066	17 <b>Cl</b> Chlorine 35.4527	18 <b>Ar</b> Argon 39.948																												
19 <b>K</b> Potassium 39.0983	20 <b>Ca</b> Calcium 40.078	21 <b>Sc</b> Scandium 44.955910	22 <b>Ti</b> Titanium 47.867	23 <b>V</b> Vanadium 50.9415	24 <b>Cr</b> Chromium 51.9961	25 <b>Mn</b> Manganese 54.938049	26 <b>Fe</b> Iron 55.845	27 <b>Co</b> Cobalt 58.933200	28 <b>Ni</b> Nickel 58.6934	29 <b>Cu</b> Copper 63.546	30 <b>Zn</b> Zinc 65.39	31 <b>Ga</b> Gallium 69.723	32 <b>Ge</b> Germanium 72.61	33 <b>As</b> Arsenic 74.92160	34 <b>Se</b> Selenium 78.96	35 <b>Br</b> Bromine 79.904	36 <b>Kr</b> Krypton 83.80																												
37 <b>Rb</b> Rubidium 85.4678	38 <b>Sr</b> Strontium 87.62	39 <b>Y</b> Yttrium 88.90585	40 <b>Zr</b> Zirconium 91.224	41 <b>Nb</b> Niobium 92.90638	42 <b>Mo</b> Molybdenum 95.94	43 <b>Tc</b> Technetium (98)	44 <b>Ru</b> Ruthenium 101.07	45 <b>Rh</b> Rhodium 102.90550	46 <b>Pd</b> Palladium 106.42	47 <b>Ag</b> Silver 107.8682	48 <b>Cd</b> Cadmium 112.411	49 <b>In</b> Indium 114.818	50 <b>Sn</b> Tin 118.710	51 <b>Sb</b> Antimony 121.760	52 <b>Te</b> Tellurium 127.60	53 <b>I</b> Iodine 126.90447	54 <b>Xe</b> Xenon 131.29																												
55 <b>Cs</b> Cesium 132.90545	56 <b>Ba</b> Barium 137.327	57 <b>La</b> Lanthanum 138.9055	72 <b>Hf</b> Hafnium 178.49	73 <b>Ta</b> Tantalum 180.9479	74 <b>W</b> Tungsten 183.84	75 <b>Re</b> Rhenium 186.207	76 <b>Os</b> Osmium 190.23	77 <b>Ir</b> Iridium 192.217	78 <b>Pt</b> Platinum 195.078	79 <b>Au</b> Gold 196.96655	80 <b>Hg</b> Mercury 200.59	81 <b>Tl</b> Thallium 204.3833	82 <b>Pb</b> Lead 207.2	83 <b>Bi</b> Bismuth 208.98038	84 <b>Po</b> Polonium (209)	85 <b>At</b> Astatine (210)	86 <b>Rn</b> Radon (222)																												
87 <b>Fr</b> Francium (223)	88 <b>Ra</b> Radium (226)	89 <b>Ac</b> Actinium (227)	104 <b>Rf</b> Rutherfordium (261)	105 <b>Db</b> Dubnium (262)	106 <b>Sg</b> Seaborgium (263)	107 <b>Bh</b> Bohrium (262)	108 <b>Hs</b> Hassium (265)	109 <b>Mt</b> Meitnerium (266)	110 (269)	111 (272)	112 (277)	113	114																																
<table border="1"> <tbody> <tr> <td>58 <b>Ce</b> Cerium 140.116</td> <td>59 <b>Pr</b> Praseodymium 140.90765</td> <td>60 <b>Nd</b> Neodymium 144.24</td> <td>61 <b>Pm</b> Promethium (145)</td> <td>62 <b>Sm</b> Samarium 150.36</td> <td>63 <b>Eu</b> Europium 151.964</td> <td>64 <b>Gd</b> Gadolinium 157.25</td> <td>65 <b>Tb</b> Terbium 158.92534</td> <td>66 <b>Dy</b> Dysprosium 162.50</td> <td>67 <b>Ho</b> Holmium 164.93032</td> <td>68 <b>Er</b> Erbium 167.26</td> <td>69 <b>Tm</b> Thulium 168.93421</td> <td>70 <b>Yb</b> Ytterbium 173.04</td> <td>71 <b>Lu</b> Lutetium 174.967</td> </tr> <tr> <td>90 <b>Th</b> Thorium 232.0381</td> <td>91 <b>Pa</b> Protactinium 231.03588</td> <td>92 <b>U</b> Uranium 238.0289</td> <td>93 <b>Np</b> Neptunium (237)</td> <td>94 <b>Pu</b> Plutonium (244)</td> <td>95 <b>Am</b> Americium (243)</td> <td>96 <b>Cm</b> Curium (247)</td> <td>97 <b>Bk</b> Berkelium (247)</td> <td>98 <b>Cf</b> Californium (251)</td> <td>99 <b>Es</b> Einsteinium (252)</td> <td>100 <b>Fm</b> Fermium (257)</td> <td>101 <b>Md</b> Mendelevium (258)</td> <td>102 <b>No</b> Nobelium (259)</td> <td>103 <b>Lr</b> Lawrencium (262)</td> </tr> </tbody> </table>																		58 <b>Ce</b> Cerium 140.116	59 <b>Pr</b> Praseodymium 140.90765	60 <b>Nd</b> Neodymium 144.24	61 <b>Pm</b> Promethium (145)	62 <b>Sm</b> Samarium 150.36	63 <b>Eu</b> Europium 151.964	64 <b>Gd</b> Gadolinium 157.25	65 <b>Tb</b> Terbium 158.92534	66 <b>Dy</b> Dysprosium 162.50	67 <b>Ho</b> Holmium 164.93032	68 <b>Er</b> Erbium 167.26	69 <b>Tm</b> Thulium 168.93421	70 <b>Yb</b> Ytterbium 173.04	71 <b>Lu</b> Lutetium 174.967	90 <b>Th</b> Thorium 232.0381	91 <b>Pa</b> Protactinium 231.03588	92 <b>U</b> Uranium 238.0289	93 <b>Np</b> Neptunium (237)	94 <b>Pu</b> Plutonium (244)	95 <b>Am</b> Americium (243)	96 <b>Cm</b> Curium (247)	97 <b>Bk</b> Berkelium (247)	98 <b>Cf</b> Californium (251)	99 <b>Es</b> Einsteinium (252)	100 <b>Fm</b> Fermium (257)	101 <b>Md</b> Mendelevium (258)	102 <b>No</b> Nobelium (259)	103 <b>Lr</b> Lawrencium (262)
58 <b>Ce</b> Cerium 140.116	59 <b>Pr</b> Praseodymium 140.90765	60 <b>Nd</b> Neodymium 144.24	61 <b>Pm</b> Promethium (145)	62 <b>Sm</b> Samarium 150.36	63 <b>Eu</b> Europium 151.964	64 <b>Gd</b> Gadolinium 157.25	65 <b>Tb</b> Terbium 158.92534	66 <b>Dy</b> Dysprosium 162.50	67 <b>Ho</b> Holmium 164.93032	68 <b>Er</b> Erbium 167.26	69 <b>Tm</b> Thulium 168.93421	70 <b>Yb</b> Ytterbium 173.04	71 <b>Lu</b> Lutetium 174.967																																
90 <b>Th</b> Thorium 232.0381	91 <b>Pa</b> Protactinium 231.03588	92 <b>U</b> Uranium 238.0289	93 <b>Np</b> Neptunium (237)	94 <b>Pu</b> Plutonium (244)	95 <b>Am</b> Americium (243)	96 <b>Cm</b> Curium (247)	97 <b>Bk</b> Berkelium (247)	98 <b>Cf</b> Californium (251)	99 <b>Es</b> Einsteinium (252)	100 <b>Fm</b> Fermium (257)	101 <b>Md</b> Mendelevium (258)	102 <b>No</b> Nobelium (259)	103 <b>Lr</b> Lawrencium (262)																																

*Taula 1. Taula periòdica amb els elements més habituals que formen els aliatges Heusler  $X_2YZ$ , on  $X$  són els elements de color blau,  $Y$  són els elements de color lila i  $Z$  són els elements de color verd.*

La causa fonamental que fa que els aliatges d'Heusler hagin estat tan estudiats són les seves propietats magnètiques. Val a dir, però, que no tots els compostos intermetàl·lics  $X_2YZ$  amb estructura  $L21$  són magnètics. La majoria d'aliatges d'Heusler en què els elements  $X$  i/o  $Y$  són metalls de transició de capa  $3d$  incompleta s'ordenen magnèticament.

Tradicionalment, els aliatges d'Heusler han estat estudiats gràcies a oferir un marc idoni per a l'estudi del magnetisme en sòlids. En el compostos de base MnNi els moments magnètics es troben majoritàriament concentrats als àtoms de Mn, els quals interaccionen de forma indirecta com a conseqüència de la separació entre els àtoms de Mn. En funció de la concentració de Mn la magnetització augmenta o disminueix, ja que els àtoms de Mn en excés respecte la composició estequiomètrica tenen tendència a ordenar-se antiferromagneticament com a conseqüència de la menor separació entre àtoms de Mn.

## 3. Obtenció de mostres

### 3.1. Aliatges a estudiar

En els darrers anys s'ha realitzat un gran esforç en la recerca de nous materials amb memòria de forma magnètica que presentin propietats mecàniques més favorables per a la indústria. Un dels ingredients claus per obtenir l'efecte de memòria de forma magnètic consisteix en l'existència d'una fase martensítica ferromagnètica. Gràcies a la riquesa dels diagrames de fase dels diferents membres de la família d'aliatges coneguda com aliatges de tipus Heusler basats en Mn-Ni, sovint s'observa la coexistència de transformacions estructurals i transformacions magnètiques en aquests compostos.

En aquest projecte pretén estudiar aliatges amb memòria de forma magnètica. Concretament s'estudiaran tres aliatges Heusler proposats pel departament de Física de la UdG amb composició  $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{45-x}\text{Sn}_x\text{Co}_5$  on  $x=5, 7,5$  i  $10$ .

Els aliatges estudiats són:

- $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Sn}_5\text{Co}_5$
- $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{37,5}\text{Sn}_{7,5}\text{Co}_5$
- $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{35}\text{Sn}_{10}\text{Co}_5$

### 3.1.1. Precursors

#### Manganès (Mn)

El manganès és un element químic de nombre atòmic 25 situat en el grup 7 de la taula periòdica dels elements i se simbolitza com Mn.

El manganès proporcionat pel laboratori es troba en forma de fines làmines granulars amb una puresa del 99,98% de la casa comercial Alfa Aesar®. Les característiques físiques i químiques d'aquest precursor es troben a detallades a l'annex *A4.1. Dades i propietats dels precursors*. La *Figura 14* és un fotografia del Mn proporcionat pel laboratori.

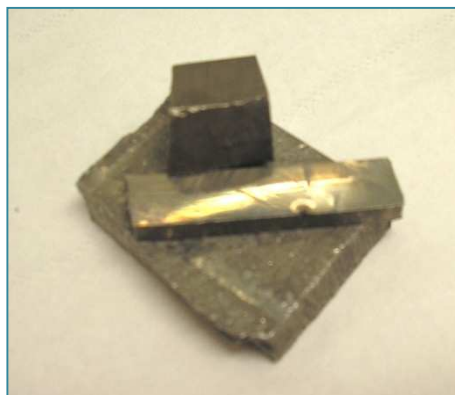


*Figura 14. Fotografia del manganès proporcionat pel laboratori.*

## Cobalt (Co)

El cobalt és un element químic de nombre atòmic 27 i símbol Co situat en el grup 9 de la taula periòdica dels elements.

El cobalt proporcionat pel laboratori es troba en forma de peces de base quadrada, d'una grandària considerable. Per tal d'obtenir petites traces de 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. Té una puresa del 99,99% de la casa comercial Alfa Aesar®. Les característiques físiques i químiques d'aquest precursor es troben a detallades a l'annex *A4.1. Dades i propietats dels precursors*. La *Figura 15* és un fotografia del Co proporcionat pel laboratori.



*Figura15. Fotografia del cobalt proporcionat pel laboratori*

## Estany (Sn)

L'estany és un element químic de nombre atòmic 50 situat en el grup 14 de la taula periòdica dels elements, el símbol és Sn.

L'estany proporcionat pel laboratori és en forma de petites gotes. La seva puresa és del 99,99% de la casa comercial Alfa Aesar®. Les característiques físiques i químiques d'aquest precursor es troben a detallades a l'annex *A4.1. Dades i propietats dels precursors*. La *Figura 16* és un fotografia del Sn proporcionat pel laboratori.



*Figura 16. L'estany proporcionat pel laboratori.*

## Níquel (Ni)

El níquel és un element químic de nombre atòmic 28 i el seu símbol és Ni, situat en el grup 10 de la taula periòdica dels elements.

El níquel proporcionat pel laboratori és en forma de barres fines. La seva puresa és del 99,98% de la casa comercial Alfa Aesar®. Les característiques físiques i químiques d'aquest precursor es troben a detallades a l'annex *A4.1. Dades i propietats dels precursors*. La *Figura 17* és un fotografia del Ni proporcionat pel laboratori.



*Figura 17. Fotografia del níquel proporcionat pel laboratori.*

### 3.1.2. Composició teòrica

En base a les treballs realitzats de materials amb memòria de forma magnètica per l'àrea de Física de la UdG, l'objectiu és seguir en la mateixa línia d'investigació d'aliatges Heusler.

Els aliatges Heusler, com s'ha vist anteriorment en el capítol 2.4, són aliatges intermetàl·lics ternaris de composició estequiomètrica ideal  $X_2YZ$  i de natura ferromagnètica. En aquest cas, es vol estudiar l'influència del Sn en tres aliatges de base Mn-Ni. S'ha estudiat anteriorment que mitjançant una substitució parcial de Ni per Co, s'aconsegueix augmentar tant la temperatura de Curie com l'energia d'anisotropia magnetocristal·lina. Es recorda que la MAE (magnetocrystalline anisotropy energy) és l'energia necessària per aconseguir la reorientació de les variants enfront un camp magnètic extern i que ha de ser més gran o igual a l'energia necessària per moure les macles, en cas contrari no hi haurà reorientació. Un exemple és l'aliatge ternari  $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$  que s'assoleix un valor constant d'anisotropia magnetocristal·lina de  $1.2 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$  a  $-173 \text{ }^\circ\text{C}$ , en canvi en l'aliatge quaternari  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  s'aconsegueix a  $27^\circ\text{C}$  [Masdeu, 2009]. En aquest exemple, amb l'addició de Co en substitució de Ni s'aconsegueix un valor de constant d'anisotropia magnetocristal·lina a temperatura ambient molt superior que en l'aliatge ternari i a conseqüència un augment de les deformacions induïdes per camp magnètic.

Per aquests motius, s'ha considerat oportú fixar una concentració del 5% de Co en els aliatges de base Mn-Ni, tot variant la concentració de Sn.

Els aliatges estudiats són:

- $Mn_{50}Ni_{40}Sn_5Co_5$
- $Mn_{50}Ni_{37,5}Sn_{7,5}Co_5$
- $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$



### 3.1.3. Càlculs previs

#### 3.1.3.1. Composició de l'aliatge

Els aliatges s'obtenen amb L'Arc Melting Generator MAM-1 de la casa comercial Edmund Bühler GMBH (descriu a l'*Annex A3.1 Arc Melting*) emprant la tècnica fusió amb arc. Tant la tècnica d'obtenció com el procediment es troben descrits a l'*annex A1.1 Tècnica d'obtenció del forn d'arc elèctric* i a l'*annex A2.1 Procediment d'obtenció del forn d'arc elèctric*. Els aliatges que s'obtenen són peces massives que s'anomenen massissos. Per tal de poder obtenir cada massís amb una composició determinada és necessari calcular i pesar la massa de cada precursor (*annex A4.2. Càlcul de les masses dels precursors*).

