

## SÍNTESI I CHARACTERITZACIÓ D'ALIATGES AMB MEMÒRIA MAGNÈTICA DE FORMA

**Rosa COLL RIERA**

Dipòsit legal: Gi. 2030-2014  
<http://hdl.handle.net/10803/xxxx>

**ADVERTIMENT.** L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

**ADVERTENCIA.** El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

**WARNING.** Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.



Universitat de Girona

TESI DOCTORAL

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ  
D'ALIATGES AMB MEMÒRIA  
MAGNÈTICA DE FORMA

Rosa Coll Riera

2014





**TESI DOCTORAL**

SÍNTESI I CHARACTERITZACIÓ D'ALIATGES AMB  
MEMÒRIA MAGNÈTICA DE FORMA

Rosa Coll Riera

2014

PROGRAMA DE DOCTORAT EN TECNOLOGIA

Directors:

Lluïsa Escoda  
Joan Josep Suñol

Memòria presentada per a optar al títol de doctor per la  
Universitat de Girona



## **Agraïments**

Voldria expressar el meu gratitud a les persones que m'ajuda't a que la meva tesi fos una realitat:

Primerament, a la Dra. Lluïsa Escoda Acero i el Dr. Joan Josep Suñol per deixar-me formar part del seu grup de recerca de la Universitat de Girona i pel seu guiatge sense el qual no hagués estat possible aquesta tesi.

Al departament de Física i Enginyeria Nuclear de la UPC de que em va permetre treballar en els seus laboratoris i en especial al Dr. Eloi Pineda que em va ensenyar a preparar els aliatges en forma de cinta que han estat l'eix vertebrador d'aquest treball.

Al Serveis Tècnics de Recerca de la Universitat de Girona i en especial al Dr. Joan Pere López Olmedo pel seu ajut en la realització i posterior anàlisi de DSC i DMA, a la Dra. Carme Carulla per la realització del SEM i EDX i al Dr. Xavier Fontrodona per la realització dels XRD i per ensenyar-me l'ús del programa d'identificació de fases (EVA), així com pel seus consells sobre l'optimització de l'extracció de dades procedents dels difractogrames.

Al Dr. Francesc Gispert i Guirado dels Serveis de Recursos Científics i Tècnics de la Universitat Rovira i Virgili per la realització dels difractogrames a baixa temperatura.

Al departament de Física de la Universitat d'Oviedo i en especial a la Dra. Blanca Hernando que ha fet possible la caracterització magnètica de les mostres. Pel mateix motiu al Dr. Mihail Ipatov del Servicio General de Investigación (SGIker) de la Universitat del País Basc.

Als professors del departament de Física de la Universitat de Girona. Jesús Planella, Dr. Josep Massaneda i la Dra. Marianna Soler pel seu suport i ànims en els moments més dificultosos.

Finalment voldria donar les gràcies els meus germans Núria, Pere i Albert per encoratjar-me en aquesta viatge.



## RESUM

Els aliatges magnètics amb memòria de forma es caracteritzen per presentar tant la transformació estructural austenita – martensita com la magnètica (ferromagnetisme – paramagnetisme). El conjunt de propietats els fa candidats a ser emprats en aplicacions com a sensors, actuadors o en sistemes de refrigeració magnètica. Entre els aliatges tipus Heusler que presenten aquest comportament el sistema més estudiat és el Ni-Mn-Ga. Nogensmenys, els darrers anys s'ha desenvolupat l'interès en aliatges sense gal·li, com ara els del sistema Ni-Mn-Sn i Ni-Mn-In.

A la present tesi s'han produït i caracteritzat aliatges d'ambdós sistemes amb diverses especificitats: a) l'element majoritari és el manganès (a la bibliografia tradicionalment ho és el níquel), b) s'ha treballat amb diferents morfologies (massissa, cinta, pols), c) les cintes han estat sotmeses a tractament tèrmic i d) les composicions dels aliatges amb indi o amb estany són equivalents. Les composicions concretes són:  $Mn_{50}Ni_{40-x}Sn_x$  i  $Mn_{50}Ni_{40-x}In_x$  ( $x = 5, 7,5$  o  $10$  % atòmic).

Els capítols 4 i 5 recullen el conjunt de resultats experimentals i la seva anàlisi i discussió. L'estudi s'ha centrat principalment en la transformació estructural que és reversible i histerètica. La transformació ha estat detectada amb els aliatges produïts en forma massissa o de cinta. En canvi, la mòlta mecànica indueix canvis estructurals que inhibeixen la transformació en els aliatges amb forma de pols.

Per altra banda, s'ha constatat una disminució de les temperatures de transformació a mesura que augmenta el contingut en estany o indi (coincideix amb una disminució del paràmetre  $e/a$  relacionat amb el nombre d'electrons als orbitals externs). En el sistema amb estany aquesta relació és lineal. Aquest tipus de dependència ha de permetre seleccionar la composició adient per a desenvolupar aliatges amb la transformació dins d'un interval de temperatures desitjat.



L'anàlisi calorimètrica ens permet establir que els valors més elevats en les variacions entàlpiques i entròpiques es donen en el massís en els aliatges amb indi i a les cintes sense tractar tèrmicament en els aliatges amb estany. Malgrat la fragilitat de les cintes, a les mostres amb estany ha estat possible realitzar mesures dilatomètriques. Respecte la resposta termomagnètica, aquesta és similar a la dels aliatges dels mateixos sistemes rics en níquel.

## RESUMEN

Las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma se caracterizan por presentar tanto la transformación estructural austenita–martensita como la magnética (ferromagnetismo-paramagnetismo). El conjunto de propiedades las hace candidatas a ser utilizadas en diversas aplicaciones como sensores, actuadores o en sistemas de refrigeración magnética. Entre las aleaciones tipo Heusler que muestran este comportamiento el sistema más estudiado es el Ni-Mn-Ga. No obstante, recientemente se ha incrementado el interés en aleaciones sin galio, como las de los sistemas Ni-Mn-Sn y Ni-Mn-In.

En la presente tesis se han producido y caracterizado aleaciones de ambos sistemas con diversas especificidades: a) el elemento mayoritario es el manganeso (en la bibliografía habitualmente es el níquel), b) se ha trabajado con diferentes morfologías (masiva, de cinta, polvo), c) las cintas han estado sometidas a tratamiento térmico y d) las composiciones de las aleaciones con indio o con estaño son equivalentes. Las composiciones concretas son:  $Mn_{50}Ni_{40-x}Sn_x$  i  $Mn_{50}Ni_{40-x}In_x$  ( $x= 5, 7,5$  o  $10$  % atómico).

En los capítulos 4 y 5 se recoge el conjunto de resultados experimentales, conjuntamente con su análisis y discusión. El estudio se ha centrado principalmente en la transformación estructural que es reversible e histerética. Se ha detectado la transformación tanto en las aleaciones masivas como en las cintas. En cambio, la molienda mecánica ha inducido cambios estructurales que inhiben la transformación en las aleaciones en forma de polvo.

Por otra parte, se ha constatado una disminución de las temperaturas de transformación a medida que aumenta el contenido en estaño o indio (coincide con una disminución del parámetro  $e/a$  relacionado con el número de electrones en los orbitales externos). En el sistema con estaño esta relación es lineal. Esta dependencia debe permitir la selección de la composición adecuada para la

producción de aleaciones con la transformación dentro de un intervalo de temperaturas deseado.

El análisis calorimétrico ha permitido establecer que los valores más elevados en los cambios entrópicos y entálpicos se dan en el masivo en las aleaciones con indio y en las cintas no tratadas térmicamente en las aleaciones con estaño. Por otra parte, a pesar de la fragilidad de las cintas en las muestras con estaño ha sido posible realizar medidas dilatométricas. Con respecto a la respuesta termomagnética, es similar a la de las aleaciones de ambos sistemas ricas en níquel.

## ABSTRACT

Ferromagnetic shape memory alloys are characterized by both the structural austenite to martensite transformation and also by the magnetic transition from ferromagnetism to paramagnetism. The set of properties make them candidates for use in several applications such as sensors, actuators or magnetic refrigeration systems. Among the Heusler type alloys that exhibit this behavior the most studied system is the Ni-Mn-Ga. However, it has recently been increased the interest for gallium free alloys, such as systems Ni-Mn-Sn and Ni-Mn-In.

In the present thesis have been produced and characterized alloys from both systems with different specificities: a) the majority element is manganese (in the literature it is usually nickel), b) alloys with different morphologies were produced (bulk, ribbon, powder), c) the ribbons have been annealed and d) the composition of the alloys with indium is an equivalent. The specific compositions are:  $Mn_{50}Ni_{40-x}Sn_x$  and  $Mn_{50}Ni_{40-x}In_x$  ( $x = 5, 7.5$  or  $10$  atomic %).

This set of experimental results are reported in chapters 4 and 5, together with its analysis and discussion. The study has been focused mainly on the structural transformation that is reversible and hysteretic. Transformation has been detected in the massive alloys and also in ribbons. However, the mechanical grinding has induced structural changes which inhibit transformation in alloys with powder morphology.

Moreover, it was found a decrease in transformation temperatures with increasing the content of tin or indium (it coincides with a decrease of the parameter  $e/a$  related to the number of electrons in outer orbitals). In the system with tin this relationship is linear. This dependence must allow the selection of the appropriate composition for the production of alloys with transformation within a desired temperature range.

The calorimetric analysis has established that the highest values in the entropy and enthalpy changes occur in bulk alloys (indium samples) and in as quenched ribbons (tin samples). Moreover, despite the fragility of the ribbon dilatometry experiments has been performed in tin alloys. With respect to the thermomagnetic response, it is similar to that of alloys of the same systems but nickel rich.

**Índex:**

<b>Llista d'abreviatures</b>	<b>xv</b>
<b>Índex de Figures</b>	<b>xix</b>
<b>Índex de Taules</b>	<b>xxix</b>
<b>Llistat de Publicacions</b>	<b>xxxiii</b>

**Capítol 1:**

<b>Introducció i objectius.</b>	<b>1</b>
1.1.- Introducció General.	<b>3</b>
1.2.- Objectius.	<b>5</b>
1.3.- Esquema de treball.	<b>8</b>

**Capítol 2:****Aliatges magnètics amb memòria de forma**

2.1.- La transformació martensítica.	<b>11</b>
2.2.- Efecte de memòria de forma magnètic.	<b>18</b>
2.3.- Propietats estructurals dels aliatges Heusler de base Ni-Mn	<b>22</b>
2.4.- Aplicacions dels aliatges de memòria de forma magnètics.	<b>30</b>

**Capítol 3:**

<b>Tècniques de producció i tècniques de caracterització.</b>	<b>33</b>
3.1.- Tècniques de Producció.	<b>35</b>
3.1.1.- Fusió en forn d'arc elèctric (Arc Melting).	<b>35</b>
3.1.1.1.- Preparació de les mostres.	<b>36</b>
3.1.1.2.- Condicions de producció.	<b>36</b>
3.1.2.- Solidificació ràpida (Melt Spinning).	<b>37</b>
3.1.2.1.- Preparació de les mostres.	<b>38</b>
3.1.1.2.- Condicions de treball.	<b>39</b>
3.1.1.3.- Producció.	<b>39</b>
3.1.3.- Mòlta mecànica (Mechanical Milling).	<b>39</b>
3.1.3.1.- Preparació de les mostres.	<b>41</b>
3.1.3.2.- Condicions de treball.	<b>41</b>
3.2.- Tècniques experimentals.	<b>41</b>
3.2.1.- Tècniques d'anàlisi tèrmica (DSC i TMA).	<b>41</b>
3.2.1.1.- Preparació de les mostres.	<b>41</b>
3.2.2.- Difracció de raigs X (XRD).	<b>45</b>
3.2.1.1.- Preparació de les mostres.	<b>46</b>
3.2.3. - Microscòpia electrònica de rastreig (SEM) i microanàlisi (EDX).	<b>46</b>
3.2.3.1.- Preparació de les mostres.	<b>47</b>
3.2.4.- Magnetometria de mostra vibrant VSM i PPMS	<b>48</b>
3.2.4.1.- Preparació de les mostres.	<b>49</b>

**Capítol 4:**

<b>Resultats i anàlisi de dades dels aliatges <math>Mn_{50}Ni_{50-x}Sn_x</math>.</b>	<b>51</b>
4.1.- Aliatges en forma de cinta obtinguts mitjançant solidificació ràpida (Melt Spinning).	<b>53</b>
4.1.1.- Obtenció de les cintes i nomenclatura	<b>53</b>
4.2.- Anàlisi composicional de les cintes (EDX).	<b>54</b>
4.3.- Caracterització estructural de les cintes (XRD).	<b>56</b>
4.3.1.- Caracterització estructural de les cintes tractades tèrmicament.	<b>65</b>
4.3.2.- Caracterització estructural del massís.	<b>71</b>
4.3.3.- Caracterització estructural de les cintes molturades.	<b>77</b>
4.4.- Caracterització tèrmica.	<b>81</b>
4.4.1.- Temperatures de transició.	<b>81</b>
4.4.2.- Paràmetres termodinàmics.	<b>84</b>
4.5.- Comportament termoelàstic.	<b>98</b>
4.6.- Caracterització morfològica de les cintes.	<b>101</b>
4.7.- Caracterització magnètica de les cintes.	<b>110</b>



**Capítol 5:**

<b>Resultats i anàlisi de dades de les cintes <math>Mn_{50}Ni_{50-x}In_x</math>.</b>	<b>121</b>
5.1.- Aliatges en forma de cinta obtinguts mitjançant solidificació ràpida (Melt Spinning).	<b>123</b>
5.1.1- Obtenció de les cintes i nomenclatura.	<b>123</b>
5.2.- Anàlisi composicional de les cintes (EDX).	<b>124</b>
5.3.- Caracterització estructural de les cintes (XRD).	<b>125</b>
5.3.1.- Caracterització estructural de les cintes tractades tèrmicament.	<b>131</b>
5.3.1.1.- Comparació estructural de les cintes abans i després del tractament tèrmic.	<b>135</b>
5.3.2.- Caracterització estructural del massís (XRD).	<b>136</b>
5.3.2.1.- Comparativa dels paràmetres estructurals de massissos i cintes.	<b>140</b>
5.3.3.- Caracterització estructural de les cintes molturades.	<b>141</b>
5.4.- Caracterització tèrmica	<b>144</b>
5.4.1.- Temperatures de transició.	<b>144</b>
5.4.2.- Paràmetres termodinàmics.	<b>146</b>
5.5.- Caracterització morfològica de les cintes.	<b>156</b>
5.6.- Caracterització magnètica de les cintes.	<b>164</b>

**Capítol 6:**

**Conclusions. 171**

**Bibliografia 177**



## *Llista d'abreviatures*

<b>10M</b>	Estructura martensítica modulada (10 posicions atòmiques)
<b>14M</b>	Estructura martensítica modulada (14 posicions atòmiques)
$\Delta G^{A \rightarrow M}$	Variació de l'energia lliure de Gibbs en la transformació austenita-martensita.
$\Delta E_{req}$	Energia per moure les macles / reorientar les variants.
$\Delta H$	Variació d'entalpia
$\Delta H_c$	Variació d'entalpia en el procés de refredament.
$\Delta H_h$	Variació d'entalpia en el procés d'escalfament
$\Delta S$	Variació d'entropia
$\Delta S_c$	Variació d'entropia en el procés de refredament
$\Delta S_h$	Variació d'entropia en el procés d'escalfament
$\Delta T$	Amplada de la histèresi tèrmica
$\varphi$	Angle entre el pla de lliscament i la direcció de l'esforç aplicat.
$\lambda$	Angle que forma la direcció de lliscament amb la direcció de l'esforç aplicat.
$\sigma$	Esforç aplicat.
$T_{mag}$	Cisalla generada per la rotació del moment magnètic.
$T_{req}$	Esforç de cisalla requerit per al procés de reorientació de variants.
$A_f$	Temperatura final de la transformació austenita – martensita.
<b>AM</b>	Arc-melting: tècnica de producció del massís mitjançant forn amb descàrrega d'arc elèctric.
$A_s$	Temperatura inicial de la transformació martensita – austenita.
<b>B2</b>	Estructura cúbica tipus CICs (classificació Strukturbericht).

<b>C<sub>p</sub></b>	Capacitat calorífica a pressió constant.
<b>C<sub>p A</sub></b>	Capacitat calorífica a pressió constant de la fase austenítica.
<b>C<sub>p M</sub></b>	Capacitat calorífica a pressió constant de la fase martensítica.
<b>DSC</b>	Differential scanning calorimetry: calorimetria diferencial
<b>e/a</b>	Nombre d'electrons dels orbitals més externs per àtom
<b>EAF</b>	Electric arc furnace: Forn d'arc elèctric.
<b>EDX</b>	Energy dispersive X-ray: tècnica de microanàlisis per dispersió d'energies dels raigs X.
<b>FC</b>	Mesura termomagnètica en refredament quan s'aplica un camp extern.
<b>fcc</b>	Estructura cúbica centrada en les cares
<b>FH</b>	Mesura termomagnètica en escalfament quan s'aplica un camp extern.
<b>FSMA</b>	Aliatges magnètics amb memòria de forma.
<b>G<sub>A</sub></b>	Energia lliure de Gibbs de la fase austenita.
<b>G<sub>M</sub></b>	Energia lliure de Gibbs de la fase martensita.
<b>K<sub>1</sub></b>	Constant d'anisotropia magnetocristal·lina de segon ordre,
<b>K<sub>2</sub></b>	Constant d'anisotropia magnetocristal·lina de quart ordre
<b>K<sub>u</sub></b>	Constant d'anisotropia magnetocristal·lina
<b>L1<sub>0</sub></b>	Estructura tetragonal dels aliatges tipus Heusler (classificació Strukturbericht).
<b>L2<sub>1</sub></b>	Estructura cúbica típica dels aliatges tipus Heusler. (classificació Strukturbericht).
<b>MAE</b>	Magnetocrystalline anisotropy energy: Energia d'anisotropia magnetocristal·lina.
<b>MIR</b>	Magnetically induced reorientation: Reorientació induïda magnèticament.

<b>MM</b>	Mechanical milling: tècnica de producció de pólvores anomenada mòlta mecànica.
<b>MS</b>	Melt spinning: tècnica de producció de cintes de la roda freda. $M_f$ Temperatura final de la transformació de austenita a martensita.
$M_s$	Temperatura inicial de la transformació de austenita a martensita.
<b>MSMA</b>	Aliatges magnètics amb memòria de forma.
<b>MSME</b>	Memory shape magnètic effect: efecte memòria de forma magnètic.
<b>PPMS</b>	Physical Property Measurement System: Equipo de medida termomagnètica.
<b>SEM</b>	Scanning electron microscopy: microscòpia electrònica de rastreig.
<b>SMA</b>	Aliatges amb memòria de forma.
<b>T</b>	Temperatura ambient.
$T_0$	Temperatura d'equilibri termodinàmic.
$T_A$	Temperatura austenítica de pic
$T_{C_M}$	Temperatura de Curie de la fase martensita.
$T_M$	Temperatura martensítica de pic.
<b>TMA</b>	Thermo mechanical analysis: anàlisi termomecànica.
<b>VSM</b>	Vibrating sample magnetometry: Magnetometria de mostra vibrant
<b>XRD</b>	X-ray powder diffractometer: Difracció de raigs X.
<b>X<sub>2</sub>YZ</b>	Fórmula dels aliatges estequiomètrics tipus Heusler
<b>ZFC</b>	Mesura termomagnètica en refredament en absència de camp magnètic extern.



**Índex de Figures**

<b>Figura 1. 1.</b> Esquema del protocol de treball per a l'elaboració de l'estudi.	3
<b>Figura 2. 1.</b> a) Estructura de la fase austenita (punts blancs i negres) i de la fase martensita (punts negres), b) representa la distorsió de Bain, en la que en aquest cas, la fase austenita experimenta una contracció en l'eix z i una expansió en els eixos x i y [Masdeu, 2009]	12
<b>Figura 2. 2.</b> Representació del mecanisme de creixement de la fase martensítica en el si de la matriu austenítica [Masdeu,2009].	14
<b>Figura 2. 3.</b> Variació de l'energia lliure de Gibbs de la fase martensita ( $G_M$ ) i de l'austenita ( $G_A$ ) en funció la temperatura [Seda, 2010].	15
<b>Figura 2. 4.</b> Representació gràfica de les temperatures on comencen i acaben la transformació austenita martensita i la seva inversa [Masdeu, 2009].	17
<b>Figura 2. 5.</b> Esquema de l'efecte de memòria de forma magnètic [Seda, 2010]	20
<b>Figura 2. 6.</b> Efecte de forma magnètic en aliatges de la família Ni-Mn-Ga [Marioni, 2004].	22
<b>Figura 2. 7.</b> Esquema d'una estructura $L2_1$ de composició arbitrària [Carrillo,2012].	24
<b>Figura 2. 8.</b> Esquema de l'estructura $L2_1$ d'un aliatge tipus Heusler de composició arbitrària [Lou, 2008].	25
<b>Figura 2. 9.</b> Esquema d'una estructura B2 de composició arbitrària [Carrillo ,2012].	26
<b>Figura 2. 10.</b> Relació entre l'estructura $L2_1$ (austenita) $L1_0$ (martensita) de composició arbitrària mostrada en 3D [Carrillo, 2012].	26
<b>Figura 2. 11.</b> Esquema de l'estructura $L1_0$ de composició arbitrària mostrada en la figura esquerra on es veu la representació en 3D. A dalt a la dreta hi ha la vista lateral i a la part de sota es visualitza la base [Carrillo, 2012].	27