Per exigències dels aparells s'opta per crear dos massissos de 2g per cada un dels aliatges proposats. Els massissos que s'obtenen amb l'Arc Melting són:

- $Mn_{50}Ni_{40}Sn_5Co_5$
- $Mn_{50}Ni_{37,5}Sn_{7,5}Co_5$
- $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$

Un cop obtingut el massís de cada aliatge aquest es transforma en cintes emprant la tècnica de solidificació ràpida per roda freda. L'equip emprat és el Melt Spinner SC de la casa comercial Edmund Bühler GMBH (descriu a l'*Annex A3.2 Melt Spinner*) emprant la tècnica de fusió per inducció i solidificació ràpida per roda freda. Tant la tècnica d'obtenció com el procediment es troben descrits a l'*annex A1.2 Tècnica d'obtenció del forn d'inducció i solidificació ràpida per roda freda* i a l'*annex A2.2 Procediment d'obtenció del forn d'inducció i solidificació ràpida per roda freda*. Aquest equip es troba en els laboratoris de la Facultat del Baix Llobregat de la UPC.

A la *Taula 2* es fa un recull de les mesures aconseguides experimentalment dels precursors metàl·lics que formen els aliatges.

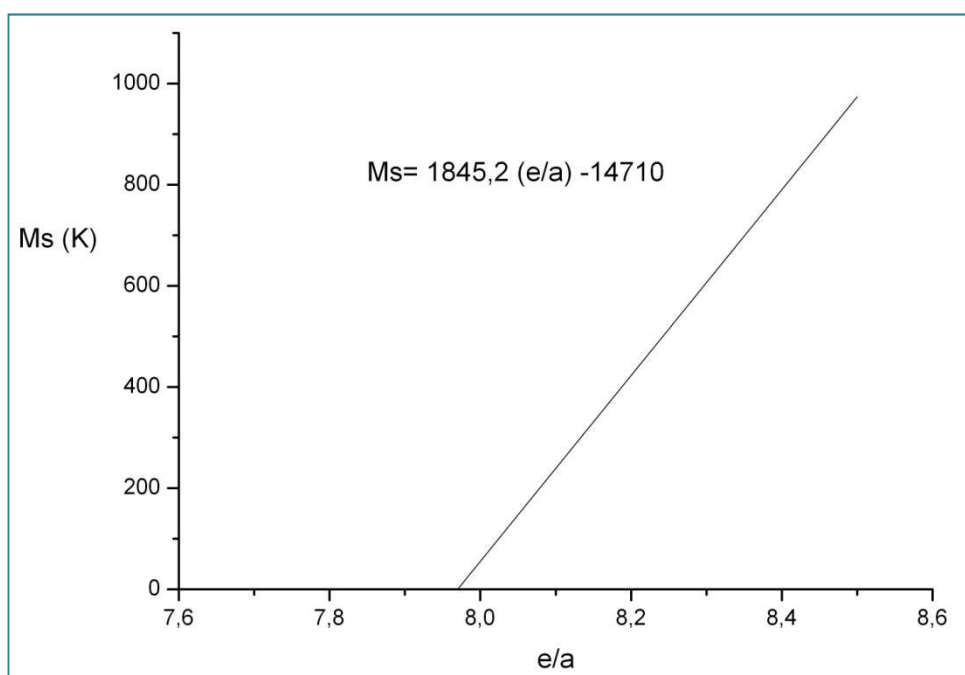
		Massa teòrica	Massa aconseguida experimental
Aliatge 1 $Mn_{50}Ni_{40}Sn_5Co_5$	<b>Cobalt</b>	0,09850g	0,0987g
			0,0984g
	<b>Estany</b>	0,19842g	0,1996g
			0,1988g
	<b>Manganès</b>	0,91826g	0,9125g
			0,9121g
	<b>Níquel</b>	0,78482g	0,7876g
			0,7905g
Aliatge 2 $Mn_{50}Ni_{37,5}Sn_{7,5}Co_5$	<b>Cobalt</b>	0,09609g	0,0960g
			0,0958g
	<b>Estany</b>	0,29034g	0,2896g
			0,2909g
	<b>Manganès</b>	0,89579g	0,8919g
			0,8974g
	<b>Níquel</b>	0,71777g	0,7187g
			0,7243g
Aliatge 3 $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$	<b>Cobalt</b>	0,09380g	0,0936g
			0,0936g
	<b>Estany</b>	0,37788g	0,3762g
			0,3775g
	<b>Manganès</b>	0,87440g	0,8786g
			0,8799g
	<b>Níquel</b>	0,65392g	0,6589g
			0,6541g

*Taula 2. Masses dels precursors que formen els aliatges.*

### 3.1.3.2. Relació e/a

La relació “e/a” és un paràmetre que mesura la concentració d'electrons de valència conductors per àtom, electrons que queden a les últimes dues capes d'electrons de l'àtom. Les temperatures de transició disminueixen a mesurar que la concentració d'electrons de valència per àtom disminueix. Així doncs, és una relació directa que serveix com a referència per tenir un orientació de les temperatures de transformació que s'obtenen de les diferents composicions.

A partir de la bibliografia s'ha obtingut un gràfic (*Figura 18*) que relaciona el paràmetre “e/a” amb la temperatura de transformació martensítica de les composicions Mn-Ni-Sn.



*Figura 18. Relació del paràmetre “e/a” amb la temperatura Ms de les composicions Mn-Ni-Sn [Mañosa, 2007].*

Per tant com a primera orientació es pot aproximar el gràfic anterior amb la composició estudiada i es estipular que el paràmetre “e/a” hauria d'esser pròxim a 8 perquè un aliatge Mn-Ni-Sn-Co tingui la seva temperatura de transformació pròxima a la temperatura ambient.

Quan es reemplaça Ni per Co la concentració electrònica disminueix i, per tant, s'espera una lleugera caiguda dels valors de les temperatures de transformació martensítica. La substitució de Ni per Co disminueix les temperatures de transició estructurals mentre que augmenta les temperatures de transició magnètiques. Per tant, augmenta la temperatura de Curie de les mostres per separar les transicions magnètiques i estructurals, aconseguint d'aquesta manera un major valor del canvi d'imantació a través de la transició estructural.

El valor de la concentració electrònica es calcula considerant els electrons de valència de la zona de conducció, els electrons de les dues capes més externes de cadascun dels àtoms constituents:

- 10 per el Ni ( $3d^84s^2$ )
- 7 per el Mn ( $3d^54s^2$ )
- 4 per a l'Sn ( $4d^{10}5s^25p^2$ )
- 9 per a el Co ( $3d^74s^2$ )

La *Taula 3* és un recull dels resultats obtinguts del càlcul teòric de la relació “e/a”. El càlcul d'aquesta relació es troba a l'annex *A4.3 Càlcul de la relació “e/a” teòrica*.

	Relació e/a
Aliatge 1: <b>Mn<sub>50</sub>Ni<sub>40</sub>Sn<sub>5</sub>Co<sub>5</sub></b>	8,15
Aliatge 2 : <b>Mn<sub>50</sub>Ni<sub>37,5</sub>Sn<sub>7,5</sub>Co<sub>5</sub></b>	8
Aliatge 3 : <b>Mn<sub>50</sub>Ni<sub>35</sub>Sn<sub>10</sub>Co<sub>5</sub></b>	7,85

*Taula 3. Resultats del paràmetre e/a.*

## 3.2 Obtenció dels massissos

Es procedeix a l'obtenció de sis massissos tipus Heusler amb el forn de fusió per arc elèctric, dos per cada composició. S'utilitza l'Arc Melting del laboratori de recerca de material de la UdG. Més informació sobre la tècnica i el procediment d'obtenció a l'annex *A1.1. Tècnica d'obtenció del forn d'arc elèctric* i *A2.1. Procediment d'obtenció del forn d'arc elèctric*.

Per especificacions tècniques de la maquinària, s'obtenen aproximadament 2 grams cada una de les mostres fabricades. A la *Figura 19* es pot veure dues fotografies d'un dels aliatges abans i després de la fusió per arc elèctric.



*Figura 19. Abans i després del massís que s'ha obtingut amb l'Arc Melting*

En el procés de fusió dels aliatges amb Arc Melting es produeixen pèrdues de massa dels diferents precursors per processos de volatilització i cendres restants de la fusió. A la *Taula 4* es representa el percentatge de massa perdut calculat a partir de la diferència pesos màssics abans i després de la fusió per arc elèctric.

Composicions	Mostres	Pes màssic dels precursors	Pes màssic de l'aliatge	Percentatge perdut
$Mn_{50}Ni_{40}Sn_5Co_5$	1	1,9984g	1,9835g	0,746%
	2	1,9998g	1,9813g	0,925%
$Mn_{50}Ni_{37,5}Sn_{7,5}Co_5$	3	1,9962g	1,9865g	0,486%
	4	2,0084g	1,9919g	0,822%
$Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$	5	2,0073g	1,9879g	0,966%
	6	2,0051g	1,9962g	0,444%

*Taula 4. Percentatge de material perdut per la fusió amb arc voltaic.*

### 3.3 Obtenció de les cintes

Es procedeix a l'elaboració de cintes mitjançant el forn d'inducció amb solidificació ràpida per roda freda de la Facultat del Baix Llobregat de la UPC. Més informació sobre la tècnica i el procediment d'obtenció a l'annex *A1.2. Tècnica d'obtenció del forn d'inducció amb solidificació ràpida per roda freda* i *A2.2. Procediment d'obtenció del forn d'inducció amb solidificació ràpida per roda freda*.

Els resultats d'aquest procés de producció són sensibles a la variació de diferents paràmetres:

- La velocitat de la roda influeix en el gruix i la qualitat de les cintes.
- La geometria de la cambra de recollida. Si la cambra de recollida no és prou llarga, la cinta no tindria el temps suficient de refredar i podria quedar arrugada al impactar contra les parets recollida.
- La pressió d'injecció influeix en l'amplada i el gruix de la cinta.
- La distància entre el gresol i el torn influeix en la uniformitat de les cintes, si la distància és massa gran poden aparèixer bombolles.

Segons les especificacions tècniques del Melt Spinner, la quantitat mínima recomanable per fer les cintes, és aproximadament 5g de material, per tant, s'han utilitzat els dos volums massics de cada composició que s'havien obtingut amb l'Arc Melting. Finalment s'han obtingut un 4g de cintes per composició. A la *Figura 20* es pot veure una fonografia de la cambra de recollida del Melt Spinner amb les cintes obtingudes en el procés.



*Figura 20. La cambra de recollida amb les cintes produïdes.*

## 4. Obtenció de resultats

### 4.1 Microscopi electrònic de rastreig

Es procedeix a l'obtenció de resultats amb el microscopi electrònic de rastreig DSM 960A de la casa comercial Zeiss. Primer es fa un anàlisi químic semiquantitatiu amb el detector EDX, posteriorment es fa un recobriment d'Au a través d'una polvorització catòdica i finalment es fa l'anàlisi morfològic.

Més informació sobre les tècniques i els procediments d'anàlisi a l'annex *A1.4. Tècnica d'anàlisi de la microscòpia electrònica de rastreig (SEM i EDX)* i *A2.4. Procediment d'anàlisi de la microscòpia electrònica de rastreig (SEM i EDX)*.

#### 4.1.1 Resultats microanàlisi químic (EDX)

Per comprovar la homogeneïtat de les composicions, s'ha fet un microanàlisi químic semiquantitatiu de dos punts diferents de cada cara per composició. Cal remarcar que és un mètode semiquantitatiu per tant, la informació que se'n deriva serveix per tenir una idea de la composició aproximada de la mostra però, en cap cas fa referència a la composició real exacte.

De la *Taula 5* a la *Taula 16* s'ha calculat la composició atòmica per cada punt analitzat a partir del microanàlisi, s'ha corregit els valors per descartar les impureses detectades i s'ha calculat la desviació estàndard per cada component. Les diferents columnes de les taules corresponen la composició real, la composició corregida per descartar les impureses detectades, la composició teòrica esperada, la desviació estàndard i la desviació en percentatge respecte el valor esperat. La informació de partida s'ha extret a partir del document extret del SEM que es troba a l'annex *A4.4. Document SEM/EDX*



**Punt 1.1 Mn<sub>50</sub>Ni<sub>37,5</sub>Sn<sub>7,5</sub>Co<sub>5</sub> (superfície lliure)**

	Composició atòmica real (%)	Composició atòmica real corregida (%)	Composició atòmica esperada (%)	Desviació estàndard	Desviació respecte l'esperat (%)
Sn	6,06	7,05	7,5	0,32	6,00
Mn	42,7	49,67	50	0,23	0,65
Co	4,59	5,34	5	0,24	6,79
Ni	32,61	37,94	37,5	0,31	1,16
C	14,05	0	0		
	100%	100%	100%		

*Taula 5. Composició real del punt 1 de l'aliatge Mn<sub>50</sub>Ni<sub>37,5</sub>Sn<sub>7,5</sub>Co<sub>5</sub> obtinguda a partir d'un microanàlisi químic.*

**Punt 1.2 Mn<sub>50</sub>Ni<sub>37,5</sub>Sn<sub>7,5</sub>Co<sub>5</sub> (superfície lliure)**

	Composició atòmica real (%)	Composició atòmica real corregida (%)	Composició atòmica esperada (%)	Desviació estàndard	Desviació respecte l'esperat (%)
Sn	5,74	7,09	7,5	0,29	5,50
Mn	39,75	49,08	50	0,65	1,84
Co	4,27	5,27	5	0,19	5,45
Ni	31,23	38,56	37,5	0,75	2,83
C	14,26	0	0		
N	4,75	0	0		
	100%	100%	100%		

*Taula 6. Composició real del punt 2 de l'aliatge Mn<sub>50</sub>Ni<sub>37,5</sub>Sn<sub>7,5</sub>Co<sub>5</sub> obtinguda a partir d'un microanàlisi químic.*

**Punt 1.3 Mn<sub>50</sub>Ni<sub>37,5</sub>Sn<sub>7,5</sub>Co<sub>5</sub> (superfície de contacte)**

	Composició atòmica real (%)	Composició atòmica real corregida (%)	Composició atòmica esperada (%)	Desviació estàndard	Desviació respecte l'esperat (%)
Sn	6,09	7,02	7,5	0,34	6,46
Mn	42,35	48,78	50	0,86	2,43
Co	4,6	5,30	5	0,21	5,98
Ni	33,77	38,90	37,5	0,99	3,74
C	13,19	0	0		
	100%	100%	100%		

*Taula 7. Composició real del punt 3 de l'aliatge Mn<sub>50</sub>Ni<sub>37,5</sub>Sn<sub>7,5</sub>Co<sub>5</sub> obtinguda a partir d'un microanàlisi químic.*

**Punt 1.4 Mn<sub>50</sub>Ni<sub>37,5</sub>Sn<sub>7,5</sub>Co<sub>5</sub> (superfície de contacte)**

	Composició atòmica real (%)	Composició atòmica real corregida (%)	Composició atòmica esperada (%)	Desviació estàndard	Desviació respecte l'esperat (%)
Sn	6,12	7,08	7,5	0,30	5,61
Mn	42,66	49,35	50	0,46	1,31
Co	4,46	5,16	5	0,11	3,18
Ni	33,21	38,42	37,5	0,65	2,44
C	13,56	0	0		
	100%	100%	100%		

*Taula 8. Composició real del punt 4 de l'aliatge Mn<sub>50</sub>Ni<sub>37,5</sub>Sn<sub>7,5</sub>Co<sub>5</sub> obtinguda a partir d'un microanàlisi químic.*

### Punt 2.1 $Mn_{50}Ni_{40}Sn_5Co_5$ (superfície lliure)

	Composició atòmica real (%)	Composició atòmica real corregida (%)	Composició atòmica esperada (%)	Desviació estàndard	Desviació respecte l'esperat (%)
Sn	3,91	4,56	5	0,31	8,82
Mn	42,34	49,37	50	0,45	1,26
Co	4,74	5,53	5	0,37	10,54
Ni	34,77	40,54	40	0,38	1,36
C	14,23	0	0		
	100%	100%	100%		

Taula 9. Composició real del punt 1 de l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_5Co_5$  obtinguda a partir d'un microanàlisi químic.

### Punt 2.2 $Mn_{50}Ni_{40}Sn_5Co_5$ (superfície lliure)

	Composició atòmica real (%)	Composició atòmica real corregida (%)	Composició atòmica esperada (%)	Desviació estàndard	Desviació respecte l'esperat (%)
Sn	3,93	4,63	5	0,26	7,33
Mn	42,14	49,68	50	0,23	0,64
Co	4,31	5,08	5	0,06	1,63
Ni	34,44	40,60	40	0,43	1,51
C	15,18	0	0		
	100%	100%	100%		

Taula 10. Composició real del punt 2 de l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_5Co_5$  obtinguda a partir d'un microanàlisi químic.