<b>Figura 2. 12.</b> A l'esquerra es mostra l'estructura modulada 10M i a la dreta l'estructura 14 M vistes en 3D i lateralment [Carrillo, 2012].	28
<b>Figura 2. 13.</b> Esquema de l'evolució de les estructures en funció de la temperatura i de la composició.	29
<b>Figura 2. 14.</b> Relacions e/a amb el tipus d'estructura (a) NiMnSn, (b) NiMnIn (c) NiMnGa [Moya, 2006].	29
<b>Figura 2. 15.</b> Relació entra la temperatura d'inici de la transformació martensítica i e/a [Krenke, 2007].	30
<b>Figura 2. 16.</b> Esquema de funcionament d'un simple cristall d'un aliatge MSMA com actuator [Seda, 2010]	31
<b>Figura 2. 17.</b> Esquema comparatiu de funcionament d'un circuit magnètic refrigerant i un convencional de vapor.	32
<b>Figura 3. 1.</b> a) Visió de tot l'equip, b) visió de l'equip amb la tanca de seguretat oberta	36
<b>Figura 3. 2.</b> Vista de la càmera interior de l'equip solidificació ràpida emprat on es pot veure la roda i el sistema d'inducció.	38
<b>Figura 3. 3.</b> Una vista de la càmera interior del micromolí Pulverisette 7, on es pot veure els dos contenidors.	40
<b>Figura 3. 4.</b> Vista frontal de l'equip de calorimetria diferencial DSC 822 de la casa comercial Mettler-Toledo.	42
<b>Figura 3. 4.</b> a) Vista frontal de l'equip. A la part superior es troba el mòdul canviable (Anàlisi calorimètric i Anàlisi Termomecànic), b) sistema de subjecció de la proveta.	44
<b>Figura 3. 5.</b> a) Vista frontal del difractòmetre de pols. b) Vista en perspectiva del difractòmetre de monocristall.	46
<b>Figura 3. 6.</b> Perspectiva de l'equip de microscòpia electrònica de rastreig. En la part de davant s'observa la columna d'acceleració d'electrons.	47
<b>Figura 3. 7.</b> Equip VSM Versalab QD emprat per a l'anàlisi magnètica de les mostres.	48
<b>Figura 3. 9.</b> Equip PPMS QD 6000 dels serveis SGIker de la Universitat del País Vasc.	49
<b>Figura 4.1.</b> Difractograma de raigs X de la mostra $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$ . L'estructura martensítica és la monoclínic modulada 14M.	57

<b>Figura 4.2.</b> Detall de la figura 4.1 entre els angles $40^\circ$ i $46^\circ$ ( $Mn_{50}Ni_{40}Sn_5$ )	58
<b>Figura 4.3.</b> Difractograma de raigs X de la mostra $Mn_{50}Ni_{42.5}Sn_{7.5}$ . L'estructura martensítica és la monoclínic modulada 14M.	59
<b>Figura 4.4.</b> Detall figura 4.3 entre els angles $40^\circ$ i $46^\circ$ ( $Mn_{50}Ni_{42.5}Sn_{7.5}$ ).	60
<b>Figura 4.5.</b> Difractograma de raigs X de la mostra $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$ . La estructura és cubica centrada a les cares tipus $L2_1$ .	61
<b>Figura 4.6.</b> Difractograma de raigs X de la mostra $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$ . Detall de la zona corresponent a la reflexió 3 1 1 de l'estructura cubica centrada a les cares tipus $L2_1$ .	61
<b>Figura 4.7.</b> Representació dels paràmetres de cel·la i del volum normalitzat en funció del percentatge d'estany pels aliatges $Mn_{50}Ni_{50-x}Sn_x$ .	63
<b>Figura 4. 8.</b> Difractograma de raigs X de la mostra $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$ a la temperatura de 123K. La fase majoritària a la mostra és la austenítica $L2_1$ .	64
<b>Figura 4. 9.</b> Difractograma de raigs X de la mostra tractada tèrmicament $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$ . La fase martensítica té una estructura monoclínic 14M.	66
<b>Figura 4. 10.</b> Difractograma de raigs X de la mostra tractada tèrmicament $Mn_{50}Ni_{42.5}Sn_{7.5}$ . L'estructura martensítica és monoclínic 14M	67
<b>Figura 4. 11.</b> Difractograma de raigs X de la mostra $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$ tractada tèrmicament. La figura mostra una fase austenítica amb una estructura cúbica $L2_1$ .	68
<b>Figura 4.12.</b> Difractograma de raigs X de la mostra massissa de composició $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$ .L'estructura de la fase martensítica és monoclínic modulada 14M.	71
<b>Figura 4.13.</b> Detall figura 4.13 entre els angles $40^\circ$ i $46^\circ$ .	72
<b>Figura 4.14.</b> Difractograma de raigs X de la mostra massissa de composició $Mn_{50}Ni_{42.5}Sn_{7.5}$ .L'estructura de la fase martensítica és monoclínic modulada 14M.	72
<b>Figura 4.15.</b> Difractograma de raigs X de la mostra massissa de	

composició $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$ . L'estructura de la fase austenítica és la $L2_1$ .	73
<b>4. 16.</b> Difractograma de raigs X de l'aliatge massís de composició $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$ . Correspon a una estructura cúbica del tipus $L2_1$ amb un òxid ric en manganès.	74
<b>Figura 4. 17.</b> Volums equivalents en funció de la composició en estany de les mostres massissa, cinta i cinta tractada tèrmicament.	77
<b>Figura 4. 18.</b> Difractograma de raigs X de la mostra en pols $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$ . L'estructura de la fase no oxidada s'identifica com cúbica.	78
<b>Figura 4. 19.</b> Difractograma de raigs X de la mostra en pols $Mn_{50}Ni_{42,5}Sn_{7,5}$ amb una estructura cúbica. S'observa també els pics de reflexió d'un òxid ric en manganès i, probablement, el d'una fase rica en estany.	79
<b>Figura 4. 20.</b> Difractograma de raigs X de la mostra en pols $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$ . L'estructura és cúbica. S'observa també els pics de reflexió d'un òxid ric en manganès i, probablement, el d'una fase rica en estany.	80
<b>Figura 4. 21.</b> Representació dels processos de transformació austenita-martensita en funció la temperatura pels tres aliatges amb estany.	82
<b>Figura 4. 22.</b> Representació del mètode de determinació de les temperatures característiques i la histèresi de la transformació reversible austenita – martensita de l'aliatge Sn5.	83
<b>Figura 4. 23.</b> Corba DSC de la transformació reversible austenita – martensita de l'aliatge Sn7,5	83
<b>Figura 4.2 4.</b> Corba DSC de la transformació reversible austenita – martensita de l'aliatge Sn10.	84
<b>Figura 4. 25.</b> Comparativa entre la funció flux de calor i la variació de la capacitat calorífica per l'aliatge $Mn_{50}Ni_{42,5}Sn_{7,5}$ .	86
<b>Figura 4. 26.</b> Corbes calorimètriques de l'aliatge $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$ obtingut en forma de cinta després del tractament tèrmic.	88
<b>Figura 4. 27.</b> Corbes calorimètriques de l'aliatge $Mn_{50}Ni_{42,5}Sn_{7,5}$ obtingut en forma de cinta després del tractament tèrmic.	89
<b>Figura 4. 28.</b> Corbes calorimètriques de l'aliatge $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$ obtingut en forma de cinta després del tractament tèrmic.	89
<b>Figura 4. 29.</b> Corbes calorimètriques de l'aliatge $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$ obtingut en forma massissa.	91

<b>Figura 4. 30.</b> Corbes calorimètriques de l'aliatge $Mn_{50}Ni_{42,5}Sn_{7,5}$ obtingut en forma massissa.	92
<b>Figura 4. 31.</b> Corbes calorimètriques de l'aliatge $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$ obtingut en forma massissa	92
<b>Figura 4. 32.</b> Temperatura d'inici de la transformació martensítica en funció del paràmetre e/a.	95
<b>Figura 4. 33.</b> Entalpia de la transformació martensítica en funció del paràmetre e/a.	96
<b>Figura 4. 34.</b> Entropia de la transformació martensítica en funció del paràmetre e/a.	96
<b>Figura 4. 35.</b> Corbes calorimètriques dels aliatges en forma de pols: a) $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$ , b) $Mn_{50}Ni_{42,5}Sn_{7,5}$ i c) $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$ .	97
<b>Figura 4. 36.</b> Gràfiques de dilatomètria de la cinta de l'aliatge $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$ pel procés: (a) d'escalfament i (b) de refredament.	99
<b>Figura 4. 37.</b> Gràfiques de dilatomètria de la cinta de l'aliatge $Mn_{50}Ni_{42,5}Sn_{7,5}$ pel procés: (a) d'escalfament i (b) de refredament.	100
<b>Figura 4. 38.</b> Micrografies a, b i c corresponents a les composicions $Mn_{50}Ni_{50-x}Sn_x$ on x en a és 5, en b és 7,5 i en c és 10 de les cintes sense tractament tèrmic i per la cara brillant (superfície lliure). Escales barres a les micrografies: 5, 5 i 6 $\mu m$ per a), b) i c) respectivament.	102
<b>Figura 4. 39.</b> Micrografies a, b i c corresponen a les composicions $Mn_{50}Ni_{50-x}Sn_x$ on x en a és 5, en b és 7,5 i en c és 10 de les cintes amb tractament tèrmic en la cara brillant. Escales barres a les micrografies: 6, 6 i 9 $\mu m$ per a), b) i c) respectivament.	104
<b>Figura 4. 40.</b> Micrografies a, b i c corresponent a les composicions $Mn_{50}Ni_{50-x}Sn_x$ on x en a) és 5, en b) és 7,5 i en c) és 10 de les cintes sense tractament tèrmic en la cara de contacte amb la roda. Escales barres a les micrografies: 4, 4 i 4 $\mu m$ per a), b) i c) respectivament	105
<b>Figura 4. 41.</b> Micrografies a, b i c corresponent a les composicions $Mn_{50}Ni_{50-x}Sn_x$ on x en a és 5, en b és 7,5 i en c és 10 de les cintes amb tractament tèrmic en la cara de contacte amb la roda. Escales barres a les micrografies: 5, 5 i 2 $\mu m$ per a), b) i c) respectivament.	106
<b>Figura 4. 42.</b> Micrografies de les cintes sense tractament tèrmic (as quenched): a) $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$ , b) $Mn_{50}Ni_{42,5}Sn_{7,5}$ i c) $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$ . Escales barres a les micrografies: 5, 5 i 5 $\mu m$ per a), b) i c) respectivament.	108

<b>Figura 4. 43.</b> Micrografies de les cintes amb tractament tèrmic (as annealed): a) $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$ , b) $Mn_{50}Ni_{42.5}Sn_{7.5}$ i c) $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$ . Escales barres a les micrografies: 4, 6 i $4\mu m$ per a), b) i c) respectivament	109
<b>Figura 4. 44.</b> a) Magnetització en funció de la temperatura de la mostra Sn10 quan s'aplica un camp magnètic de 50 Oe, b) representació del procés directe, FH, i del invers, FC, en presència del camp magnètic extern i ZFC que és el procés sense camp magnètic.	112
<b>Figura 4. 45.</b> Representació de la derivada de la magnetització respecte la temperatura en funció de la temperatura de la mostra Sn10 quan s'aplica un camp magnètic de 50 Oe.	113
<b>Figura 4. 46.</b> Magnetització en funció de la temperatura de la mostra Sn10 quan s'aplica un camp magnètic de 30kOe.	113
<b>Figura 4. 47.</b> Component real de la susceptibilitat magnètica AC en funció de la temperatura de la mostra Sn10 quan s'aplica un camp magnètic de 50 Oe.	114
<b>Figura 4. 48.</b> Component imaginària de la susceptibilitat magnètica AC en funció de la temperatura de la mostra Sn10 quan s'aplica un camp magnètic de 50 Oe.	114
<b>Figura 4. 49.</b> Magnetització en funció del camp magnètic aplicat de la mostra Sn10 a les temperatures de 120 i de 170 K.	115
<b>Figura 4. 50.</b> Magnetització en funció del camp magnètic aplicat de la mostra Sn10 tractada tèrmicament a les temperatures de 120 i de 170 K.	116
<b>Figura 4. 51.</b> Magnetització en funció del camp magnètic aplicat (fins a 200 Oe) de la mostra Sn10 a les temperatures de 120 i de 170 K.	117
<b>Figura 4. 52.</b> Resistència elèctrica en funció de la temperatura de la mostra Sn10.	117
<b>Figura 4. 53.</b> Magnetització en funció de la temperatura per la mostra Sn7,5 quan s'aplica un camp magnètic 1T.	118
<b>Figura 5. 1.</b> Difractograma de raigs X de la mostra $Mn_{50}Ni_{45}In_5$ . L'estructura martensítica és la modulada monoclínic 14M.	126
<b>Figura 5. 2.</b> Detall figura 5.1 entre els angles $38^{\circ}$ i $54^{\circ}$	126
<b>Figura 5. 3.</b> Difractograma de raigs X de la mostra $Mn_{50}Ni_{42.5}In_{7.5}$ . La fase martensítica és la monoclínic modulada 14M.	127

<b>Figura 5. 4.</b> Detall figura 5.3 entre els angles $38^{\circ}$ i $54^{\circ}$	128
<b>Figura 5. 5.</b> Difractograma de raigs X de la mostra $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$ . L'estructura és cubica centrada a les cares tipus B2.	129
<b>Figura 5. 6.</b> Difractograma de raigs X de la mostra $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$ a la temperatura 123K. La fase majoritària a la mostra és la B2.	130
<b>Figura 5. 7.</b> Difractograma de raigs X de la mostra tractada tèrmicament $Mn_{50}Ni_{45}In_5$ . L'estructura martensítica correspon a una monoclínic modulada 14M.	131
<b>Figura 5. 8.</b> Detall figura 5.7 entre els angles $17^{\circ}$ i $25^{\circ}$ .	132
<b>Figura 5. 9.</b> Difractograma de raigs X de la mostra tractada tèrmicament $Mn_{50}Ni_{42,5}In_{7,5}$ . La fase martensítica correspon a una estructura monoclínic 14M.	132
<b>Figura 5. 10.</b> Detall figura 5.9 entre els angles $17^{\circ}$ i $25^{\circ}$	133
<b>Figura 5. 11.</b> Difractograma de raigs X de la mostra tractada tèrmicament $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$ . L'estructura és austenita L2 <sub>1</sub> .	134
<b>Figura 5. 12.</b> Detall figura 5.11 entre els angles $22^{\circ}$ i $26^{\circ}$	134
<b>Figura 5. 13.</b> Difractograma de raigs X de la mostra massissa $Mn_{50}Ni_{45}In_5$ . L'estructura martensítica és monoclínic modulada 14M.	137
<b>Figura 5. 14.</b> Difractograma de raigs X de la mostra massissa $Mn_{50}Ni_{42,5}In_{7,5}$ . L'estructura martensítica és monoclínic modulada 14M.	137
<b>Figura 5. 15.</b> Difractograma de raigs X de la mostra $Mn_{50}Ni_{42,5}In_{7,5}$ . S'observa que aquesta mostra té una estructura principal martensítica modulada 14M i dues fases minoritàries.	138
<b>Figura 5. 16.</b> Difractograma de raigs X de la mostra massissa $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$ . L'estructura és l'austenita B2.	139
<b>Figura 5. 17.</b> Volums equivalents en funció de la composició en indi de les mostres massissa, cinta i cinta tractada tèrmicament.	141
<b>Figura 5. 18.</b> Difractograma de raigs X de la mostra en pols $Mn_{50}Ni_{45}In_5$ . L'estructura martensítica és monoclínic 14M amb la presència d'un òxid.	142
<b>Figura 5. 19.</b> Difractograma de raigs X de la mostra en pols $Mn_{50}Ni_{42,5}In_{7,5}$ . L'estructura martensítica és monoclínic 14M amb la presència d'un òxid.	143
<b>Figura 5. 20.</b> Difractograma de raigs X de la mostra en pols	

Mn <sub>50</sub> Ni <sub>40</sub> In <sub>10</sub> . L' estructura és austenítica L2 <sub>1</sub> amb la presència d'un òxid.	143
<b>Figura 5. 21.</b> Corbes calorimètriques de l'aliatge Mn <sub>50</sub> Ni <sub>45</sub> In <sub>5</sub>	144
<b>Figura 5. 22.</b> Corbes calorimètriques de l'aliatge Mn <sub>50</sub> Ni <sub>42,5</sub> In <sub>7,5</sub> .	145
<b>Figura 5. 23.</b> Corbes calorimètriques de l'aliatge Mn <sub>50</sub> Ni <sub>40</sub> In <sub>10</sub> .	145
<b>Figura 5. 24.</b> Corbes calorimètriques de l'aliatge Mn <sub>50</sub> Ni <sub>45</sub> In <sub>5</sub> obtingut en forma de cinta després del tractament tèrmic.	149
<b>Figura 5. 25.</b> Corbes calorimètriques de l'aliatge Mn <sub>50</sub> Ni <sub>42,5</sub> In <sub>7,5</sub> obtingut en forma de cinta després del tractament tèrmic.	150
<b>Figura 5. 26.</b> Corbes calorimètriques de l'aliatge Mn <sub>50</sub> Ni <sub>40</sub> In <sub>10</sub> obtingut en forma de cinta després del tractament tèrmic.	150
<b>Figura 5. 27.</b> Corbes calorimètriques de l'aliatge Mn <sub>50</sub> Ni <sub>45</sub> In <sub>5</sub> obtingut en forma massissa.	152
<b>Figura 5. 28.</b> Corbes calorimètriques de l'aliatge Mn <sub>50</sub> Ni <sub>42,5</sub> In <sub>7,5</sub> obtingut en forma massissa.	153
<b>Figura 5. 29.</b> Corbes calorimètriques de l'aliatge Mn <sub>50</sub> Ni <sub>40</sub> In <sub>10</sub> obtingut en forma massissa.	153
<b>Figura 5. 30.</b> Micrografies a, b i c corresponents a les composicions Mn <sub>50</sub> Ni <sub>50-x</sub> In <sub>x</sub> on x en a) és 5, en b) és 7,5 i en c) és 10 de les cintes sense tractament tèrmic i per la cara brillant (superfície lliure). Escales barres a les micrografies: 5, 5 i 1 μm per a), b) i c) respectivament.	157
<b>Figura 5. 31.</b> Micrografies a, b i c corresponents a les composicions Mn <sub>50</sub> Ni <sub>50-x</sub> In <sub>x</sub> on x en a) és 5, en b) és 7,5 i en c) és 10 de les cintes sense tractament tèrmic en la cara de contacte amb la roda. Escales barres a les micrografies: 2, 5 i 5 μm per a), b) i c) respectivament.	159
<b>Figura 5. 32.</b> Micrografies de les cintes sense tractament tèrmic (zona fracturada) a) Mn <sub>50</sub> Ni <sub>45</sub> In <sub>5</sub> , b) Mn <sub>50</sub> Ni <sub>42,5</sub> In <sub>7,5</sub> i c) Mn <sub>50</sub> Ni <sub>40</sub> In <sub>10</sub> . Escales barres a les micrografies: 5, 2 i 9 μm per a), b) i c) respectivament.	160
<b>Figura 5. 33.</b> Micrografies a, b i c corresponents a les composicions Mn <sub>50</sub> Ni <sub>50-x</sub> In <sub>x</sub> on x en a) és 5, en b) és 7,5 i en c) és 10 de les cintes amb tractament tèrmic i per la cara brillant (superfície lliure). Escales barres a les micrografies: 20, 60 i 90 μm per a), b) i c) respectivament.	162
<b>Figura 5. 34.</b> Micrografies a, b i c corresponents a les composicions Mn <sub>50</sub> Ni <sub>50-x</sub> In <sub>x</sub> on x en a) és 5, en b) és 7,5 i en c) és 10 de les cintes amb tractament tèrmic en la cara de contacte amb la roda. Escales barres a les micrografies: 9, 4 i 4 μm per a), b) i c) respectivament.	163

- Figura 5. 35.** Micrografies de les cintes amb tractament tèrmic (zona fracturada) a)  $Mn_{50}Ni_{45}In_5$ , b)  $Mn_{50}Ni_{42,5}In_{7,5}$  i c)  $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$ . Escales barres a les micrografies: 9, 9 i 9  $\mu m$  per a), b) i c) respectivament. 164
- Figura 5. 36.** Representació de la magnetització en funció de la temperatura de la mostra  $In_{7,5}$  quan s'aplica un camp magnètic 50Oe, 500Oe, 5kOe i 30kOe. 165
- Figura 5. 37.** Representació de la diferencia en la magnetització de les fases austenita i martensita en funció del camp magnètic a diferents temperatures d'isoterma. 166
- Figura 5. 38.** Representació de la magnetització en funció de la temperatura de la mostra  $In_{10}$  quan s'aplica un camp magnètic 50Oe, 500Oe, 5kOe i 30kOe. 167
- Figura 5. 39.** Representació de la magnetització (fins a 2000 Oe) en funció del camp magnètic a diferents temperatures d'isoterma. 168
- Figura 5. 40.** Representació de la magnetització (fins a 50 kOe) en funció del camp magnètic a diferents temperatures d'isoterma. 168
- Figura 5. 41.** Components de la susceptibilitat dinàmica en funció de la temperatura (camp extern de 50 Oe). 169