**Punt 2.3 Mn<sub>50</sub>Ni<sub>40</sub>Sn<sub>5</sub>Co<sub>5</sub> (superfície de contacte)**

	Composició atòmica real (%)	Composició atòmica real corregida (%)	Composició atòmica esperada (%)	Desviació estàndard	Desviació respecte l'esperat (%)
Sn	4,05	4,67	5	0,23	6,59
Mn	42,7	49,24	50	0,53	1,51
Co	4,31	4,97	5	0,02	0,59
Ni	35,65	41,11	40	0,79	2,79
C	13,09	0	0	0	0
	100%	100%	100%		

*Taula 11. Composició real del punt 3 de l'aliatge Mn<sub>50</sub>Ni<sub>40</sub>Sn<sub>5</sub>Co<sub>5</sub> obtinguda a partir d'un microanàlisi químic.*

**Punt 2.4 Mn<sub>50</sub>Ni<sub>40</sub>Sn<sub>5</sub>Co<sub>5</sub> (superfície de contacte)**

	Composició atòmica real (%)	Composició atòmica real corregida (%)	Composició atòmica esperada (%)	Desviació estàndard	Desviació respecte l'esperat (%)
Sn	3,93	4,60	5	0,28	7,96
Mn	41,97	49,15	50	0,60	1,71
Co	4,61	5,40	5	0,28	7,96
Ni	34,89	40,85	40	0,60	2,14
C	14,6	0	0		
	100%	100%	100%		

*Taula 12. Composició real del punt 4 de l'aliatge Mn<sub>50</sub>Ni<sub>40</sub>Sn<sub>5</sub>Co<sub>5</sub> obtinguda a partir d'un microanàlisi químic.*

**Punt 3.1 Mn<sub>50</sub>Ni<sub>35</sub>Sn<sub>10</sub>Co<sub>5</sub> (superfície lliure)**

	Composició atòmica real (%)	Composició atòmica real corregida (%)	Composició atòmica esperada (%)	Desviació estàndard	Desviació respecte l'esperat (%)
Sn	8,17	9,52	10	0,34	4,80
Mn	41,88	48,80	50	0,85	2,40
Co	4,59	5,35	5	0,25	6,97
Ni	31,18	36,33	35	0,94	3,81
C	14,18	0	0		
	100%	100%	100%		

*Taula 13. Composició real del punt 1 de l'aliatge Mn<sub>50</sub>Ni<sub>35</sub>Sn<sub>10</sub>Co<sub>5</sub> obtinguda a partir d'un microanàlisi químic.*

**Punt 3.2 Mn<sub>50</sub>Ni<sub>35</sub>Sn<sub>10</sub>Co<sub>5</sub> (superfície lliure)**

	Composició atòmica real (%)	Composició atòmica real corregida (%)	Composició atòmica esperada (%)	Desviació estàndard	Desviació respecte l'esperat (%)
Sn	7,97	9,40	10	0,42	5,96
Mn	41,75	49,26	50	0,52	1,47
Co	4,71	5,56	5	0,39	11,15
Ni	30,32	35,78	35	0,55	2,22
C	15,25	0	0		
	100%	100%	100%		

*Taula 14. Composició real del punt 2 de l'aliatge Mn<sub>50</sub>Ni<sub>35</sub>Sn<sub>10</sub>Co<sub>5</sub> obtinguda a partir d'un microanàlisi químic.*

**Punt 3.3 Mn<sub>50</sub>Ni<sub>35</sub>Sn<sub>10</sub>Co<sub>5</sub> (superfície de contacte)**

	Composició atòmica real (%)	Composició atòmica real corregida (%)	Composició atòmica esperada (%)	Desviació estàndard	Desviació respecte l'esperat (%)
Sn	8,07	9,12	10	0,62	8,77
Mn	43,36	49,02	50	0,70	1,97
Co	4,97	5,62	5	0,44	12,37
Ni	32,06	36,24	35	0,88	3,55
C	11,55	0	0		
	100%	100%	100%		

*Taula 15. Composició real del punt 3 de l'aliatge Mn<sub>50</sub>Ni<sub>35</sub>Sn<sub>10</sub>Co<sub>5</sub> obtinguda a partir d'un microanàlisi químic.*

**Punt 3.4 Mn<sub>50</sub>Ni<sub>35</sub>Sn<sub>10</sub>Co<sub>5</sub> (superfície de contacte)**

	Composició atòmica real (%)	Composició atòmica real corregida (%)	Composició atòmica esperada (%)	Desviació estàndard	Desviació respecte valor esperat (%)
Sn	7,8	9,31	10	0,49	6,90
Mn	41,19	49,16	50	0,59	1,67
Co	4,33	5,17	5	0,12	3,37
Ni	30,46	36,36	35	0,96	3,88
C	10,66	0	0		
N	5,56	0	0		
	100%	100%	100%		

*Taula 16. Composició real del punt 4 de l'aliatge Mn<sub>50</sub>Ni<sub>35</sub>Sn<sub>10</sub>Co<sub>5</sub> obtinguda a partir d'un microanàlisi químic.*

En la majoria de composicions s'ha detectat un percentatge d'impureses de carboni bastant elevat degut a l'adhesiu utilitzat per subjectar les cintes als porta-mostres.

Una vegada revisats tots els valors de les taules, podem comprovar que són uns aliatges generalment força homogenis i la composició atòmica final que s'ha aconseguit és quasi l'esperada, ja que en cap cas la desviació estàndard supera la unitat.

S'han calculat de forma representativa el valor real de composicions. A la *Taula 17* es fa un resum dels valors obtinguts a partir del càlcul de d'aquest valor representatiu que es troba a l'annex *A4.5. Composicions reals obtingudes a partir de l'EDX*.

Composició atòmica real	Composició teòrica
Mn <sub>49,36</sub> Ni <sub>40,78</sub> Sn <sub>4,62</sub> Co <sub>5,24</sub>	Mn <sub>50</sub> Ni <sub>40</sub> Sn <sub>5</sub> Co <sub>5</sub>
Mn <sub>49,22</sub> Ni <sub>38,45</sub> Sn <sub>7,06</sub> Co <sub>5,27</sub>	Mn <sub>50</sub> Ni <sub>37,5</sub> Sn <sub>7,5</sub> Co <sub>5</sub>
Mn <sub>49,06</sub> Ni <sub>36,18</sub> Sn <sub>9,34</sub> Co <sub>5,42</sub>	Mn <sub>50</sub> Ni <sub>35</sub> Sn <sub>10</sub> Co <sub>5</sub>

*Taula 17. Resum de les composicions reals obtingudes a partir de l'EDX.*

## 4.2. Resultats anàlisi morfològica (SEM)

Es procedeix a l'obtenció de micrografies amb el microscopi electrònic de rastreig DSM 960A de la casa comercial Zeiss. Són micrografies de diferents zones per observar la morfologia de la microestructura dels aliatges ( estructura, forma i mida dels grans, les fronteres de grans, els defectes i les irregularitats...).

Una característica de les cintes és la diferència entre superfícies. La **superfície de contacte** amb el torn del Melt Spinner és la més brillant a ull nu i és la cara de la cinta que conté la majoria de defectes, típics de la solidificació de la roda freda. La superfície inversa és la que s'anomena **superfície lliure**. A aquesta cara de la cinta és la que cristal·litza lliurament, ja que no té cap mena de contacte amb el tron. Aquí és on es poden apreciar els **grans equiaxials** típics de l'estructura cristal·lina per poder-los avaluar.

A partir de les seccions longitudinals també es pot observar una altra formació característica important que només s'aprecia en la fabricació de cintes pel mètode de solidificació per roda freda, és la formació de **grans columnars**.

A través de les micrografies es pot determinar si l'aliatge a temperatura ambient està en fase martensítica o austenítica i determinar la mida dels grans columnars. Per determinar aquests paràmetres s'han recopilat les micrografies més representatives de cada aliatge.

### **Mn<sub>50</sub>Ni<sub>40</sub>Sn<sub>5</sub>Co<sub>5</sub>**

Aquesta composició té una estructura, a temperatura ambient, típicament martensítica. S'han escollit les micrografies més representatives d'un total de 33 micrografies obtingudes.

A la *Figura 21* es pot veure com a la micrografia es formen unes geometries superficials semblants a uns poliedres, juntament amb la formació de plecs característics de les fases martensítiques.



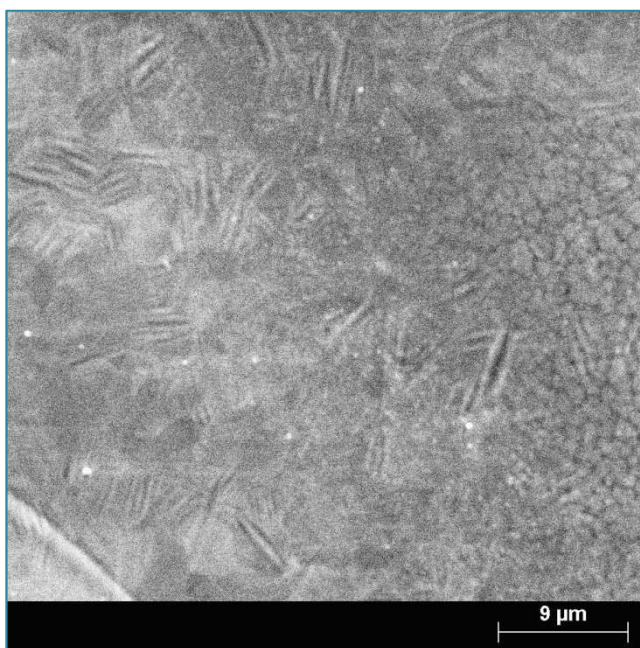


Figura 21. Micrografia superficial de la composició  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_5Co_5$

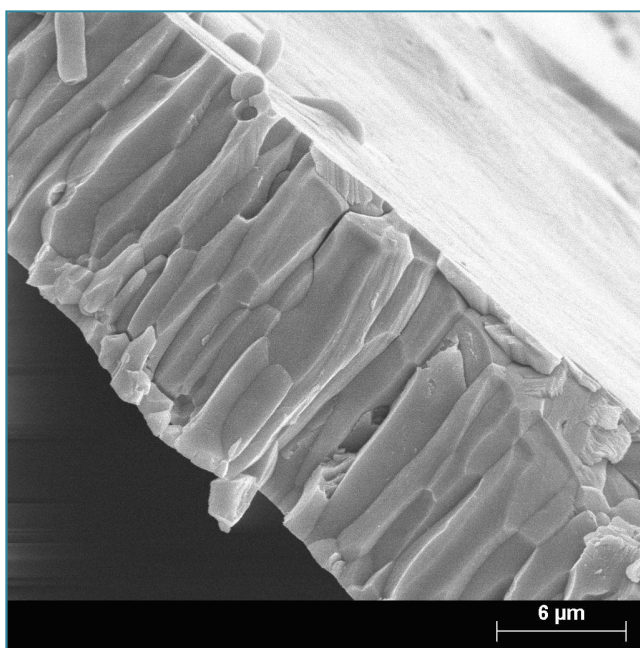


Figura 22. Micrografia d'una secció longitudinal de la composició  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_5Co_5$

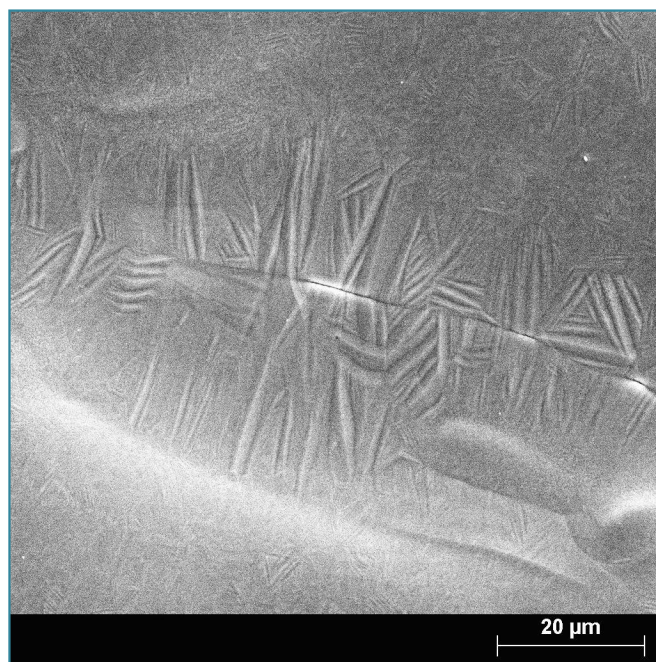
En la micrografia de la *Figura 22* s'observa la formació d'una estructura columnar típica del procés de solidificació utilitzat per crear les cintes. El refredament del material a través del torn del Melt Spinner produeix una diferència de temperatures entre la superfície lliure i la superfície de contacte que fa créixer l'estructura en forma de grans longitudinals.

### **Mn<sub>50</sub>Ni<sub>37,5</sub>Sn<sub>7,5</sub>Co<sub>5</sub>**

Aquesta composició també té una estructura martensítica a temperatura ambient.

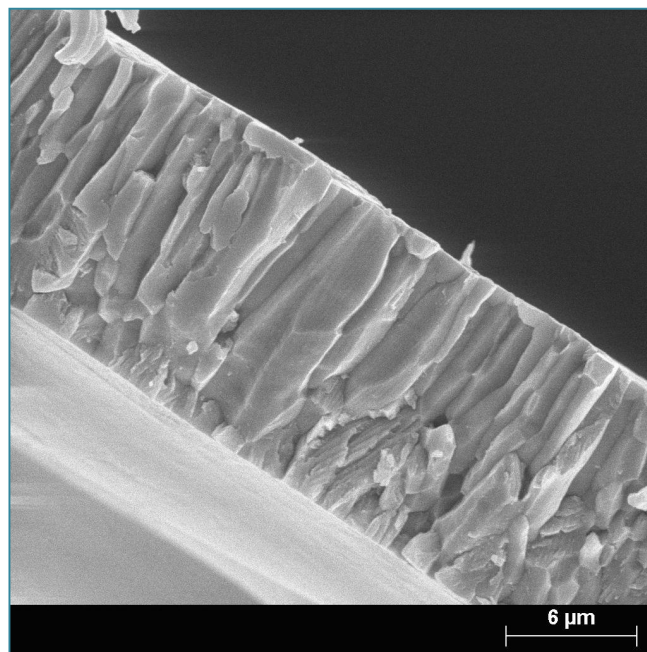
A la *Figura 23* es pot observar la formació de plecs i petits poliedres corresponents a la martensita.

Habitualment la formació de la martensita es produeix en les petites falles que es produeixen en la pròpia producció de les cintes. En aquesta micrografia es pot observar molt clarament aquest procés.



*Figura 23. Micrografia superficial de la composició Mn<sub>50</sub>Ni<sub>37,5</sub>Sn<sub>7,5</sub>Co<sub>5</sub>*

A la imatge de la secció longitudinal (*Figura 24*) es pot comprovar la formació de columnes longitudinals entre la superfície inferior i superior.