**Índex de Taules**

<b>Taula 4. 1.</b> Electrons externs emprats pel càlcul de la relació e/a.	55
<b>Taula 4. 2.</b> Contingut, expressat en tant per u, dels diferents elements a cada mostra i el paràmetre e/a calculat a partir de les composicions determinades mitjançant EDX.	56
<b>Taula 4. 3.</b> Paràmetres de cel·la i estructura cristal·lina per a cada composició.	62
<b>Taula 4. 4.</b> Comparació dels paràmetres de cel·la, estructures i volums equivalents de les mostres sense tractar i tractades tèrmicament.	70
<b>Taula 4. 5.</b> Esta representada la relació entra la composició, els paràmetres de cel·la i l'estructura cristal·lina dels aliatges en forma massissa.	75
<b>Taula 4. 6.</b> Comparació dels paràmetres de cel·la, estructures i volums equivalents de la cinta i del massís per a cada un dels aliatges.	76
<b>Taula 4. 7.</b> Temperatures inicial, final i histèresi tèrmica de les martensites i austenites determinades per DSC en funció del contingut d'estany.	82
<b>Taula 4. 8.</b> Relació entre el contingut de Sn i les variacions d'entalpia i entropia de la transformació austenita-martensita dels aliatges del sistema Mn-Ni-Sn	85
<b>Taula 4. 9.</b> Relació entre el contingut de Sn i les Cp abans i després de la transformació martensítica.	87
<b>Taula 4. 10.</b> Comparació de les temperatures característiques dels aliatges sense tractament i tractats tèrmicament.	90
<b>Taula 4. 11.</b> Comparació de les entalpies i entropies del sistema MnNiSn amb i sense tractament tèrmic.	90
<b>Taula 4. 12.</b> Temperatures característiques de la transició austenita - martensita determinades per DSC en funció del contingut d'estany.	93
<b>Taula 4. 13.</b> Relació entre el contingut d'estany i les variacions d'entalpia i d'entropia de la transformació estructural.	93
<b>Taula 4. 14.</b> Comparació de les temperatures característiques de les cintes sense tractament tèrmic i el massís.	94
<b>Taula 4. 15.</b> Comparativa de les entalpies i entropies entre les cintes	

sense tractament tèrmic i els massissos per a cada composició.	95
<b>Taula 4. 16.</b> Recull dels resultats obtinguts a partir de les corbes dilatomètriques de les cintes dels aliatges $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$ i $Mn_{50}Ni_{42.5}Sn_{7.5}$ . Comparativa amb els resultats obtingudes a partir de les corbes calorimètriques.	100
<b>Taula 4. 17.</b> Interval de les mides de gra de les cintes . a) superfície lliure de la cinta sense tractament tèrmic; b) superfície lliure de la cinta amb tractament tèrmic, c) superfície de contacte amb la roda sense tractament tèrmic i d) superfície de contacte amb la roda amb tractament tèrmic.	106
<b>Taula 4. 18.</b> Amplada de les làmines de les martensites: a) superfície lliure de la cinta sense tractament tèrmic; b) superfície lliure de la cinta amb tractament tèrmic, c) superfície de contacte amb la roda sense tractament tèrmic i d) superfície de contacte amb la roda amb tractament tèrmic.	107
<b>Taula 4.19.</b> Temperatures inicial i final de les martensites i austenites mesurades mitjançant VSM aplicant diferents intensitats de camp magnètic.	115
<b>Taula 4. 20.</b> Temperatures característiques de la transformació austenita-martensita obtingudes les corbes calorimètriques (DSC) i en la mesura de la resistència elèctrica en funció de la temperatura.	118
<b>Taula 5. 7.</b> Electrons externs emprats pel càlcul de la relació e/a.	125
<b>Taula 5. 2.</b> Contingut, expressat en tant per u, dels diferents elements a cada mostra i el paràmetre e/a calculat a partir de les composicions determinades mitjançant EDX.	125
<b>Taula 5. 3.</b> Paràmetres de cel·la i estructura cristal·lina dels aliatges $Mn_{50}Ni_{(50-x)}In_x$ .	129
<b>Taula 5. 4.</b> Comparació dels paràmetres de cel·la, estructures i volums equivalents de les mostres sense tractar i tractades tèrmicament.	135
<b>Taula 5. 5.</b> Esta representada la relació entra la composició, els paràmetres de cel·la i l'estructura cristal·lina.	139
<b>Taula 5. 6.</b> Comparació dels paràmetres de cel·la, estructures i volums equivalents de les cintes i massís per a cada un dels aliatges.	140
<b>Taula 5. 7.</b> Temperatures inicial i final dels processos de transformació directe i inversa obtingudes a partir de les corbes calorimètriques en funció del contingut d'indi.	146
<b>Taula 5. 8.</b> Relació entre el contingut de In i les variacions d'entalpia i	

entropia de la transformació austenita – martensita dels aliatges $Mn_{50}Ni_{50-x}In_x$ amb $x = 5$ i $7,5$ .	147
<b>Taula 5.9.</b> Relació entre el contingut de In i les $C_p$ abans i després de la transformació martensítica.	148
<b>Taula 5. 10.</b> Comparació de les temperatures característiques del procés de transició austenita martensita de les cintes sense i amb tractament tèrmic.	151
<b>Taula 5. 11.</b> Comparació de les entalpies i entropies sense tractament i tractades tèrmicament pels diferents aliatges $Mn_{50}Ni_{50-x}In_x$ amb $x = 5$ i $7,5$ at. %.	151
<b>Taula 5. 12.</b> Temperatures característiques de la transició martensítica determinades per DSC en funció del contingut d'indi.	154
<b>Taula 5. 13.</b> Relació entre el contingut d'indi i les variacions d'entalpia i entropia de la transformació estructural.	155
<b>Taula 5. 14.</b> Comparació de les temperatures característiques de les cintes i del massís.	155
<b>Taula 5. 15.</b> Comparació de les entalpies i entropies de les cintes i del massís.	155
<b>Taula 5. 16.</b> Interval de les mides de gra de les cintes. a) superfície lliure de la cinta sense tractament tèrmic i b) superfície de contacte amb la roda sense tractament tèrmic.	158
<b>Taula 5. 17.</b> Mida de l'amplada de les làmines de les martensites. a) superfície lliure de la cinta sense tractament tèrmic i b) superfície de contacte amb la roda sense tractament tèrmic.	159
<b>Taula 5. 18.</b> Interval de les mides de gra de les cintes en superfície de contacte amb la roda amb tractament tèrmic	161
<b>Taula 5.19.</b> Relació entre les temperatures de transformació martensítica de la mostra en mesures calorimètriques i quan s'aplica un camp magnètic 50 Oe, 500Oe, 5kOe i 30kOe.	166



*Lista de publicaciones*

[Coll, 2010] Coll, R., Escoda, L., Saurina, J., Sánchez-Llamazares, J.L., Hernando, B. and Suñol, J.J. Martensitic transformation in Mn-Ni-Sn Heusler alloys. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010. p. 905-909, Vol. 99.

[Coll, 2013] Coll, R., Bonastre, J., Suñol, J.J., Escoda, L. and Hernando, B. Martensitic transformation in Mn-Ni-Sn Heusler alloys. Materials Science Forum, 2013. p. 468-472, Vol. 738-739.



# *Capítol 1*

## *Introducció i Objectius*





## **Capítol 1:**

### ***Introducció i Objectius***

En aquest capítol hi ha una introducció general de la tesi i la descripció dels objectius específiques, així com un esquema global de la metodologia. Bàsicament, és una tesi centrada en la producció i caracterització de cintes produïdes per solidificació ràpida d'aliatges magnètics amb memòria de forma dels sistemes Mn-Ni-Sn i Mn-Ni-In rics en Mn. I una comparativa amb el comportament dels mateixos aliatges obtinguts en forma massissa o de pols.

#### ***1.1. Introducció General.***

La recerca dins de l'àmbit de la ciència de materials enfoca en gran mesura els seus esforços en millorar les propietats i la resposta en servei dels materials. Millores significatives en les propietats mecàniques, físiques i químiques han estat aconseguides mitjançant processos físics, químics, tèrmics, mecànics i termomecànics de producció. No obstant, la sempre creixent demanda de materials amb millors propietats que els existents, dona pas al disseny i desenvolupament del nous materials, generalment descrits com a materials avançats.

Els materials avançats es poden definir com aquells que es fonamenten en una síntesi sistemàtica i un control de la seva estructura amb l'objectiu d'adaptar les propietats a les exigències de les seves aplicacions.

Es conegut que l'estructura i propietats d'un material poden dependre en gran mesura de les tècniques i condicions concretes en que ha estat produït [Suryanarayana, 2001]. Molts processos que s'apliquen en l'obtenció d'aquests materials, com els de solidificació ràpida o d'aliat mecànic emprats en aquesta tesi, permeten l'obtenció d'aliatges amb diverses geometries.

L'efecte principal d'aquestes tècniques és produir aliatges en forma massissa, de cinta o de pols; essent possible l'obtenció de fases estables o metastables des d'un punt de vista termodinàmic. En tècniques com la de solidificació ràpida de la roda freda, hi ha una fusió prèvia del material i una posterior solidificació ultraràpida amb que en aquesta tesi es fabriquen aliatges amb una estructura microcristal·lina formada majoritàriament per cristalls columnars. En el cas de la fusió en forn d'arc hi ha una fusió que cal repetir varies vegades per a poder fabricar peces massisses homogènies tant composicional com estructuralment. En el de l'aliatge mecànic. El factor dinamitzant és l'emmagatzematge d'energia mecànica per deformació plàstica. En general, l'energia que s'origina en el procés d'obtenció del material pot desenvolupar normalment possibles canvis d'estat o d'estructura.

Entre els materials avançats es poden incloure els aliatges magnètics amb memòria de forma que són una part dels aliatges tipus Heusler tant estequiomètrics com no estequiomètrics.

Els aliatges tipus Heusler són compostos intermetàl·lics ternaris que, quan són estequiomètrics, tenen una composició del tipus  $X_2YZ$  i una estructura cúbica característica,  $L2_1$  (descrita al capítol 3). Els no estequiomètrics, són considerats també aliatges tipus Heusler quan l'aliatge té l'estructura cristal·logràfica cúbica  $L2_1$ .

En aquesta tesi s'analitzen aliatges Heusler dels sistemes Mn-Ni-X (X=Sn, In) rics en manganès. La seva caracterització ha estat: tèrmica, estructural, morfològica, química, mecànica, magnètica i termomagnètica. Les composicions escollides poden presentar una transformació estructural de la fase cúbica austenita a una altra fase martensítica de més baixa simetria cristal·logràfica (tetragonal, ortoròmbica o monoclínic).

A més, els aliatges martensítics tipus Heusler exhibeixen l'efecte de memòria de forma magnètica; això vol dir que un camp magnètic aplicat a l'estat martensític origina grans deformacions i, també, pot afavorir la transformació estructural. Aquests materials amb memòria de forma són considerats com materials intel·ligents i poden ser aplicats tecnològicament en el desenvolupament d'actuadors i sensors. Va ser Friedrich Heusler qui el 1903 trobà que el compost  $Cu_2MnAl$ , amb estructura  $X_2YZ$ , té un comportament

ferromagnètic malgrat que cap dels elements constituents ho és, de magnètic. A les darreres dècades, una de les famílies d'aliatges Heusler més analitzada ha estat la Ni-Mn-Ga [Ullakko, 1996] [Ullakko, 1997].

La fàcil oxidació del gal·li i el seu preu ha afavorit la introducció de nous elements que el substitueixin en el ternari. L'estudi de l'estructura i de les propietats magnètiques d'aliatges Heusler no estequiomètrics de composició  $Ni_2Mn_{1-x}Z_x$  ( $Z=Sn, In, Sb$ ) han estat estudiats per varis autors [Sutou, 2004] [Krenke, 2007]. Molts d'aquests aliatges presenten la transformació martensítica i exhibeixen, sota l'acció de camps magnètics externs, diferents propietats magnètiques com .