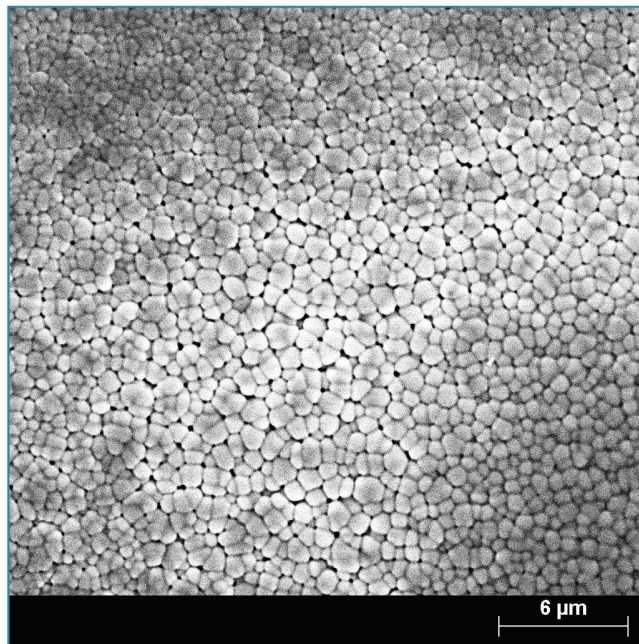
*Figura 24. Micrografia d'una secció longitudinal de la composició  $Mn_{50}Ni_{37,5}Sn_{7,5}Co_5$*

### **$Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$**

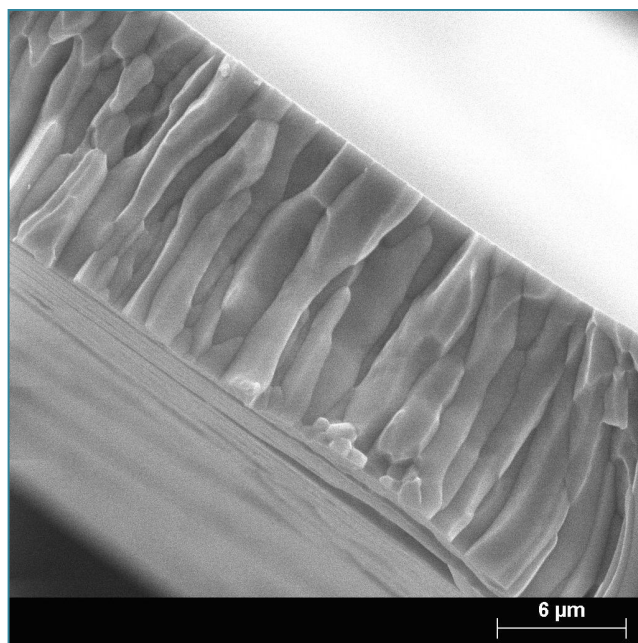
Aquesta composició té una estructura diferent les altres dos composicions. Tot i que no es pot afirmar amb tota seguretat fins a obtenir resultats a través d'altres mètodes, es pot suposar que serà austenita, ja que a la *Figura 25* no s'observen els plecs i poliedres d'una estructura martensítica.

Amb el microscopi només es pot deduir la diferència entre austenita i martensita a través de les comparacions amb altres tesis o estudis. Per assegurar els supòsits realitzats s'han de fer proves de calorimetria diferencial i difracció de raig X.





*Figura 25. Micrografia superficial de la composició  $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$*



*Figura 26. Micrografia d'una secció longitudinal de la composició  $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$*

A la micrografia de la secció (*Figura 26*) podem reconèixer fàcilment la formació columnar de la cinta.

A partir del recull total de les micrografies que es disposa s'ha efectuat un càlcul del gruix mitjà de les cintes a partir de la secció longitudinal i una estimació de la mida mitjana dels grans equiaxials. A la *Taula 18* es mostren els resultats obtinguts de cada una de les composicions. Cal destacar que l'estudi no ha estat molt exhaustiu perquè es parteix de micrografies de zones molt concretes de la cinta i en alguns casos les fronteres de grans no estan ben definides ja sigui per la qualitat de la micrografia o per el propi procés de cristal·lització.

	$\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Sn}_5\text{Co}_5$	$\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{37,5}\text{Sn}_{7,5}\text{Co}_5$	$\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{35}\text{Sn}_{10}\text{Co}_5$
<b>GRUIX DE LA CINTA</b>			
Gruix mínim mesurat	12,3 $\mu\text{m}$	13,2 $\mu\text{m}$	12,3 $\mu\text{m}$
Gruix màxim mesurat	17,1 $\mu\text{m}$	14,1 $\mu\text{m}$	14,4 $\mu\text{m}$
Mitjana de 25 mesures preses en les diferents micrografies	14,85 $\mu\text{m}$	13,65 $\mu\text{m}$	12,9 $\mu\text{m}$
<b>MIDA DELS GRANS EQUIAXIALS</b>			
Mitjana de 50 mesures preses en les diferents micrografies	0,95 $\mu\text{m}$	No es pot determinar (fronteres mal definides visualment)	0,72 $\mu\text{m}$

*Taula 18. Gruix de les cintes i mida dels grans de les diferents composicions estudiades.*

Per més informació de la totalitat de micrografies analitzades veure el document extret del SEM que es troba a l'annex *A4.4. Document SEM/EDX*

### 4.3. Resultats calorimetria diferencial (DSC)

Es procedeix a l'obtenció de resultats a través de la tècnica de calorimetria diferencial de rastreig que 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.

El primer pas és obtenir i extreure les dades del processador del calorímetre Mettler Toledo Stare system DSC822<sup>e</sup> de la casa comercial Toledo. Més informació sobre la tècnica i el procediment d'anàlisi a l'annex *A1.3. Tècnica d'anàlisi de calorimetria diferencial DSC* i *A2.3. Procediment d'anàlisi de calorimetria diferencial DSC*.

Els termogrames obtinguts es troben a l'annex *A4.7. Termogrames extrets a partir del calorímetre DSC*.

Posteriorment es tracten els resultats a través del programa Originlab. Els diferents passos i càlculs es troben a l'annex *A4.8. Interpretació dels termogrames*.

Només s'analitzen les composicions que han reflexat corbes calorimètriques corresponents a les transformacions.

En el termograma de la composició  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_5Co_5$  (*Figura 27*) es pot observar un procés de recristal·lització molt proper a la transformació que ens desfigura la corba principal però, s'obviarà per fer els càlculs pertinents.

Els següents gràfics són el resultat del tractament de les dades:

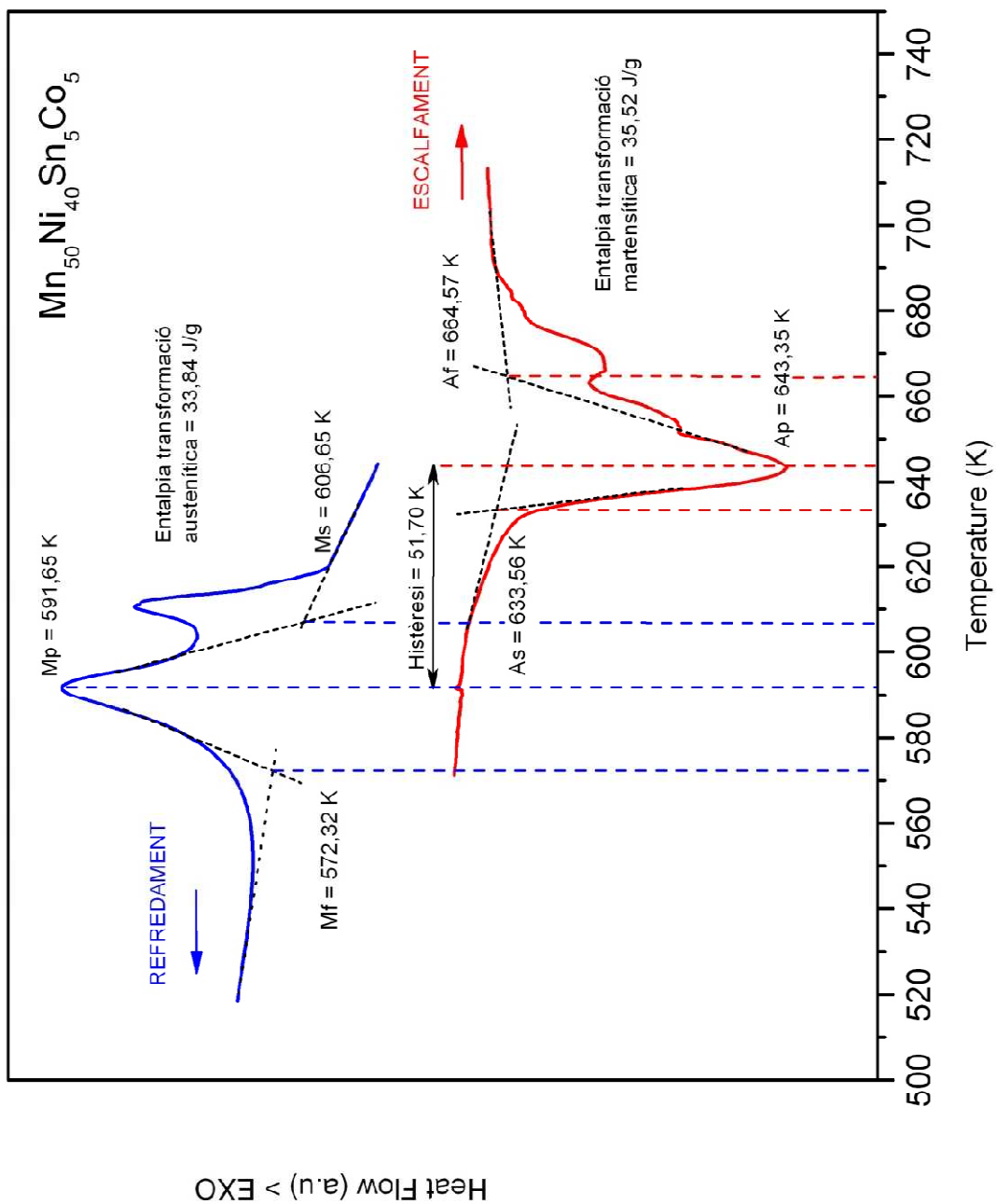


Figura 27. Termograma de la composició  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_5Co_5$

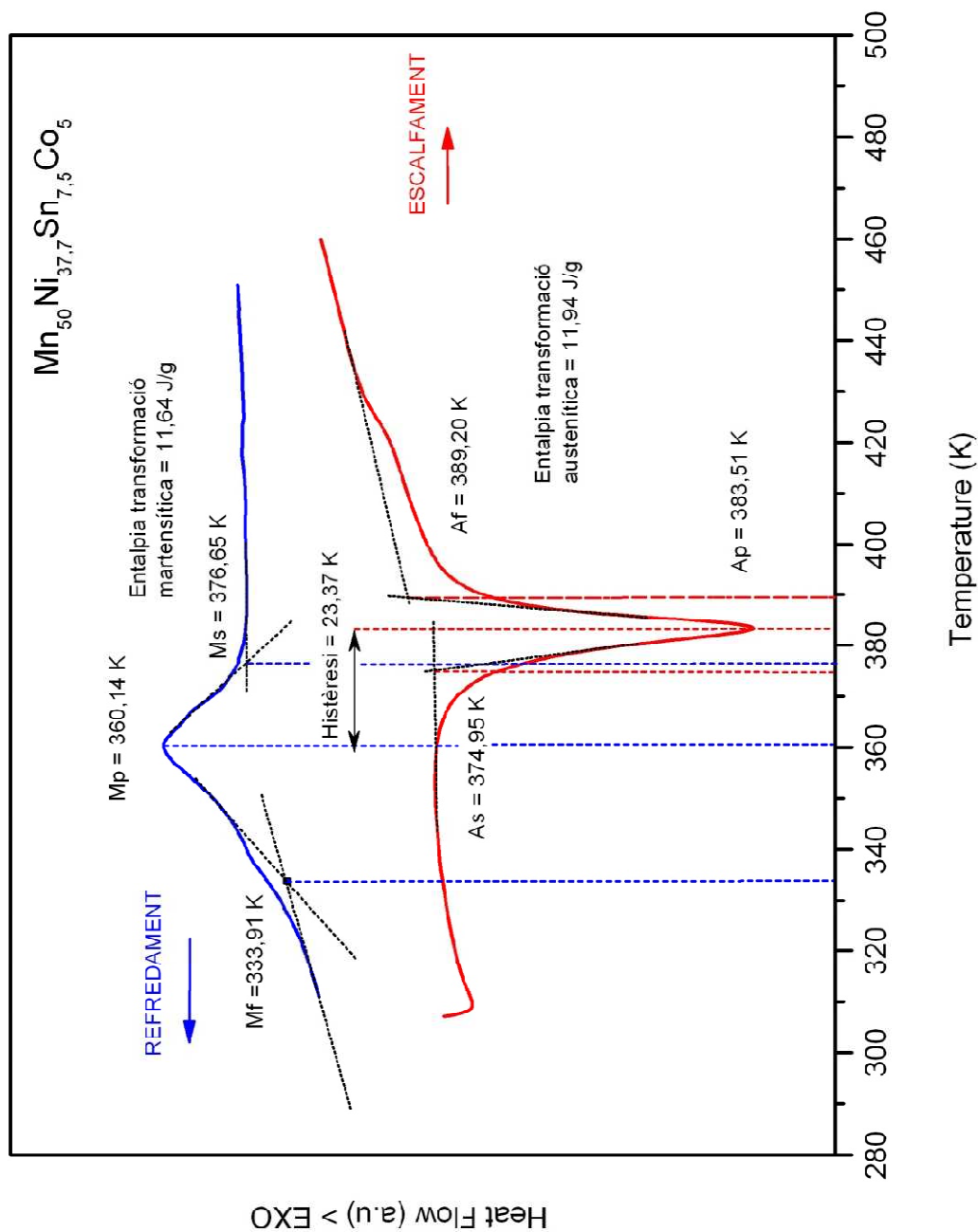


Figura 28. Termograma de la composició  $Mn_{50}Ni_{37,5}Sn_{7,5}Co_5$



A la *Taula 19* es poden veure el resum dels principals valors de les temperatures de transformació.

Mf (K)	Ms (K)	As (K)	Af (K)
<b>Mn<sub>50</sub>Ni<sub>40</sub>Sn<sub>5</sub>Co<sub>5</sub></b>			
572,32	606,86	633,56	664,57
<b>Mn<sub>50</sub>Ni<sub>37,5</sub>Sn<sub>7,5</sub>Co<sub>5</sub></b>			
333,91	376,65	374,95	389,2

*Taula 19. Temperatures d'inici i fi de transformacions*

També s'han obtingut les valors de pic, les histèresis i les entalpies de les transformacions. A la *Taula 20* es fa un resum dels valor obtinguts.

Mp (K)	Ap (K)	Histèresi (K)	$\Delta H$ martensita (J/g)	$\Delta H$ austenita (J/g)
<b>Mn<sub>50</sub>Ni<sub>40</sub>Sn<sub>5</sub>Co<sub>5</sub></b>				
591,65	643,35	51,70	35,52	33,84
<b>Mn<sub>50</sub>Ni<sub>37,5</sub>Sn<sub>7,5</sub>Co<sub>5</sub></b>				
360,14	383,51	23,37	11,64	11,94

*Taula 20. Temperatures de pic, histèresis tèrmiques i entalpies*

Les entalpies s'han calculat a partir de les integrals de les corbes calorimètriques. El procediment de càlcul es troba l'annex A4.9. *Càlcul de l'entalpia de canvi de fase.*

Amb la dades de la *Taula 19*, es pot calcular experimentalment la temperatura d'equilibri termodinàmic entre fases  $T_0$ . L'aproximació més utilitzada per a la seva determinació és la (*Equació 9*) proposada per Tong i Wayman [Tong, 1974]:

$$T_0 = \frac{Ms + Af}{2}$$

(*Equació 9*)

Els resultats que se'n obtenen es recullen a la *Taula 21*.

$Mn_{50}Ni_{40}Sn_5Co_5$	635,72 K
$Mn_{50}Ni_{37,5}Sn_{7,5}Co_5$	382,93 K

*Taula 21. Temperatura d'equilibri termodinàmic entre fases*

## 4.4. Resultats difractòmetre (DRX)

La difracció de raigs X, és una tècnica de determinació estructural, és a dir, ofereix la possibilitat de caracteritzar l'estructura cristal·lina del material. La informació que es pot extreure a partir de la tècnica però, depèn en bona mesura del mètode d'enregistrament de dades que porta incorporat. En aquest treball s'utilitza el Difractòmetre de Raig-X de pols Bruker model D8 Advance. Més informació sobre la tècnica i el procediment d'anàlisi a l'annex *A1.4. Tècnica d'anàlisi de la difracció de raig X-DRX* i *A2.4. Procediment d'anàlisi la difracció de raig X-DRX*. Els paràmetres i condicions d'aquest anàlisi són:

- Geometria Bragg-Brentano, Theta-2Theta, reflexió
- Radiació  $K_{\alpha}$  del Coure ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ )
- Potència de treball: 40 KV a 40mA
- Escaneig de  $37^{\circ}$  a  $100^{\circ}$  de  $2\theta$
- Amplada de pas  $0,02^{\circ}$

Les informacions que es poden extreure per aquest mètode es classifiquen en mesures directes i indirectes. Mentre les mesures directes s'extreuen per comparació amb patrons i estructures de bases de dades, les indirectes només es poden obtenir mitjançant càlculs diversos.

- Mesures directes: principalment es pot extreure informació sobre les fases presents o patrons coincidents, les estructures cristal·lines i els índexs de Miller.
- Mesures indirectes: és possible conèixer els paràmetres i el volum de cel·la, la grandària cristal·lina i la distància interplanar.

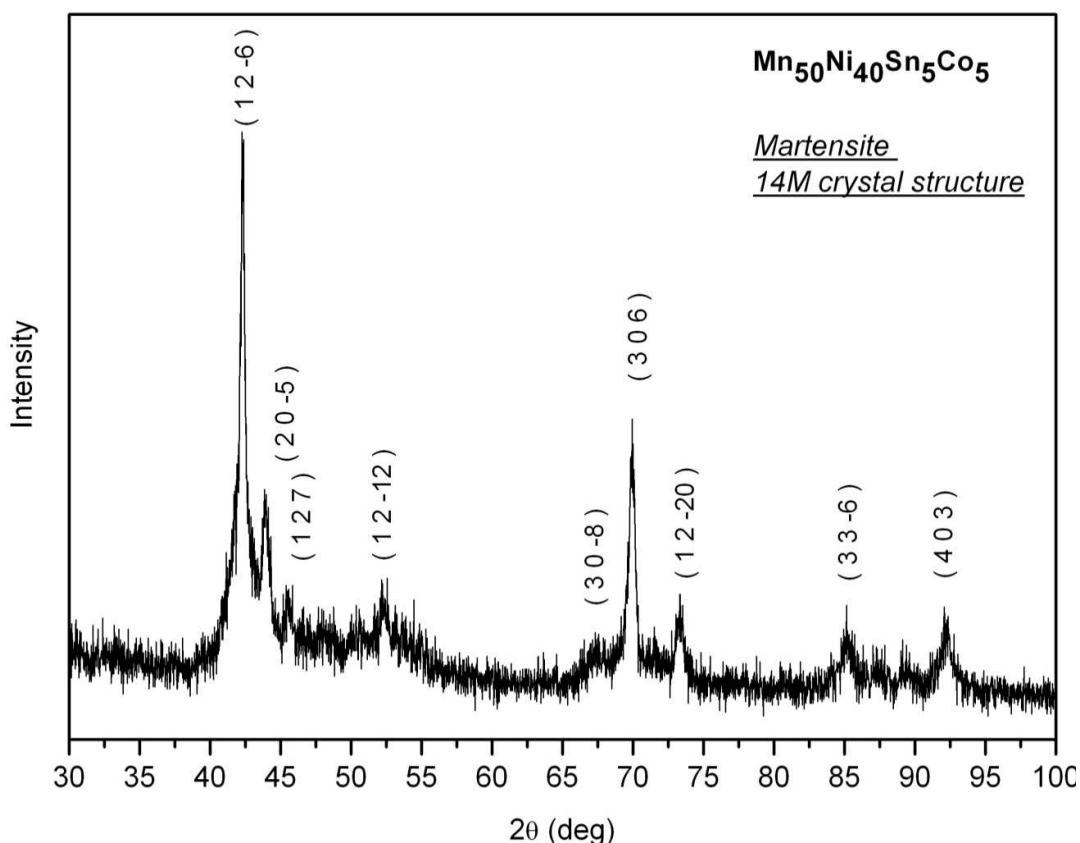
Els resultats que s'han obtingut a partir de la difracció de raig X és un arxiu de dades referents a les intensitats registrades en funció del l'angle d'incidència ( $2\theta$ ). Aquestes dades es tracten amb el programa Originlab i en resulten els respectius índex de Miller funció del

l'angle. Més informació sobre els índex de Miller i les estructures cristal·lines a l'annex *A4.11. Índex de Miller* i *A4.10. Estructures cristal·lines*.

El patró de comparació utilitzat és un estudi realitzat per Thorsten Krenke sobre els aliatges Ni-Mn-Sn [Krenke, 2006]. Actualment no es tenen masses referents bibliogràfics sobre els aliatges estudiats en aquest treball Mn-Ni-Sn-Co però, es pot fer un aproximació amb l'estudi citat anteriorment. Més informació sobre l'estudi de Krenke a l'annex *A4.13. Article de referència per definir les estructures cristal·lines*.

### Composició : $Mn_{50}Ni_{40}Sn_5Co_5$

A la *Figura 29* es mostra el difractograma de la composició  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_5Co_5$  amb les pics de més intensitat. A les *Figures 30 i 31* es mostren els difractogrames de la composició  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_5Co_5$  amb les pics d'intensitats més baixes.



*Figura 29. Difractograma general de la mosrta  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_5Co_5$*

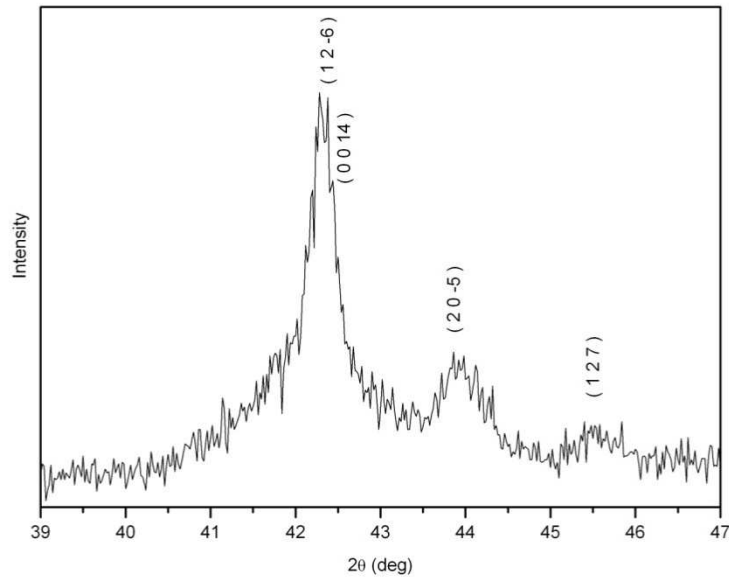


Figura 30. Detall de la zona 39° a 47° del difractograma de la mostra  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_5Co_5$  per observa alguns índex ocults el el difractorama general.

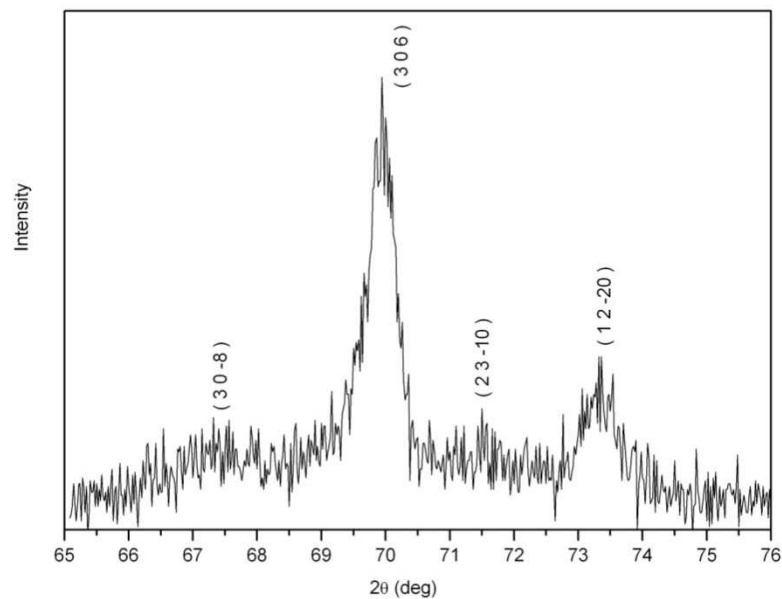


Figura 31. Detall de la zona 65° a 76° del difractograma de la mostra  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_5Co_5$  per observa alguns índex ocults el el difractorama general.

En les Figures 29 a 31 es representa el difractograma complert i parcial de l'aliatge. Es pot observa un important soroll de fons que dificulta l'anàlisi dels pics. La figura 29 recull el detall corresponent als pics de difracció al voltant del pic principals que es troba a aproximadament 42 graus.

A la *Taula 22* es mostra un resum dels índex e Miller, l'angle mesurat i l'àrea de cada pic. L'àrea i el pics s'han localitzat a través de la integració de pics amb el programa Originlab. La mesura de l'àrea està donada amb unitats arbitràries atès que corresponent al producte de les unitats de l'eix de les Y per les de l'eix X del difractograma

<b>Mn<sub>50</sub>Ni<sub>40</sub>Sn<sub>5</sub>Co<sub>5</sub></b>				
h	k	l	Angle(2θ rad)	Area(u.a)
1	2	-6	42,28	151,24
0	0	14	42,44	86,84
2	0	-5	43,86	70,63
1	2	7	45,4	25,01
1	2	-12	52,58	23,17
3	0	-8	67,32	32,10
3	0	6	69,94	84,61
2	3	10	71,5	17,13
1	2	-20	73,32	41,37
3	3	-6	85,16	31,02
4	0	3	92,1	32,52

*Taula 22. Resum de resultats extrets a partir de l'anàlisi dels resultats del difractograma de la mostra Mn<sub>50</sub>Ni<sub>40</sub>Sn<sub>5</sub>Co<sub>5</sub>*

El difractograma d'aquesta mostra (*Figures 29 a 31*) indica que l'aliatge *Mn<sub>50</sub>Ni<sub>40</sub>Sn<sub>5</sub>Co<sub>5</sub>* té una estructura cristal·lina monoclínic matensítica modulada 14M a temperatura ambient. La modulació es pot dir que correspon aquest tipus d'estructura per comparació dels difractogrames obtinguts amb els descrits per Krenke (*Taula 23*) i per la determinació dels paràmetres de cel·la. Hi ha una coincidència en la posició dels pics més representius d'aquesta estructura amb els difractogrames 14M de la bibliografia.

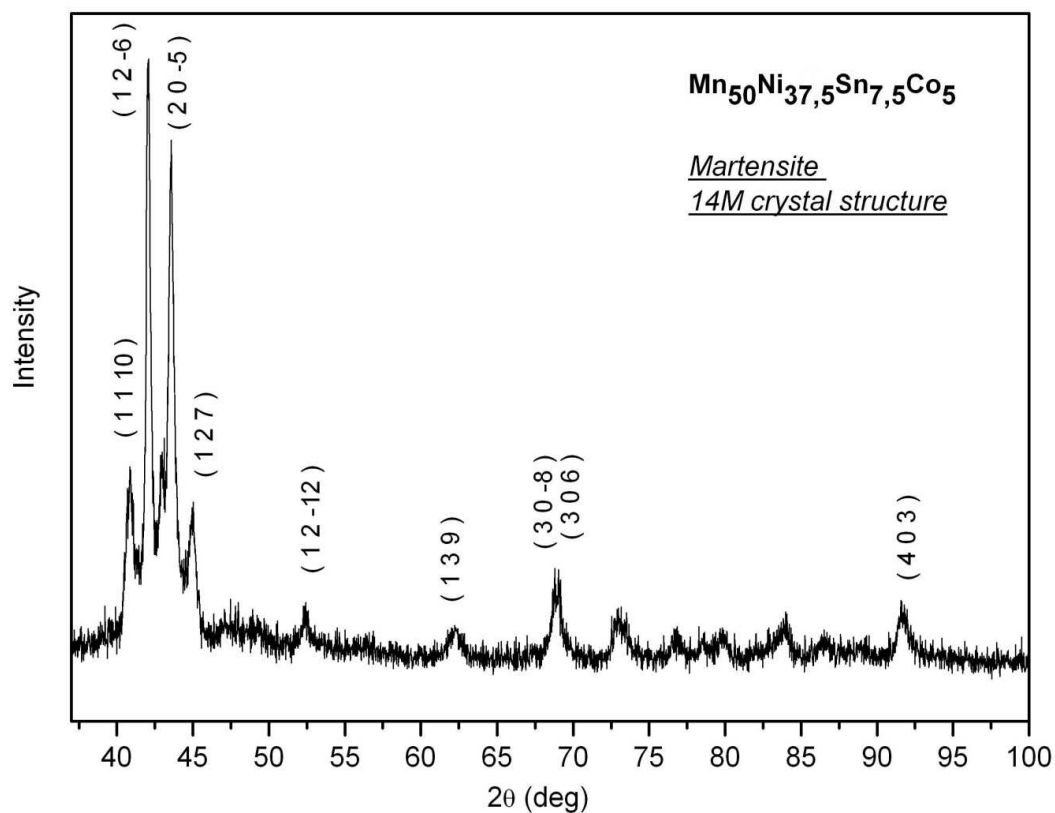
La *Taula 23* mostra els principals índex de Miller descrits per Krenke de les estructures monoclíiques martensites 14M.

Índex			Angle incidència aproximada ( $2\theta$ )	Índex			Angle incidència aproximada ( $2\theta$ )
1	1	-5	28°	3	0	-8	68°
1	0	11	40-41°	3	0	6	69°
1	1	10	41-42°	2	3	10	72°
2	0	-1	41-42°	1	2	-20	73°
1	2	-6	42°	2	1	-20	76°
0	0	14	42-43°	3	2	7	79°
2	0	-5	43-44°	1	0	24	82°
1	2	7	45°	3	0	14	83°
1	2	-12	53°	3	3	-6	86°
2	2	-5	57°	4	0	3	92°
2	1	11	59°	1	1	27	97°
1	3	9	62°	4	2	9	109°

*Taula 23. Índex de Miller estructura monoclíica 14M segons Krenke.*

**Composició :  $Mn_{50}Ni_{37,5}Sn_{7,5}Co_5$** 

A la *Figura 32* es mostra el difractograma de la composició  $Mn_{50}Ni_{37,5}Sn_{7,5}Co_5$  amb les pics de més intensitat. A les *Figures 33, 34 i 35* es mostren els difractograms de la composició  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_5Co_5$  amb les pics d'intensitats més baixes.



*Figura 32. Difractograma general de la mosrta  $Mn_{50}Ni_{37,5}Sn_{7,5}Co_5$*



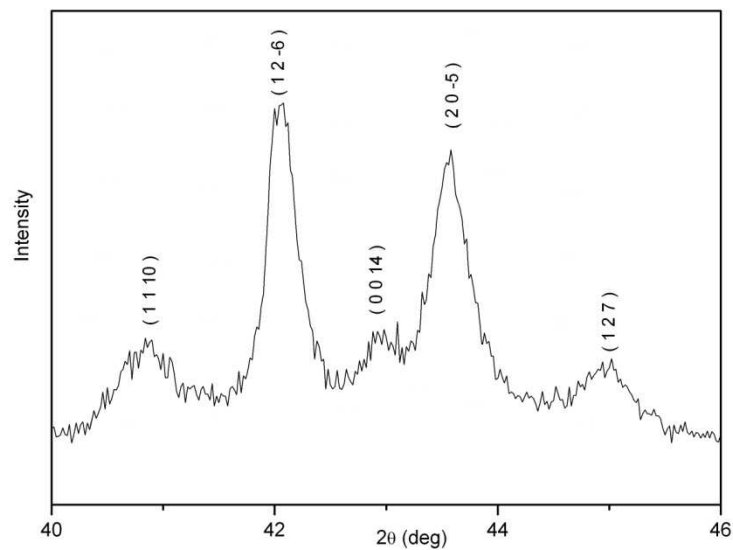


Figura 33. Detall de la zona  $40^\circ$  a  $46^\circ$  del difractograma de la mostra  $Mn_{50}Ni_{37.5}Sn_{7.5}Co_5$  per observar alguns índex ocults el el difractograma general.