A més a més de la importància tecnològica, els aliatges Heusler martensítics, són particularment interessants per la relació entre la seva complexa estructura cristal·lina i el seu comportament magnètic. La majoria de les propietats més innovadores són explicades per la transformació martensítica. Això, naturalment, estimula l'interès per comprendre el magnetisme associat a la zona de la transformació.

El treball presentat en aquesta tesi consisteix en el disseny, producció i caracterització d'aliatges base Heusler Mn-Ni-X ( $X=Sn, In$ ). En el Capítol 2, es descriu una breu introducció general sobre la transformació martensítica i l'efecte de memòria de forma magnètica, així com de les propietats estructurals dels aliatges Heusler. En el Capítol 3 es descriu les diferents tècniques emprades per la caracterització i producció dels aliatges. Els resultats i la seva discussió es presenten en els Capítols 4 i 5 i finalment en el Capítol 6 es detallen les conclusions del treball.

## **1.2. Objectius.**

L'objectiu general d'aquest treball és la producció i caracterització d'aliatges magnètics amb memòria de forma (FSMA) en diferents geometries (massís, cinta, pols) mitjançant diferents tècniques de producció (fusió en forn d'arc, solidificació ultraràpida mitjançant roda freda o mòlta mecànica).

En el fons, excepte a la producció del massís mitjançant forn amb descàrrega d'arc elèctric (arc-melting, AM) la síntesi és combinada. Les peces massives obtingudes per "arc melting" són les que s'utilitzen per a produir cintes mitjançant la tècnica de la roda freda (melt spinning, MS). Una part de les cintes obtingudes són tractades tèrmicament i de la resta, un cop analitzades, s'obtenen pólvores emprant la tècnica de producció de la mòlta mecànica (mechanical milling, MM).

L'objectiu particular d'aquest treball és focalitzar l'estudi en els aliatges de base  $Mn_{50}Ni_{50-x}(Sn,In)_x$  on  $x= 5; 7,5$  i  $10\%$  i comprovar si es comporten com aliatges magnètics tipus Heusler amb presència de la transformació estructural austenita - martensita.

Com a objectius específics, cal remarcar:

1. Analitzar la viabilitat de produir aliatges dels sistemes Mn-Ni-(Sn,In) no estequiomètrics i rics en manganès. A la bibliografia els aliatges més estudiats d'aquestes famílies són els rics en níquel [Krenke, 2005].

2. Els aliatges produïts idealment haurien de tenir la transformació estructural austenita – martensita. La presència d'aquesta transformació en determina en gran mesura la seva possible aplicabilitat.

3. Analitzar la influència de la geometria: massís, cinta, pols. Comparació estructural i tèrmica. La geometria de referència és la de cinta. Cal pensar que, per exemple, un aliatge en forma de pols es pot utilitzar com a matriu d'un material compòsit.

4. Analitzar la influència del tractament tèrmic en l'estructura i en la resposta tèrmica de les cintes.

5. L'anàlisi de la influència de la composició a en els aliatges permet visualitzar quines serien les composicions amb millor resposta termomagnètica. En concret, constatar la influència del contingut en estany en els aliatges  $Mn_{50}Ni_{50-x}Sn_x$  i la influència del contingut en indi en els aliatges  $Mn_{50}Ni_{50-x}In_x$ .

El protocol a seguir per la caracterització dels aliatges produïts és:

1. Caracterització estructural emprant la difracció de raigs X (XRD): identificació de les fases presents, estructures cristal·lines, paràmetres i índexs de Miller. Els equips emprats són: el difractòmetre de pols model Smart Apex de la marca Bruker AXS i el difractòmetre de monocristall model D8 Avanced també de la marca Bruker AXS.

2. Caracterització tèrmica mitjançant la calorimetria diferencial (DSC) en processos cíclics d'escalfament i de refredament per a poder detectar la transformació martensítica i/o la temperatura de Curie. Els calorímetres emprats són: DSC 822 de la marca Mettler Toledo per temperatures superiors a 298K i el calorímetre modulad: Q 2000 de la casa comercial TA Instruments pel rang 125K a 873K. Determinació entre d'altres paràmetres termodinàmics, de les variacions d'entalpia, d'entropia i de la calor específica a pressió constant.

3. Anàlisi de la resposta termoelàstica a les cintes no excessivament fràgil emprant el dilatòmetre Setsys Evolution de la casa comercial Setaram.

4. Caracterització morfològica emprant el microscopi electrònic de rastreig (SEM) model DSM 960 A de la casa comercial Zeiss.

5. Caracterització química semiquantitativa mitjançant microanàlisi químic (EDX). S'utilitza per aquests efectes el sistema de microanàlisi de dispersió d'energies de raigs X acoblat al microscopi electrònic DSM 960 A de la casa comercial Zeiss.

6. Anàlisi de la resposta magnètica de les mostres a la zona de transformació martensítica, així com determinació de les temperatures de Curie. Els equips emprats són un magnetòmetre de mostra vibrant (VSM de Quantum Design), i un PPMS (6000 Platform de Quantum Design).

Per assolir tant l'objectiu general com el particular o els específics d'aquest treball, s'utilitzaren els equips i laboratoris que pertanyen al Grup de Recerca de Materials i Termodinàmica del Departament de Física de la Universitat de Girona, als Serveis Tècnics de Recerca de la Universitat de Girona, als serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona, als Serveis d'e Recerca de la Universitat Rovira i Virgili, als laboratoris del Departament de Física de la Universitat d'Oviedo i als del Servicio SGIker de la Universitat del País Basc.

1.3. Esquema de treball.

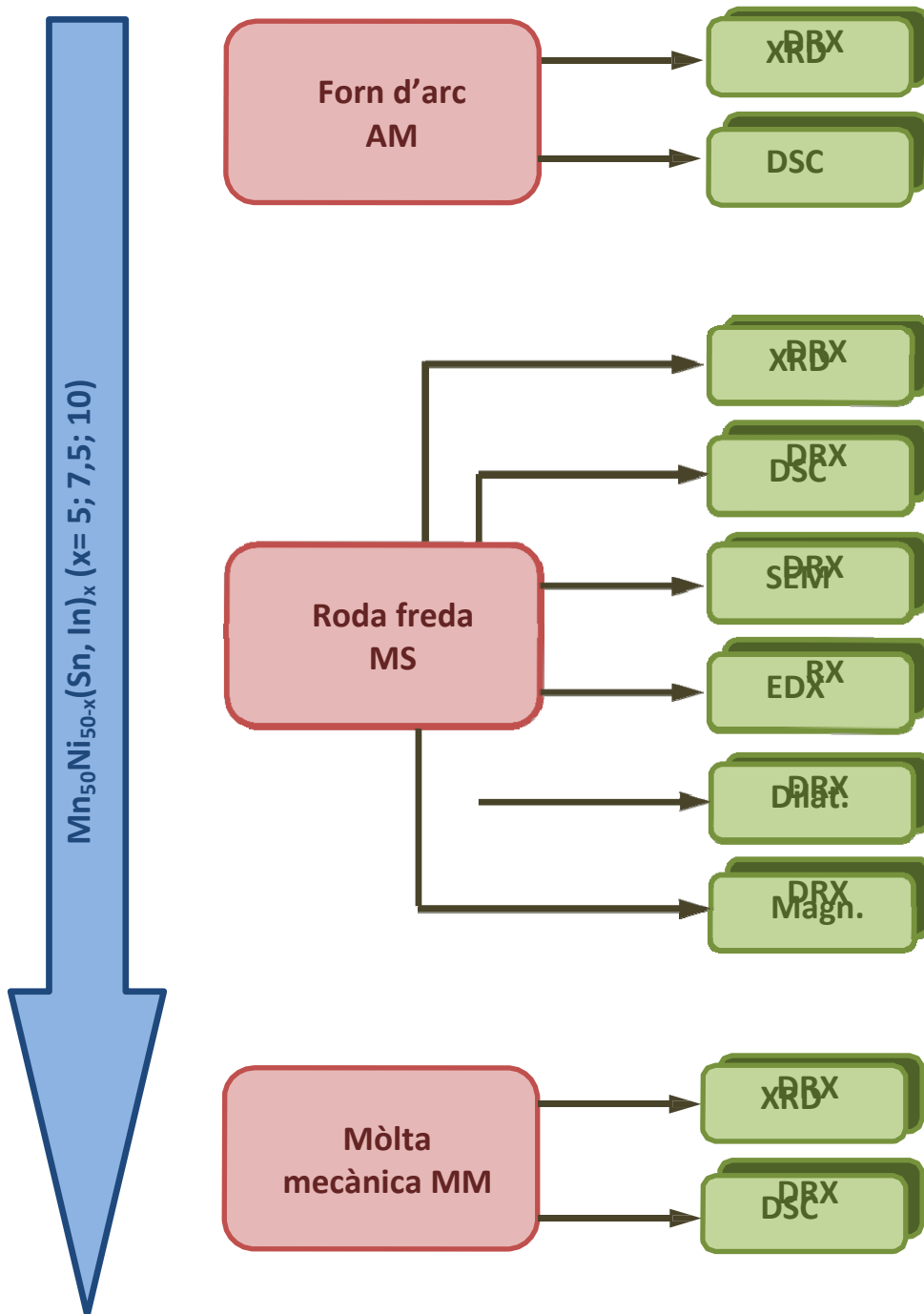


Figura 1. 1. Esquema del protocol de treball per a l'elaboració de l'estudi.

## *Capítol 2*

# *Aliatges magnètics amb memòria de forma*





## **Capítol 2:**

### ***Aliatges magnètics amb memòria de forma.***

En aquest capítol hi ha una introducció històrica sobre la transformació martensítica i sobre els aliatges tipus Heusler. També es fa una revisió dels aliatges Heusler amb níquel i manganès, així com de les seves potencials aplicacions com a sensors, actuadors o en sistemes de refrigeració magnètica.

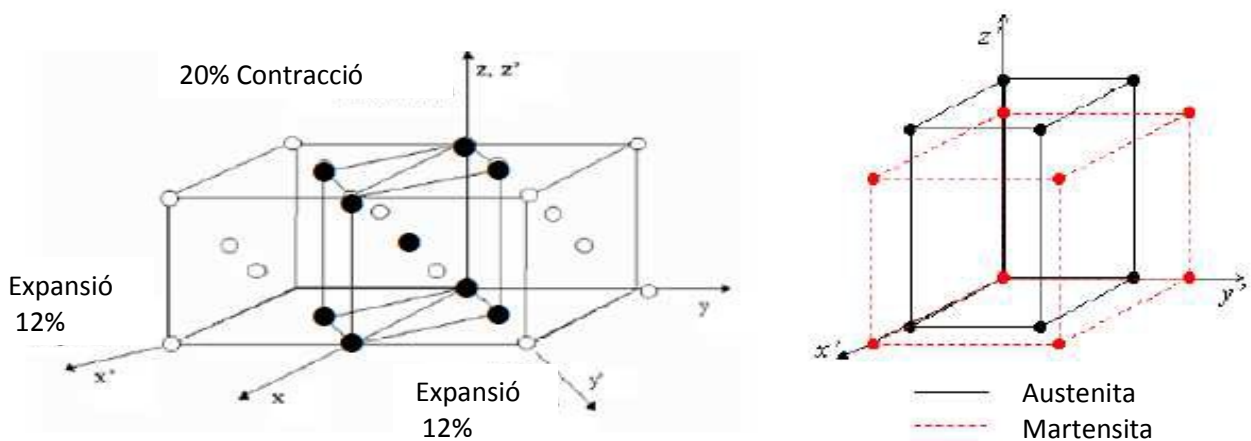
#### ***2.1. La transformació martensítica.***

Els primers estudis sobre la transformació martensítica es varen realitzar a finals del segle XIX per Adolf Martens tot estudiant els acers. El nom de martensita es va utilitzar per descriure l'estructura dels acers que apareixia en el trempat. L'anomenat  $\gamma$ -ferro, en els acers, per sobre de la temperatura eutectoide, és una estructura cúbica centrada en les cares que es va anomenar austenita. En un tremp prou ràpid l'austenita es transforma en martensita. Aquesta transformació austenita martensita comporta el canvi d'una estructura cúbica centrada en les cares (austenita) a una tetragonal (martensita) per efecte del tremp i de la concentració d'àtoms de carboni.