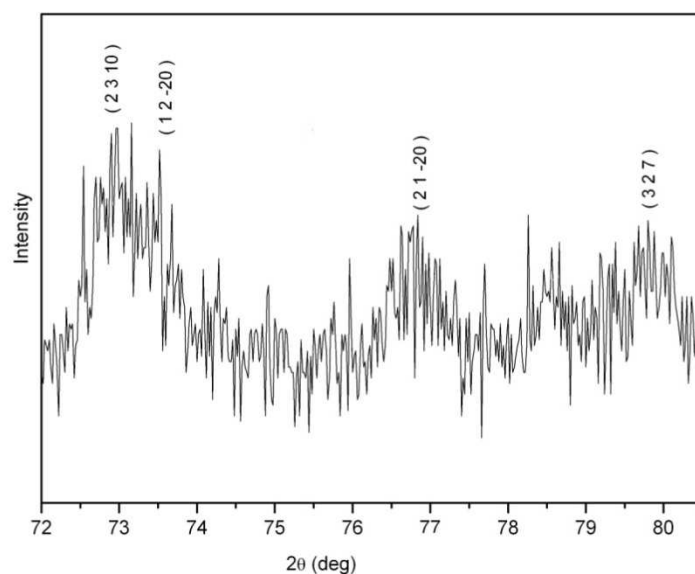
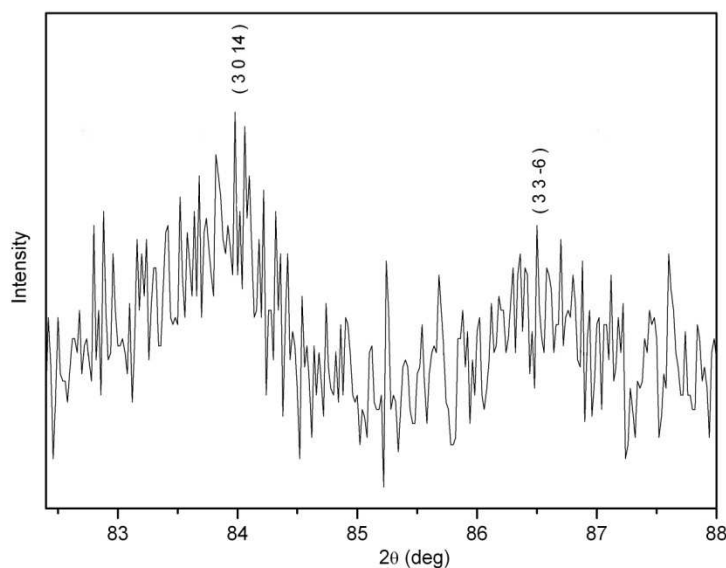


Figura 34. Detall de la zona  $72^\circ$  a  $81^\circ$  del difractograma de la mostra  $Mn_{50}Ni_{37.5}Sn_{7.5}Co_5$  per observar alguns índex ocults el el difractograma general.

En la *Figura 34* es recull una zona parcial del difractograma, en ella es pot veure que hi ha un excés de soroll com a conseqüència de les dificultats en la col·locació de les cintes en el porta-mostres per l'obtenció dels difractogrames.



*Figura 35. Detall de la zona 82° a 88° del difractograma de la mostra  $Mn_{50}Ni_{37,5}Sn_{7,5}Co_5$  per observar alguns índex ocults el el difractorama general.*

En la *Figura 35* es recull una zona parcial del difractograma, en ella es pot veure que hi ha un excés de soroll com a conseqüència de les dificultats en la col·locació de les cintes en el porta-mostres per l'obtenció dels difractogrames.

En la *Taula 24* es representen els valors dels angles ( $2\theta$ ), els índex de Miller i el valor de les àrees. L'àrea i el pic s'han localitzat a través de la integració de pics amb el programa Originlab. Les àrees permeten determinar els paràmetres de cel·la característics. Per comparativa amb la bibliografia es pot afirmar que aquest aliatge presenta una estructura interna tipus martensítica amb una modulació 14 M. El soroll de fons en el difractograma no permet determinar amb claredat la presència de sis pics satèl·lits al voltant del pic principal que es troba a entre 42 i 43 graus (*Figura 33*).

<b>Mn<sub>50</sub>Ni<sub>37,5</sub>Sn<sub>7,5</sub>Co<sub>5</sub></b>				
h	k	l	Angle(2θ rad)	Area(u.a)
1	1	10	40,84	66,33
1	2	-6	42,08	146,42
0	0	14	42,88	15,48
2	0	-5	43,58	132,80
1	2	7	45,02	55,17
1	2	-12	52,42	45,52
1	3	9	62,24	26,06
3	0	-8	68,80	29,19
3	0	6	69,04	29,28
2	3	10	73,16	28,49
1	2	-20	73,52	24,77
2	1	-20	76,84	25,99
3	2	7	79,80	21,28
3	0	14	83,98	49,65
3	3	-6	86,50	24,08
4	0	3	91,56	40,69

*Taula 24. Resum de resultats extrets a partir de l'anàlisi dels resultats del difractograma de la mostra Mn<sub>50</sub>Ni<sub>37,5</sub>Sn<sub>7,5</sub>Co<sub>5</sub>*

El difractograma d'aquesta mostra (*Figura 32 a 35*) indica que l'aliatge Mn<sub>50</sub>Ni<sub>37,5</sub>Sn<sub>7,5</sub>Co<sub>5</sub> té una estructura cristal·lina monoclínic matensítica modulada 14M a temperatura ambient. La modulació es pot dir que correspon aquest tipus d'estructura per comparació amb els difractogrames amb els obtinguts per Krenke (*Taula 25*) i per la determinació dels paràmetres de cel·la. Hi ha una coincidència en la posició dels pics més representatius d'aquesta estructura amb els difractogrames 14M de la bibliografia.

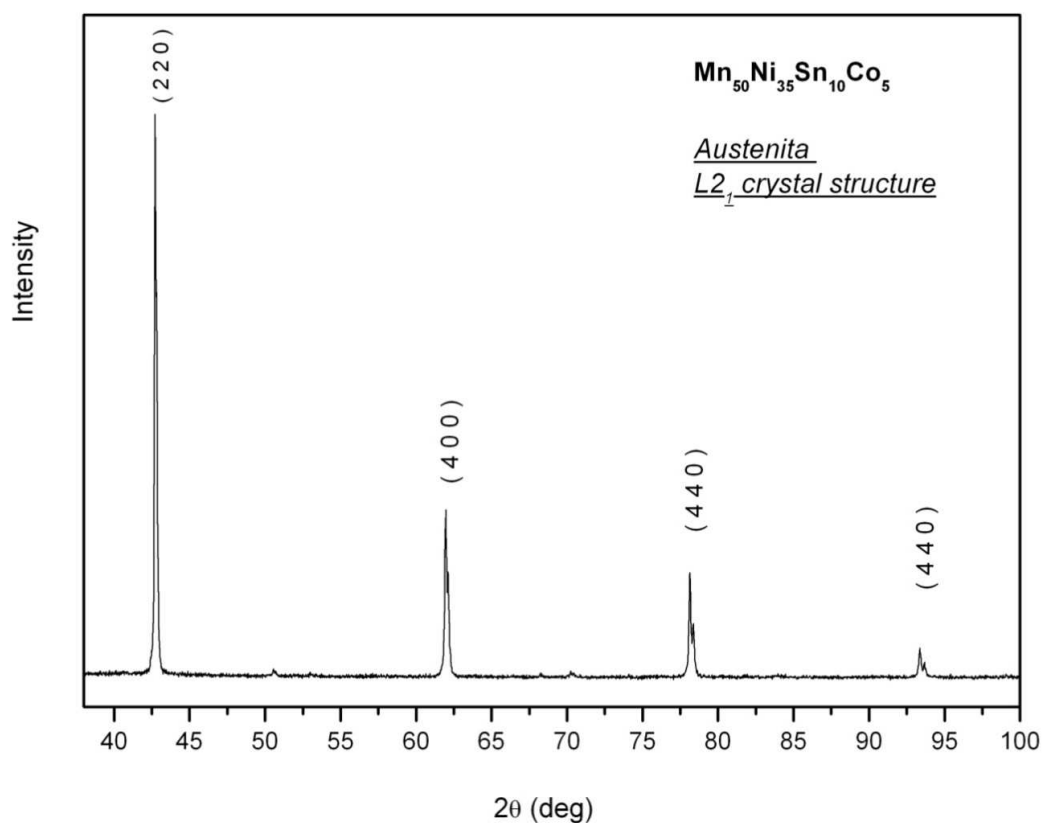
La *Taula 25* mostra els principals índex de Miller descrits per Krenke de les estructures monoclíniques martensites 14M.

Índex			Angle incidència aproximada ( $2\theta$ )	Índex			Angle incidència aproximada ( $2\theta$ )
1	1	-5	28°	3	0	-8	68°
1	0	11	40-41°	3	0	6	69°
1	1	10	41-42°	2	3	10	72°
2	0	-1	41-42°	1	2	-20	73°
1	2	-6	42°	2	1	-20	76°
0	0	14	42-43°	3	2	7	79°
2	0	-5	43-44°	1	0	24	82°
1	2	7	45°	3	0	14	83°
1	2	-12	53°	3	3	-6	86°
2	2	-5	57°	4	0	3	92°
2	1	11	59°	1	1	27	97°
1	3	9	62°	4	2	9	109°

*Taula 25. Índex de Miller estructura monoclíniica 14M segons Krenke*

**Composició :  $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$** 

A la *Figura 36* es mostra el difractograma de la composició  $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$  amb les pics de més intensitat. A les *Figures 37 i 38* es mostren els difractogrames de la composició  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_5Co_5$  amb les pics d'intensitats més baixes.



*Figura 36. Difractograma general de la mostra  $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$*

En la *Figura 37* es recull una zona parcial del difractograma, en ella es pot veure que hi ha un excés de soroll com a conseqüència de les dificultats en la col·locació de les cintes en el porta-mostres per l'obtenció dels difractogrames.

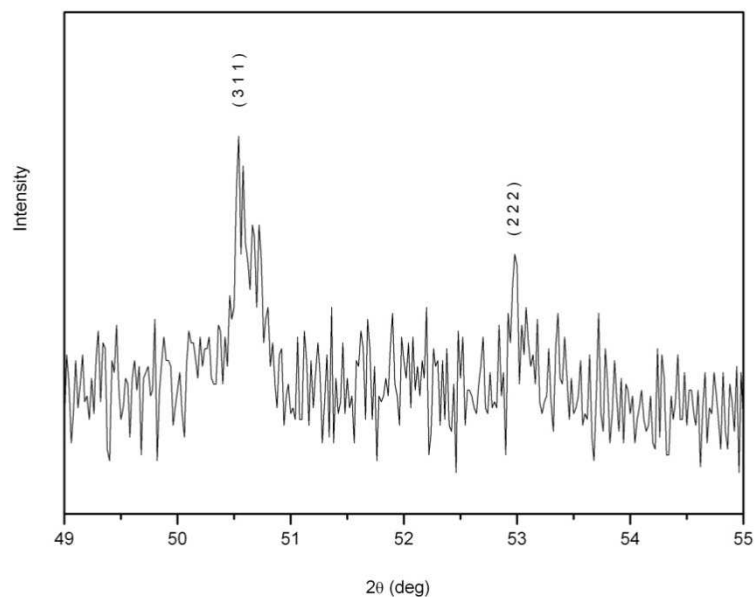


Figura 37. Detall de la zona  $49^{\circ}$  a  $55^{\circ}$  del difractograma de la mostra  $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$  per observar alguns índex ocults el el difractorama general.

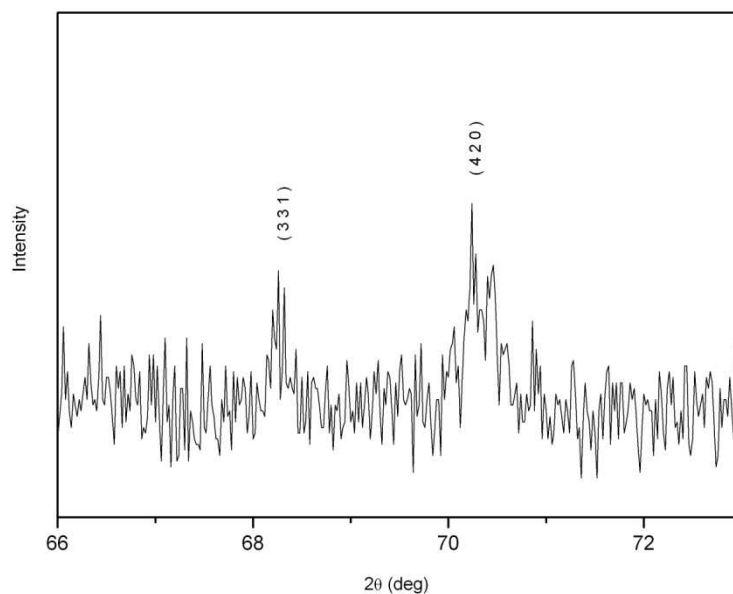


Figura 38. Detall de la zona  $66^{\circ}$  a  $72^{\circ}$  del difractograma de la mostra  $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$  per observar alguns índex ocults el el difractorama general.

En la *Figura 38* es recull una zona parcial del difractograma, en ella es pot veure que hi ha un excés de soroll com a conseqüència de les dificultats en la col·locació de les cintes en el porta-mostres per l'obtenció dels difractogrames.

En les *Figures 36, 37 i 38* es representen els patrons de difracció complert i parcials respectivament per l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$ . En la *Taula 26* es recullen els valors dels angles ( $2\theta$ ), els índex de Miller i el valor de les àrees. L'àrea i el pic s'han localitzat a través de la integració de pics amb el programa Originlab. Les àrees permeten determinar els paràmetres de cel·la característics. Per comparativa amb la bibliografia es pot afirmar que aquest aliatge presenta una estructura interna  $L2_1$ .

$Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$				
h	k	l	Angle( $2\theta$ rad)	Area(u.a)
2	2	0	42,72	652,70
3	1	1	50,54	25,19
2	2	2	52,98	18,44
4	0	0	61,96	263,76
3	3	1	68,26	10,26
4	2	0	70,24	26,55
4	2	2	78,14	158,85
4	4	0	93,3	53,09

*Taula 26. Resum de resultats extrets a partir de l'anàlisi dels resultats del difractograma de la mostra  $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$*

La *Taula 27* mostra els principals índex de Miller descrits per Krenke de les estructures cúbiques austenítiques  $L2_1$ .

Índex			Angle incidència aproximat ( $2\theta$ )	Índex			Angle incidència aproximat ( $2\theta$ )
1	1	1	25°	4	2	2	78°
2	0	0	30°	3	3	3	82°
2	2	0	42°	5	1	1	83°
3	1	1	50°	4	4	0	93°
2	2	2	53°	5	3	1	99°
4	0	0	62°	6	0	0	101°
3	3	1	68°	6	2	0	109°
4	2	0	70°	6	2	2	118°

*Taula 27. Índex de Miller estructura cúbica  $L2_1$  segons Krenke*

El difractograma de la *Figura 37 i 38* indiquen que l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$  és austenític a temperatura ambient, ja que els dos pics de reflexió (3 1 1) i (3 3 1) permeten corroborar que la fase a temperatura ambient correspon a l'estructura cúbica  $L2_1$ . L'estructura cristal·lina cúbica austenítica  $L2_1$ , es tracta d'una estructura "Heusler completa" amb configuració  $X_2YZ$ . La *Figura 39* és un esquema de l'estructura  $L2_1$ .



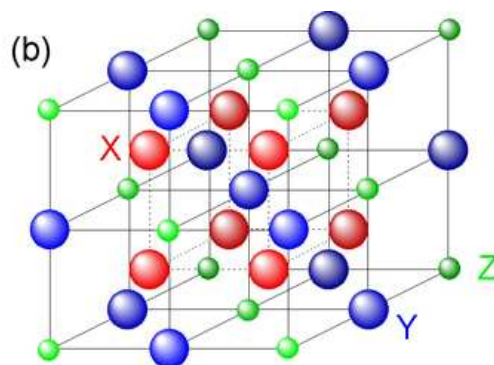


Figura 39.  $X_2YZ$  Estructura Heusler completa  $L2_1$

A partir de la informació extreta dels difractogrames es determinen els paràmetres de cel·la per a cada aliatge. El sistema de càlcul es troba a l'annex A4.14. Càlcul dels paràmetres de cel·la de l'estructura cristal·lina.