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

(martensita) es consideren uns nous eixos cristal·logràfics. A la figura 2.1 es mostra una simple deformació de Bain d'una estructura cúbica centrada en les cares a una estructura tetragonal.

El mecanisme que regeix les transformacions martensítics és de nucleació i creixement. La nucleació comporta la generació d'embrions de martensita dins la fase austenítica matriu. Aquests embrions, en condicions de temperatura i esforç adequades, si assoleixen una grandària crítica, es fan inestables i creixen. Una vegada creat el nucli de martensita, aquest creix a expenses de la fase austenita. Els plans entre les dues fases, anomenats plans d'hàbit, es desplacen a mesura que la fase martensítica creix, provocant el retrocés de la fase matriu i l'avançament de la fase martensítica fins a la finalització de la transformació.



**Figura 2. 1.** a) Estructura de la fase austenita (punts blancs i negres) i de la fase martensita (punts negres), b) representa la distorsió de Bain, en la que en aquest cas, la fase austenita experimenta una contracció en l'eix z i una expansió en els eixos x i y [Masdeu, 2009].

El procés de creixement de la martensita, que es desenvolupa per l'avenç dels plans d'hàbit, porta associat un moviment de cisalla que provoca la formació de defectes (dislocacions i vacants) en el cristall. A la figura 2.2 s'observa el mecanisme de creixement de la fase martensita en detriment de la fase austenita durant la transformació i el maclat intern de la fase martensítica.

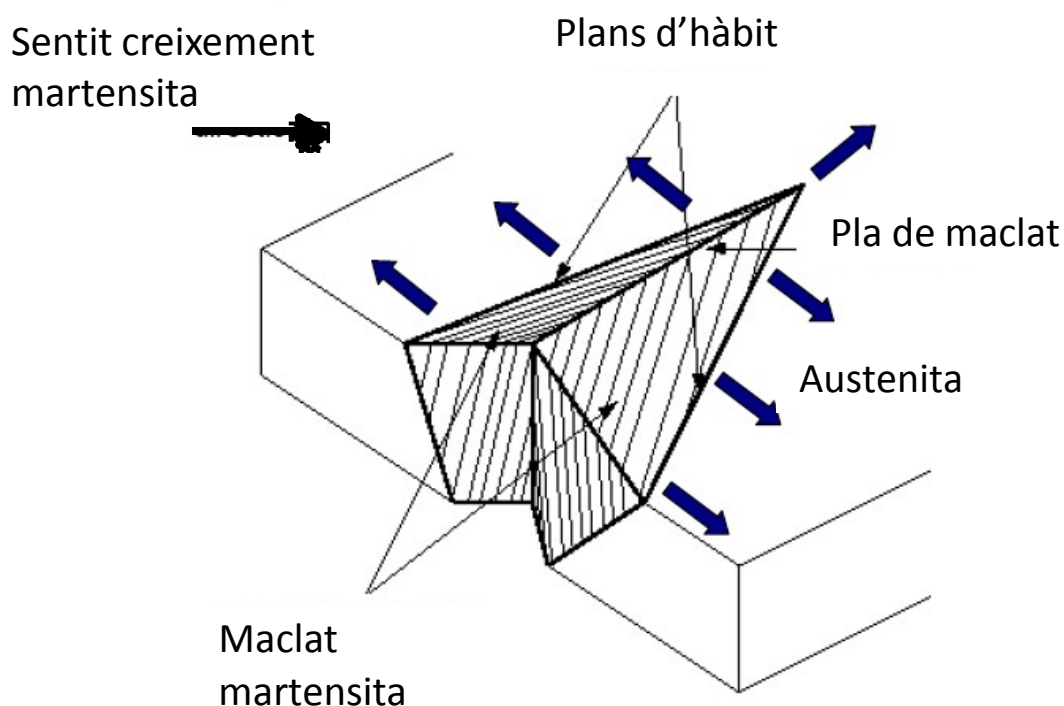
Des d'un punt de vista cristal·logràfic, la transformació d'austenita a martensita es pot explicar en dues fases: a) distorsió de la xarxa cristal·lina i b) cisalla de la xarxa invariant [Masdeu, 2009].

La primera fase, que comporta la distorsió de la xarxa cristal·lina, consisteix en tots els moviments atòmics necessaris per a produir una nova estructura a partir de la fase matriu sense una difusió neta en cap direcció de cap dels diferents elements que formen part de l'aliatge. A mesura que la interfase avança cada capa d'àtoms de la fase matriu es desplaça una petita distància, que és inferior a una distància interatòmica. El resultat d'aquests petits moviments coordinats és la nova estructura martensítica.

La segona fase de la transformació martensítica és una etapa d'acomodament que no necessàriament es completa, i que consisteix en la cisalla invariant de la xarxa. La nova fase martensítica formada en el si de la fase matriu té diferent geometria, simetria i volum que l'austenita circumdant. Per a poder acomodar aquestes dues fases de diferent estructura, es produeix una alteració de la fase martensítica. Aquesta alteració pot donar origen al maclat de la fase martensítica, que és un procés reversible i típic a les martensites dels aliatges amb memòria de forma.

El procés d'acomodament per maclat genera regions (anomenades variants) de martensita amb diferents orientacions, cadascuna porta associat el seu propi canvi de forma. Les diferents regions o variants estan relacionades cristal·logràficament per macles, i algunes d'elles amb canvis de forma pràcticament oposats, donant lloc als anomenats grups auto-acomodats de variants. Aquesta auto-acomodació permet la coexistència de les dues fases austenita i martensita.

Un dels aspectes més importants associats al fet que la transformació martensítica sigui una transformació sense difusió és que no es produeixen canvis en la composició local. El sistema està format per dues fases sòlides d'igual composició i diferent estructura.



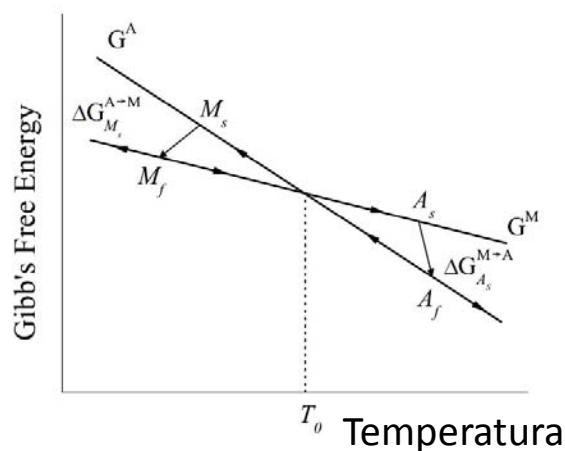
**Figura 2. 2.** Representació del mecanisme de creixement de la fase martensítica en el si de la matriu austenítica [Masdeu, 2009].

A la figura 2.3 es representa el diagrama d'estabilitat de les dues fases en funció de la temperatura. La temperatura  $T_0$  és la temperatura en la que ambdues fases es troben en una situació d'equilibri termodinàmic. Per  $T > T_0$ , l'austenita és la fase estable enfront la martensita, en canvi per  $T < T_0$  la fase estable es la martensita.

La variació de l'energia lliure de Gibbs de la transformació,  $\Delta G^{A \rightarrow M}$ , és pot considerar com la suma de dos termes:

$$\Delta G^{A \rightarrow M} = \Delta G^{A \rightarrow M}_{\text{químic}} + \Delta G^{A \rightarrow M}_{\text{no químic}} \quad (\text{eq. 2.1})$$

on  $\Delta G^{A \rightarrow M}_{\text{químic}}$  és la variació en l'energia lliure química de Gibbs entre les dues fases austenita i martensita.



**Figura 2. 3.** Variació de l'energia lliure de Gibbs de la fase martensita ( $G_M$ ) i de l'austenita ( $G_A$ ) en funció la temperatura [Seda, 2010].

A la transformació martensítica existeixen altres contribucions que retarden i dificulten la transformació i que són de caràcter no químic: un terme d'acomodament elàstic i un altre de fricció que es poden agrupar en un únic terme:  $\Delta G_{no\ químic}^{A \rightarrow M}$ . La contribució d'acomodament elàstic ve originada per les tensions internes generades per la diferència de volum entre ambdues fases, les quals també causen una deformació elàstica. La contribució de la fricció està vinculada a l'energia superficial en el pla d'hàbit, que comprèn l'energia dissipada: a) per a moure la interfase, b) per a la formació i/o interacció amb defectes i c) en la interacció entre diferents variants durant la transformació. Aquest terme, que dificulta tant la transformació directa com la inversa, és el responsable de que existeixi una histèresi tèrmica o mecànica (en la transformació induïda per aplicació d'esforç) de la transformació martensítica (vegeu figura 2.4).

El terme anomenat no químic dificulta però no sol inhibir la transformació. Per tant, és necessària i suficient una aportació addicional d'energia per a superar aquesta transformació i que la transformació pugui tenir lloc. L'aportació addicional d'energia es produeix mitjançant un subrefredament

respecte de la temperatura d'equilibri. D'aquesta forma, quan es produeixi un decreixement d'energia lliure química, per tal que contraresti els termes no químics, l'energia lliure total del sistema serà zero, i s'iniciarà la nucleació de la fase martensítica. La temperatura a la que s'inicia la nucleació, és a dir, a la que comença la transformació, és igual a la temperatura d'equilibri,  $T_0$ , menys el subrefredament,  $\Delta T_s$ , i es coneix com a temperatura  $M_s$  (martensite start).

A mesura que la transformació progressa es continuen acumulant tensions i deformacions elàstiques i pèrdues per fricció en les interfases i en la creació de defectes. Això significa que ambdós termes no químics depenen de la fracció de material transformada. Per tant, una vegada formats els nuclis de martensita, per a que la transformació pugui progressar es necessari continuar subrefredant per a poder vèncer els termes elàstic i superficial. D'acord amb aquesta consideració, la transformació començarà a la temperatura  $M_s$  i finalitzarà a una temperatura  $M_f < T_0$ . I així mateix en el procés invers tenim  $A_s$  i  $A_f$ .