A la Taula 28 es fa un resum dels resultats de càlcul obtinguts dels paràmetres de cel·la de les estructures cristal·lines.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
<b><math>Mn_{50}Ni_{40}Sn_5Co_5</math></b> composició real: Mn <sub>49,36</sub> Ni <sub>40,78</sub> Sn <sub>4,62</sub> Co <sub>5,24</sub>	$4,3 \pm 0,1$	$5,5 \pm 0,2$	$29,795 \pm 0,001$	$90^\circ$	$93,84^\circ$	$90^\circ$
<b><math>Mn_{50}Ni_{37,5}Sn_{7,5}Co_5</math></b> composició real: Mn <sub>49,22</sub> Ni <sub>38,45</sub> Sn <sub>7,06</sub> Co <sub>5,27</sub>	$4,3 \pm 0,1$	$5,3 \pm 0,2$	$29,503 \pm 0,001$	$90^\circ$	$93,84^\circ$	$90^\circ$
<b><math>Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5</math></b> composició real: Mn <sub>49,06</sub> Ni <sub>36,18</sub> Sn <sub>9,34</sub> Co <sub>5,42</sub>	$a = b = c = 5,987 \pm 0,002$			$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		

Taula 28. Paràmetres de cel·la de les estructures cristal·lines.

Es recorda que la composició  $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Sn}_5\text{Co}_5$  i  $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{37,5}\text{Sn}_{7,5}\text{Co}_5$  son estructures cristal·lines monoclíiques matensítiques modulades 14M on:

$$a \neq b \neq c \quad \alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta \neq 90^\circ$$

I la composició  $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{35}\text{Sn}_{10}\text{Co}_5$  és una estructura cristal·lina cúbica austenítica modulada  $L2_1$  on:

$$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

En les dues estructures martensítiques a temperatura ambient hi ha una relació entre el paràmetre  $c$  i el paràmetre  $a$  de 7, és a dir  $c/a=7$ . Aquest fet corrobora la modulació 14M. Si es comparen els paràmetres de cel·la de les estructures per a cada composició, en les dues martensites, el paràmetre “b” i “c” disminueixen a mesura que augmenta el percentatge de Sn, mentre que el paràmetre “a” és coincident en el nostre anàlisi. Per més informació sobre les estructures cristal·lines veure l'annex *A4.10. Estructures cristal·lines*.

## 5. Anàlisi de resultats

### 5.1. Composicions reals

A partir dels resultats obtinguts del microanàlisi químic semiquantitatiu es poden obtenir de forma representativa el valor de les composicions. El càlcul es troba a l'annex A4.5. *Composicions reals obtingudes amb l'EDX*. A la Taula 30 es fa un resum de les composicions obtingudes comparant les composicions reals i teòriques per a cada aliatge. La composició en Sn és, en general, inferior a l'obtinguda inicialment en el procés de preparació de mostres. És important recordar que les magnituds associades a la transformació, així com la pròpia transformació martensítica depenen de la relació e/a, és a dir, de la composició química de l'aliatge.

Com la tècnica emprada, EDX, per la determinació de la composició química és una tècnica analítica semiquantitativa, la composició que es considera com real és en realitat aproximativa.

Composició teòrica	Composició real ( a partir del valor representatiu obtingut de la taula 12)
$Mn_{50}Ni_{37,5}Sn_{7,5}Co_5$	<b><math>Mn_{49,22}Ni_{38,45}Sn_{7,06}Co_{5,27}</math></b>
$Mn_{50}Ni_{40}Sn_5Co_5$	<b><math>Mn_{49,36}Ni_{40,78}Sn_{4,62}Co_{5,24}</math></b>
$Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$	<b><math>Mn_{49,06}Ni_{36,18}Sn_{9,34}Co_{5,42}</math></b>

Taula 30. Composicions reals

## 5.2. Anàlisi de les estructures cristal·lines

Els difractogrames obtinguts per raig X s'utilitzen per conèixer l'estructura cristal·lina a temperatura ambient i els paràmetres de cel·la de les estructures cristal·lines. Els càlculs del paràmetres de cel·la efectuats es troben a l'annex *A4.14. Càlcul dels paràmetres de cel·la de l'estructura cristal·lina*.

A la *Taula 31* es fa un resum de les estructures i els paràmetres de cel·la obtinguts.

Composició teòrica	Estructures cristal·lines	Paràmetres de cel·la
$Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$	Austenita L21 – estructura cúbica $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = 5,987 \pm 0,002 \text{ \AA}$
$Mn_{50}Ni_{37,5}Sn_{7,5}Co_5$	Martensita 14M – estructura monoclínic $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \beta \neq 90^\circ$	$a = 4,3 \pm 0,1 \text{ \AA}$ $b = 5,3 \pm 0,2 \text{ \AA}$ $c = 29,503 \pm 0,001 \text{ \AA}$
$Mn_{50}Ni_{40}Sn_5Co_5$	Martensita 14M – estructura monoclínic $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \beta \neq 90^\circ$	$a = 4,3 \pm 0,1 \text{ \AA}$ $b = 5,5 \pm 0,2 \text{ \AA}$ $c = 29,795 \pm 0,001 \text{ \AA}$

*Taula 31. Resum estructures cristal·lines*

A partir dels resultats obtinguts, es pot afirmar que a temperatura ambient la mostra  $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$  és austenítica amb una estructura L2<sub>1</sub>. El fet de què aquesta composició sigui L2<sub>1</sub> ens indica que la transformació a martensita està per sota de la temperatura ambient. Els composicions  $Mn_{50}Ni_{37,5}Sn_{7,5}Co_5$  i  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_5Co_5$  són martensites a temperatura ambient amb un paràmetre de cel·la que augmenta a mesura que disminueix la composició en estany. Aquests resultats són similars als trobats per altres autors que treballen composicions Ni-Mn-Sn [Krenke, 2005][Mañosa, 2007].

### 5.3. Recàlcul de la relació e/a

A partir dels resultats obtinguts mitjançant l'anàlisi químic semiquantitatiu (EDX) de la composició real del aliatges, es calcula la nova relació "e/a" per a cada aliatge. El càlcul representatiu de les composicions es troba a l'annex *A4.5.Composicions real obtingudes a partir de l'EDX*. A la *Taula 32* es pot veure el valor de la relació "e/a" per cada punt analitzat amb l'EDX i la desviació calculada respecte el paràmetre "e/a" teòric.

		Paràmetre e/a recalculat en funció d'anàlisi químic	Paràmetre e/a teòric	Desviació respecte valor esperat (%)
Aliatge 1: <b>Mn<sub>50</sub>Ni<sub>40</sub>Sn<sub>5</sub>Co<sub>5</sub></b>	Punt 1	8,19	8,15	0,028
	Punt 2	8,18		0,022
	Punt 3	8,19		0,030
	Punt 4	8,20		0,032
	Valor rep.	8,19		0,028
Aliatge 2 : <b>Mn<sub>50</sub>Ni<sub>37,5</sub>Sn<sub>7,5</sub>Co<sub>5</sub></b>	Punt 1	8,03	8	0,024
	Punt 2	8,05		0,035
	Punt 3	8,06		0,044
	Punt 4	8,05		0,033
	Valor rep.	8,04		0,031
Aliatge 3 : <b>Mn<sub>50</sub>Ni<sub>35</sub>Sn<sub>10</sub>Co<sub>5</sub></b>	Punt 1	7,91	7,85	0,043
	Punt 2	7,90		0,037
	Punt 3	7,93		0,054
	Punt 4	7,91		0,045
	Valor rep.	7,91		0,046

*Taula 32. Resum dels valors obtinguts del recàlcul de la relació "e/a" i la desviació calculada respecte el paràmetre "e/a" teòric.*

A partir del valor representatiu de les composicions i els resultats obtinguts de les temperatures de transformació, es pot fer un estudi de la composició Mn-Ni-Sn-Co.

A la *Taula 33* es fa un recull de dades per poder fer l'estudi corresponent. Els valors de les composicions s'extreuen de l'annex *A4.5. Composicions real obtingudes a partir de l'EDX* i les temperatures d'inici de transformacions de la *Taula 19. Temperatures d'inici i fi de transformacions*, de la pàgina 60 de la memòria.

Composició real ( a partir del valor representatiu obtingut de la taula 12)	Inici transformació martensítica <b>Ms</b>	Valor del paràmetre “e/a” (valor representatiu)
<b>Mn<sub>49,22</sub>Ni<sub>38,45</sub>Sn<sub>7,06</sub>Co<sub>5,27</sub></b>	376,65 K	8,19
<b>Mn<sub>49,36</sub>Ni<sub>40,78</sub>Sn<sub>4,62</sub>Co<sub>5,24</sub></b>	606,65 K	8,05

*Taula 33. Resum de les temperatures de transformació i paràmetre “e/a” de cada composició.*

Si es representa gràficament els valors de la *Taula 33*, s'obté a *Figura 40*.

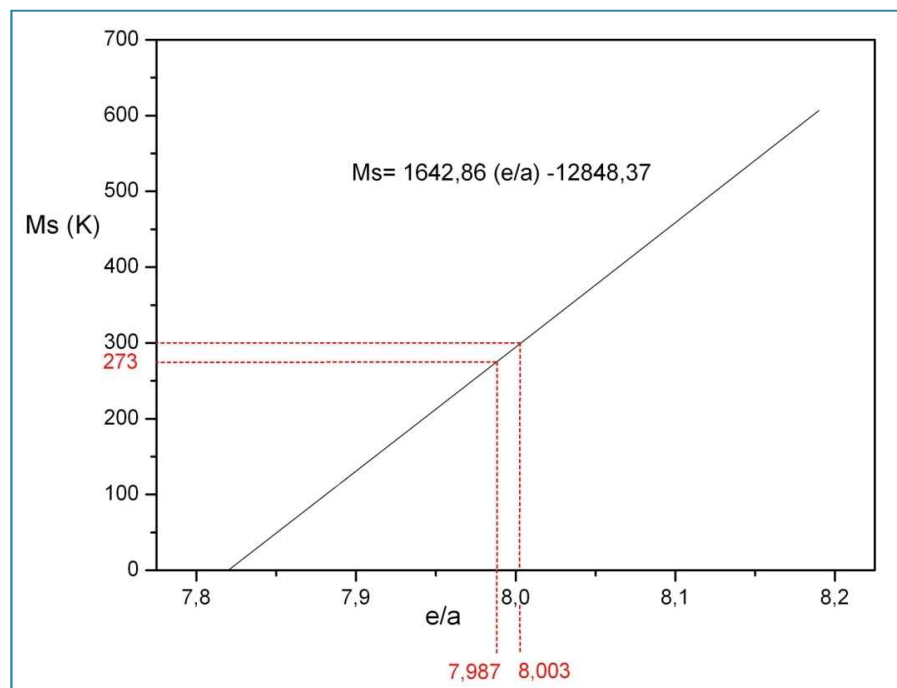


Figura 40. Relació del paràmetre “e/a” amb la temperatura  $M_s$  de les composicions Mn-Ni-Sn-Co.

A partir de la recta obtinguda que relaciona  $M_s$  amb la relació “e/a” (Figura 40), es pot escriure l’equació genèrica (Equació 10) que representa de forma aproximada la temperatura de transformació en funció del paràmetre “e/a” de les composicions Mn-Ni-Sn-Co.

$$M_s = 1642,86 (e/a) - 12848,37$$

(Equació 10)

Si s’analitza la recta de la Figura 40 s’aprecia que la temperatura de la transformació disminueix a mesura que disminueix la relació “e/a” derivada d’un augment del contingut d’estany.

Partint de l'Equació 10, es pot fer una estimació de les composicions que tindrien  $M_s$  entre 273K i 300K. El càlcul es fa mantenint el Mn al 50% i el Co al 5%. A la Taula 34 es pot veure el resultat que s'obté de l'estimació realitzada.

Ms	e/a	Composició
273 K	7,987	$Mn_{50}Ni_{38,12}Sn_{6,88}Co_5$
300 K	8,003	$Mn_{50}Ni_{38,33}Sn_{6,67}Co_5$

*Taula 34. Estimació de les composicions que tindrien la temperatura de transformació pròxima a la temperatura ambient.*



## 5.4 Avaluació de les imatges obtingudes amb el microscopi electrònic de rastreig

A partir de l'anàlisi amb microscopi electrònic, s'ha pogut comprovar que les composicions  $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Sn}_5\text{Co}_5$  i  $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{37,5}\text{Sn}_{7,5}\text{Co}_5$  tenen una estructura martensítica a temperatura ambient i en canvi la composició  $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{35}\text{Sn}_{10}\text{Co}_5$ , correspon a l'estructura austenítica.

Els gruixos de les cintes fabricades estan en un rang de 12 a 17  $\mu\text{m}$  i la mida dels grans visualitzats estan en un rang de 0,6 a 1  $\mu\text{m}$ . Val a dir que la mida dels grans i el gruix de les cintes no només depenen de la composició, sinó també són en funció de les condicions de processat. El gruix de les cintes varia en funció de la pressió d'injecció, velocitat del tron o la velocitat de refredament. La mida dels grans es veu altament afectada a la pressió interior de la cambra de processat que ofereix resistència a la sortida del material fos i ofereix un nivell més o menys elevat d'extracció de calor, provocant que els grans tinguin diàmetres més o menys gran.

En les micrografies martensítiques es visualitzen els plecs de les direccions preferencials corresponents a les direccions de les macles. La majoria d'imatges obtingudes amb el SEM no es visualitzen els grans equiaxials que podem reconèixer perfectament en les imatges d'estructures austenítiques. En aquest cas els grans cristal·lins són de dimensions nanomicroscòpiques i s'hauria de recórrer a la tecnologia del microscopi TEM per arribar a observar la modul·lació.

## 5.5. Viabilitat de la composició $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$

Per la transformació  $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$  no s'ha aconseguit observar cap transformació amb el Calorímetre a alta temperatura. La UdG disposa d'un Calorímetre que treballa a baixa temperatura ( fins a  $-150^{\circ}C$ ) que per motius tècnics no estava disponible en termini de realització d'aquest treball.

Tot i que no s'han pogut obtenir termogrames a baixa temperatura, a partir de l'*Equació 10* que relaciona del paràmetre "e/a" amb la temperatura  $M_s$  es pot buscar la temperatura d'inici de transformació de la composició  $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$ .

$$M_s = 1642,86 (e/a) - 12848,37$$

*(Equació 10)*

Relació e/a per la composició  $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5 = 7,85$

$$M_s = 48'08K (-225,07^{\circ}C)$$

Per tant, amb aquesta temperatura de transformació molt probablement no s'hagués visualitzat cap transformació en el termograma a baixa temperatura, ja que només pot arribar a valors de  $-150^{\circ}C$ .

## 6. Resum pressupost

4. Pressupost	
1. Cost mà d'obra	4.417,50 €
2. Cost serveis i maquinaria	900,00 €
3. Cost material	27,45 €
Total	5.344,95 €
IVA 21%	1122,44 €
<b>Total pressupost</b>	<b>6.467,39 €</b>

El cost total del treball final de carrera realitzat, ascendeix a **6.467,39 €** (sis mil quatre-cents seixanta-set euros amb trenta-nou cèntims).

## 7. Conclusions del projecte

En el procés de fusió dels aliatges s'han produït pèrdues de massa dels diferents precursors per processos de volatilització i cendres restants de la fusió però, s'han aconseguit uns aliatges generalment força homogenis i amb una composició atòmica final molt semblant a l'esperada, ja que en cap cas la desviació estàndard supera la unitat.

En el procés de producció amb el Melt Spinner s'han aconseguit cintes de gruixos bastant estables i amb estructures de gra fi considerablement homogènies. En la majoria de micrografies analitzades s'observa la formació d'una estructura columnar típica del procés, on el refredament del material a través del torn del Melt Spinner produeix una diferència de temperatures entre la superfície lliure i la superfície de contacte que fa créixer l'estructura en forma de grans longitudinals.

A partir dels resultats obtinguts amb el difractòmetre, es coneixen les estructures de les mostres a temperatura ambient. L'aliatge  $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$  és austenític a temperatura ambient per comparativa amb la bibliografia es pot afirmar que aquest aliatge presenta una estructura interna  $L2_1$ . El fet de què aquesta composició sigui  $L2_1$  ens indica que la transformació a martensita està per sota de la temperatura ambient. Els aliatges  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_5Co_5$  i  $Mn_{50}Ni_{37,5}Sn_{7,5}Co_5$  tenen una estructura cristal·lina monoclínic martensítica modulada 14M martensites a temperatura ambient amb un paràmetre de cel·la que augmenta a mesura que disminueix la composició en estany. Hi ha una coincidència en la posició dels pics més representatius d'aquesta estructura amb els difractogrames 14M de la bibliografia consultada. En les dues estructures martensítiques hi ha una relació entre el paràmetre  $c$  i el paràmetre  $a$  de 7 a temperatura ambient, és a dir  $c/a=7$ . Aquest fet corrobora la modulació 14M. Si es comparen els paràmetres de cel·la de les estructures per a cada composició, en les dues martensites, el paràmetre "b" i "c" disminueixen a mesura que augmenta el percentatge de Sn, mentre que el paràmetre "a" és coincident en el nostre anàlisi.

A partir del anàlisi calorimètric DSC, es pot confirmar que la temperatura de la transformació disminueix a mesura que augment el contingut amb estany, així com l'entalpia del procés. Les temperatures de transformació martensítica s'han trobat a 376,65K (103,5°C) per la composició  $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{37,5}\text{Sn}_{7,5}\text{Co}_5$  i 606,65K (333,5°C) per la composició  $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Sn}_5\text{Co}_5$ . Per la composició  $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{35}\text{Sn}_{10}\text{Co}_5$  no s'ha aconseguit observar cap transformació amb el calorímetre a alta temperatura. La temperatura a la que s'espera una transformació és al voltant de -225°C i la universitat no disposa d'un calorímetre que arribi aquest rang de temperatures. De totes formes és un composició que no és viable a nivell industrial perquè la majoria d'aplicacions precisen de temperatures de transformació properes a la temperatura ambient.

A partir de les anàlisi EDX s'ha pogut conèixer les composicions reals dels aliatges produïts. A la *Taula 14* es fa un recull de les composicions reals i teòriques obtingudes.

Composició teòrica	Composició real
$\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{37,5}\text{Sn}_{7,5}\text{Co}_5$	$\text{Mn}_{49,22}\text{Ni}_{38,45}\text{Sn}_{7,06}\text{Co}_{5,27}$
$\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Sn}_5\text{Co}_5$	$\text{Mn}_{49,36}\text{Ni}_{40,78}\text{Sn}_{4,62}\text{Co}_{5,24}$
$\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{35}\text{Sn}_{10}\text{Co}_5$	$\text{Mn}_{49,06}\text{Ni}_{36,18}\text{Sn}_{9,34}\text{Co}_{5,42}$

*Taula 14. En la taula es recull la composició química teòrica i real dels aliatges.*

Comparant les composicions reals i teòriques per a cada aliatge es demostra que la composició en Sn és, en general, inferior a l'obtinguda inicialment en el procés de preparació de mostres. És important recordar que les magnituds associades a la transformació, així com la pròpia transformació martensítica depenen de la relació e/a, és a dir, de la composició química de l'aliatge. A la *Taula 65* es fa un resum dels valors e/a teòrics i reals obtinguts.

	Relació e/a teòrica	Relació e/a real
Aliatge 1 : $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Sn}_5\text{Co}_5$	8,15	8,19
Aliatge 2 : $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{37,5}\text{Sn}_{7,5}\text{Co}_5$	8	8,05
Aliatge 3 : $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{35}\text{Sn}_{10}\text{Co}_5$	7,85	7,91

Taula 65. Paràmetres e/a teòrics i reals.

Fent una comparació de les relacions e/a teòriques i reals reflecteixen que hi ha un variació del valor d'aquest paràmetre generalment superior a l'esperat. La causa fonamental d'aquesta divergència de resultats és deguda a que la composició real dels aliatges és diferent a la teòrica com s'ha vist a la Taula 14.

Com es pot veure a la Taula 37 la relació que hi ha entre la temperatura d'inici de transformació "Ms" i la relació "e/a" és proporcional. Per tant un contingut inferior d'estany en la composició comporta un augment del paràmetre e/a i un conseqüent augment de la temperatura de transformació

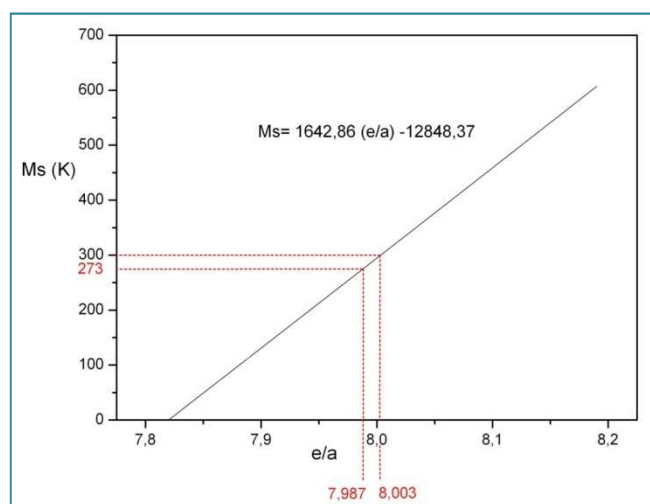


Figura 37. Relació del paràmetre "e/a" amb la temperatura Ms de les composicions Mn-Ni-Sn-Co.

A partir de les anàlisi efectuat amb el SEM s'ha pogut visualitzar que les composicions  $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Sn}_5\text{Co}_5$  i  $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{37,5}\text{Sn}_{7,5}\text{Co}_5$  tenen una estructura martensítica a temperatura ambient i en canvi la composició  $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{35}\text{Sn}_{10}\text{Co}_5$ , correspon a l'estructura austenítica. Els gruixos de les cintes fabricades són entre 12 i 17  $\mu\text{m}$  i la mida dels grans són entre 0,6 a 1  $\mu\text{m}$ . Es pot afirmar que un augment del contingut d'Sn fa disminuir lleugerament el gruix de les cintes i la mida dels grans cristal·lins.

## 7.1 Estudis futurs

Aquest estudi serveix de base per a un estudi més profund en aquesta tipologia de composicions Mn-Ni-Sn-Co. Principalment es proposa:

- Realitzar un estudi calorimètric a baixa temperatura de la mostra  $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{35}\text{Sn}_{10}\text{Co}_5$  amb un aparell que pugui arribar a temperatures de  $-250^\circ\text{C}$ , ja que s'espera que la temperatura de transformació  $M_s$  sigui de  $-225^\circ\text{C}$ .
- Realitzar un estudi de la magnetització per avaluar les propietats magnètiques i magnetocalòriques de les mostres que han presentat transformació martensítica  $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Sn}_5\text{Co}_5$  i  $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{37,5}\text{Sn}_{7,5}\text{Co}_5$ .
- Realitzar tractaments tèrmics a les mostres per poder avaluar el canvi de propietats en funció del tractament tèrmic utilitzat.
- Obtenir mostres pròximes a  $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{38,12}\text{Sn}_{6,88}\text{Co}_5$  i  $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{38,33}\text{Sn}_{6,67}\text{Co}_5$ , on la temperatura de transformació  $M_s$  molt probablement serà pròxima a  $273\text{K}$  i  $300\text{K}$  respectivament.



## 8. Relació de documents

DOCUMENT 1 : Memòria

DOCUMENT 2 : Annex a la memòria

## 9. Bibliografia

- ADAMSON, A.W. Química Física. Ed. Reverté. 1979.
- ANDREASEN, G.F., FAHL J.L. Alloys, Shape Memory. Dins de Encyclopedia of medical devices and instrumentation. Ed. Webster. 1987.
- ASKELAND, D.R.. Ciencia e ingeniería de los materiales. Grupo Editorial Iberoamericana. 2005.
- BORCHERS, W., Design and Construction of Electric Furnaces. Merchant Books. 2006.
- BROWN F.C., Física de los sólidos. Ed. Reverté. 2004.
- BUEHLER, W.J., WANG F.E. A summary of a recent research of a Nitinol alloys and their potential application in ocean engineering. Ocean Eng. 1967.
- BUSHONG, S.C. Manual de radiología para técnicos. Ed. Elsevier Mosby. 2005.
- CALLISTER, W.JR. Ciencia e Ingeniería de los materiales. Ed. Reverté. 2002.
- CHANG, R. Principios básicos de espectroscopia. Ed. AC. 1977.
- CHANG, L.C. READ T.A., Plastic deformation and diffusionless phase change in metals: the Au-Cd beta phase. AIME Trans. 1951.
- CULLITY, B.D., STOCK, S.R. Elements of X-Ray Diffraction. Pearson Education. 2001.
- DÍAZ, M.P., ROIG, A.M. Química Física 1. Alhambra Universidad. 1988.
- EDINGTON, J.W. Practical electron microscopy in materials science; Monograph two: Electron diffraction in the electron microscope. Ed. Philips Technical Library. 1975.
- 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.
- GIL MUR, F.J. Manero Planella J.M., Metalografía. Edicions UPC. 2005.
- GONZALEZ, A. Tesis Doctoral, Desenvolupament i caracterització d'aliatges de base ferro produïts per aliatge mecànic i solidificació ràpida. UdG. 2005.
- GRENINGER, A., MOORADIAN, V. Strain transformation in metastable beta Cu-Zn and beta Cu-Sn alloys. AIME Trans. 1938.

- GUILMANY, J.M., FERNANDEZ, J. Ciencia y tecnología de materiales con memoria de forma: propiedades y aplicaciones. Técnica metalúrgica Barcelona. 1987.
- HERNANDO, B., SÁNCHEZ LLAMAZARES, J.L., SANTOS, J., PRIDA, V., BALDOMIR, D., SERANTES, D., VARGA, R., GONZALEZ, J. Magnetocaloric effect in melt spun Ni<sub>50.3</sub>Mn<sub>35.5</sub>Sn<sub>14.4</sub> ribbons. Applied Physics letters. 2008.
- HERNANDO, B., SÁNCHEZ LLAMAZARES, J.L., SANTOS, J., ESCODA, LL., SUÑOL, J.J., VARGA, R., BALDOMIR, D., SERANTES, D. Thermal and magnetic field-induced martensite-austenite transition in Ni<sub>50.3</sub>Mn<sub>35.5</sub>Sn<sub>14.4</sub> ribbons. Applied Physics letters. 2008.
- HÖHNE, G., HEMMINGER, W, FLAMMERSHEIM, H.J. Differential scanning calorimetry. Ed Springer. 1996.
- KHOVAILO, V. Thesis Doctoral, Phase transitions and magnetostrains in ferromagnetism shape memory alloys Ni<sub>2+x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Ga. Moscow State University. 2002.
- KITTEL, C. Introducción a la física del estado sólido. Ed. Reverté. 1993.
- KLEIN C., HURLBUT, C.JR. Manual de mineralogía [Basada en la obra de J.Dana]. Ed. Reverté. 1998.
- KRENKE, T., ACET, M., WASSERMAN, E., MOYA, X., MAÑOSA, LI., PLANES, A. Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-In alloys. Physical Review B. 2006.
- KURDJUMOV, G.V. Journal of Metal. 1959.
- LANDAU, L.D., LIFSHITZ, E.M. Física Estadística. Ed. Reverté. 2002.
- LI, Z., JING, C., YUAN, S., CAO, S., ZHANG, J. Observation of exchange bias in the martensitic state of Ni<sub>50</sub>Mn<sub>36</sub>Sn<sub>16</sub> Heusler alloy. Applied Physics letter. Núm. 2005.
- LIFSHIN, E. X-ray characterization of materials. Ed. Wiley VCH. 1999.
- LIU, J. SHEERBAUM N., HINZ D., GUTFLEISCH O., Magnetostructural transformation in Ni-Mn-In-Co ribbons. Applied Physics letters. 2008.
- MASDEU, F. Tesi Doctoral, Estudi termo-mecànic i magneto-mecànic d'aliatges amb memòria de forma ferromagnètics Ni-Fe-Ga. Universitat de les Illes Balears. 2009.

- MCNAUGHTON, J.L. MORTIMER C.T., Calorimèria diferencial de barrido. Ed. Perkin-Elmer. 1975.
- MICHIARDI, A. Tesis Doctoral, Nuevo tratamiento de oxidación en aleaciones Ni-Ti para aplicaciones biomédicas. Caracterización superficial y respuesta biológica in vitro. UPC. 2005.
- MIYAZAKI, S., OTSUKA, K. Proceedings of the MRS international symposium on advanced materials. 1989.
- MORRAL, F.R., JIMENO, E., MOLERA, P. Metalurgia general. Ed. Reverté. 1985.
- 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. 2007.
- MOYA RAPOSO, X. Tesis Doctoral, Comportament vibracional i magnètic d'aliatges funcionals tiups Heusler. Universitat de Barcelona. 2008.
- OLD, B.S. The competitive status of the U.S. steel industry. Ed. National Academy Press. 1985.
- OTSUKA, K., WAYMAN, C.M. Shape Memory Materials . Cambridge University Press. 1999
- PECHARSKY, V.K., ZAVALIJ, P.Y. Fundamentals of powder Diffraction and structural characterization of materials. Ed. Springer. 2005.
- PEÑA, J.A. Aleaciones con memoria de forma, una filosofía diferente en la ingeniería y diseño de materiales. Temes de disseny. 2002.
- POOLE, C.P. JR, OWEN, F. Introducción a la nanotecnología. Ed. Reverté. 2007.
- PONS, J., CESARI, E., SEGUÍ, C., MASDEU, F., SANTAMARTA, R. Ferromagnetic shape memory alloys: Alternatives to Ni-Mn-Ga. Materials Science and Engineering A. 2007.
- SANTAMARTA, R.. Tesis Doctoral, Caracterización de aleaciones base Ni-Ti producidas por solidificación rápida (Melt-spinning). UIB. 2001.
- SANTOS, J.D., SANCHEZ, T., ALVAREZ, P., SANCHEZ, L., SANCHEZ
- SERWAY, R., MOSES, C., MOYER, C. Física moderna. Ed. Thomson. 2006.
- LLAMAZARES, J.L., HERNANDO, B., ESCODA, LL., SUÑOL, J.J., VARGA, R. Microstructure and magnetic properties of Ni<sub>50</sub>Mn<sub>37</sub>Sn<sub>13</sub> Heusler Alloy. Journal of Applied Physics. 2008.

- SUÑOL, J.J. Aliatges metall-metal·loide de base Fe-Ni obtinguts per aliatge mecànic. Scientia gerundense. 1996.
- TONG, H.C. ,WAYMAN, C.M. Characteristic temperatures and other properties of thermoelastic martensites. Acta Metall. 1974
- WARREN, B.E. X-ray diffraction. Ed. Dover. 1990.
- WAYMAN, C.M, DUERING, T.W. An introduction to martensita and shape memory. Dins de “Engineering aspects of shape memory alloys”. Ed. Butterworth-Heinemann. 1990.
- WAYMAN, C.M. Shape memory alloys and related phenomena. Progress in Materials Science. 1992.
- WEBSTER, P.J., ZIEBECK, K.R.A., TOWN, S.L., PEAK, M.S. Magnetic order and phase transition in Ni<sub>2</sub>MnGa. Philos.Mag.B. 1984.
- WILLARD, MERRIT, DEAN, SETTLE. Métodos Instrumentales de Análisis. Grupo Editorial Iberoamérica. 1991.
- WORMALD, J. Métodos de difracción. Ed. Reverté. 1979.
- ZAYAK, A.T. Thesis doctoral. A first-principles investigation of the magnetic, structural and dynamical properties of Ni<sub>2</sub>MnGa. University Duisburg-Essen. 2003.

## 10. 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.
- **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 llei de Fick.
- **DRX:** Difracció de raigs X. Tècnica de caracterització estructural.
- **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 interna:** Correspon a la suma de l'energia cinètica i l'energia potencial de cada partícula considerada dins del sistema.
- **Entalpia:** Variable d'estat termodinàmica definida com la suma de l'energia interna i el producte de la pressió pel volum d'una substància.
- **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.
- **Reacció exotèrmica:** Reacció que desprèn energia en forma de calor. La variació d'entalpia és negativa. És l'oposat d'una reacció endotèrmica.
- **Recristal·lització:** Procés a través del qual es torna a produir el procés de cristallització en una mostra.
- **Relació e/a:** Paràmetre que mesura la concentració d'electrons de valència conductors per àtom, electrons que queden a les últimes dues capes d'electrons de l'àtom.
- **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.

Eva Mayol Duran

3 de Setembre 2012