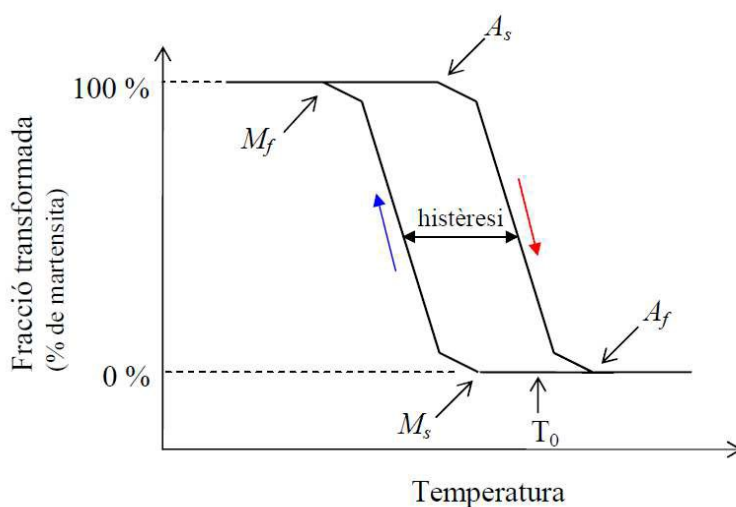
La transformació inversa (de martensita a austenita) té lloc en escalfar. Es considera que hi ha un moviment invers de retrocés de la interfase martensita-austenita, de manera que les variants de la martensita desapareixen en l'ordre invers a l'ordre d'aparició. A la transformació inversa no hi ha nucleació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

La temperatura a la que les fases austenítica i martensítica es troben en equilibri termodinàmic,  $T_0$ , no es pot determinar experimentalment. L'aproximació més utilitzada per a la seva determinació és la proposada per Tong i Wayman [Tong, 1974].

Per altra banda, les temperatures característiques de la transformació martensítica depenen de varis factors físics com: l'esforç aplicat, el mòdul elàstic del material, el camp magnètic aplicat, la magnetització del material, la temperatura, la calor específica del material, la seva conductivitat tèrmica o la seva conductivitat elèctrica.

Les propietats físiques depenen de la temperatura tant en el procés directe com en el invers, encara que, es veuen afectades de diferent forma en funció de les característiques d'ambdues fases (austenita i martensita). Per

això les temperatures on comencen o acaben els processos de transformació de fase ens indiquen quin tipus d'estructura hi és present.



**Figura 2. 4.** Representació gràfica de les temperatures on comencen i acaben la transformació austenita martensita i la seva inversa.

A la figura 2.4 s'observa la fracció de martensita de la mostra en funció a la temperatura. Les temperatures on s'inicien els canvis s'anomenen temperatures característiques o de transformació:

**$M_f$**  temperatura on l'austenita en un procés de refredament comença a transformar-se en martensita.

**$M_f$**  temperatura on l'austenita en un procés de refredament ja s'ha transformat totalment en martensita.

**$A_s$**  temperatura on la martensita en un procés d'escalfament comença a transformar-se en austenita.

**$M_s$**  temperatura on la martensita en un procés d'escalfament comença a transformar-se austenita.

Fases existents en un aliatge en funció de la temperatura. Aquestes temperatures poden variar amb l'aplicació d'esforços o camps magnètics externs.

**$T > M_s$**  austenita.

**$M_s > T > M_f$**  austenita i martensita.



$T < M_f$	martensita.
$T > A_s$	martensita.
$A_s > T > A_f$	martensita i austenita.
$T < A_f$	austenita.
$M_s, M_f$	són les temperatures d'un refredament.
$A_s, A_f$	són les temperatures d'un escalfament.

Les temperatures on comença la transformació martensítica i on acaba la transformació austenítica normalment no coincideixen i per tant hi ha una histèresi a la transformació. L'interval de temperatures d'histèresi es mesura entre la temperatura de ritme màxim de transformació a la transició de austenita a martensita i la temperatura de ritme màxim de transformació a la transició de martensita a austenita. Per exemple en mesures calorimètriques es s'utilitzen les temperatures de pic d'ambdós processos i en mesures magnètiques les temperatures del pic de la derivada de la magnetització respecte la temperatura a partir de les dades de magnetització en funció de la temperatura.

Altre opció és escollir com a temperatura aquella on hi ha un 50% de material transformat.

La magnitud de la histèresi depèn de la composició de l'aliatge, però normalment en materials amb memòria de forma acostuma a tenir valors de 20-40K [Flor, 2005].

## ***2.2. Efecte de memòria de forma magnètic.***

L'efecte de memòria de forma passa quan un material es deforma mecànicament en la fase martensítica i recorda (recupera) la forma inicial quan s'escalfa per sobre  $A_f$ . Aquests materials s'anomenen materials amb memòria de forma (shape memory alloys, SMA). Quan aquesta deformació es produïda per un camp magnètic extern aquests materials s'anomenen materials amb memòria de forma magnètica (magnètic shape memory alloys, MSMA).

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

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

La figura 2.5 representa el resultat del procés de reorientació de variants per aplicació d'un camp magnètic. En l'exemple es considera una martensita de fàcil imantació sota l'acció d'un camp magnètic extern, les variants amb moments magnètics no paral·lels al camp experimenten un parell de forces que tendeix a alinear els moments magnètics amb la direcció del camp extern. Les variants amb l'eix orientat en la direcció del camp, eix fàcil, no experimentaran cap canvi.

Si l'energia necessària per a la rotació del moment magnètic a través de la seva direcció de fàcil imantació, dins de cada variant, és major que l'energia per moure les macles, s'induirà l'alineació dels moments magnètics amb el camp mitjançant una reorientació de la variant. En conseqüència, s'induirà el procés d'orientació de les variants de manera que l'eix fàcil quedi en la direcció del camp magnètic extern. Així, el nombre de variants orientades en la direcció del camp creixerà a expenses de les altres variants donant com a resultat una martensita amb una única variant. A mesura que augmenten les dimensions de la peça més difícil és aconseguir una única variant.

Si es donen aquestes condicions, la rotació de la xarxa provocarà una deformació macroscòpica en el material, com a conseqüència de l'asimetria de l'estructura martensítica, passant d'una longitud  $l$  a una longitud  $l'$  [Chernenko, 2004] [Enkovaara, 2004].

Si s'inverteix la direcció del camp magnètic es torna a l'estructura original amb variants o maclada. Aquest efecte es coneix com efecte magnètic de memòria de forma (memory shape magnetic effect, MSME). D'altra banda quan la martensita amb una sola variant l'escalfem, obtenim l'austenita i aquesta retorna a la forma original (martensita maclada). Aquest darrer procés és el mateix que s'obté amb els materials amb memòria de forma convencional, l'anomenat efecte de memòria de forma.

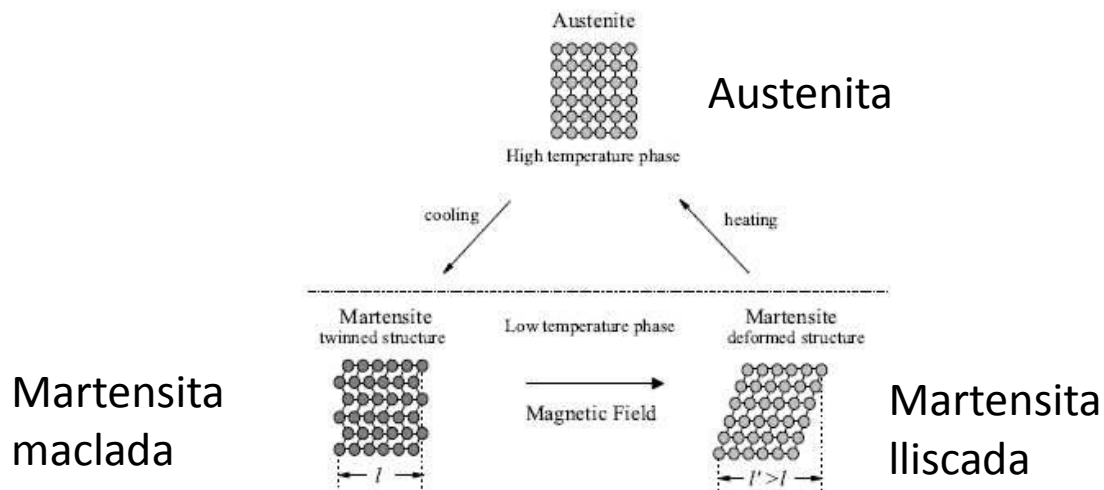


Figura 2. 5. Esquema de l'efecte de memòria de forma magnètic [Seda, 2010].

Per sota la temperatura  $M_f$  s'obté la fase martensita en forma habitualment maclada. Per sobre  $A_f$  s'obté la fase austenita. Quan s'aplica a la martensita un camp magnètic que fa girar aquesta estructura fins alinear-la amb la direcció del camp magnètic aplicat, les macles es mouen i, això fa, que la martensita maclada es transformi en martensita lliscada. Quan s'escalfa aquesta última s'obté austenita i es recupera la forma inicial.

La condició necessària per a que la reorientació de variants sigui possible és que l'energia disponible per a la rotació del moment magnètic cap a la direcció del camp extern, l'energia d'anisotropia magnetocristal·lina (magnetocrystalline anisotropy energy, MAE) sigui major o igual a l'energia per moure les macles/reorientar les variants,  $\Delta E_{req}$ . És a dir,  $MAE \geq \Delta E_{req}$  [Heczko, 2003].

Aquesta energia (MAE) es relaciona amb les constants d'anisotropia magneto cristal·lina mitjançant l'angle que formen l'eix de fàcil imantació amb el moment magnètic,  $\Theta$ .

$$MAE(\theta) = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots \quad (\text{eq. 2.2})$$

on  $K_1$  i  $K_2$  són les constants d'anisotropia magnetocristal·lina de segon i quart ordre, respectivament. Així doncs, l'energia d'anisotropia magnetocristal·lina serà màxima quan l'eix de fàcil imantació i el moment magnètic siguin perpendiculars, és a dir, quan  $\Theta$  sigui igual a  $\pi/2$ . Per tant, en aquests casos es pot considerar que l'energia disponible serà màxima i es pot definir la constant d'anisotropia magneto cristal·lina com  $K_u = (K_1 + K_2)$ .

D'altra banda, l'energia necessària per a la reorientació de les variants,  $\Delta E_{req}$ , es determina a partir de la corba esforç-deformació experimental, ja que depèn de diferents característiques relacionades amb l'estat de la mostra. El valor de  $\Delta E_{req}$  correspon a l'àrea de sota de la corba  $\sigma$ - $\epsilon$ .

Una altra forma d'expressar la mateixa condició, és que l'esforç de cisalla generat per la rotació del moment magnètic,  $T_{mag}$ , ha de ser superior o igual a l'esforç de cisalla requerit per al procés de reorientació de variants,  $T_{req}$ . Dit d'una altra manera,  $T_{mag} \geq T_{req}$ .

El valor de  $T_{mag}$  es calcula com s'indica a l'equació

$$T_{mag} = K_u / s \quad (\text{eq. 2.3})$$

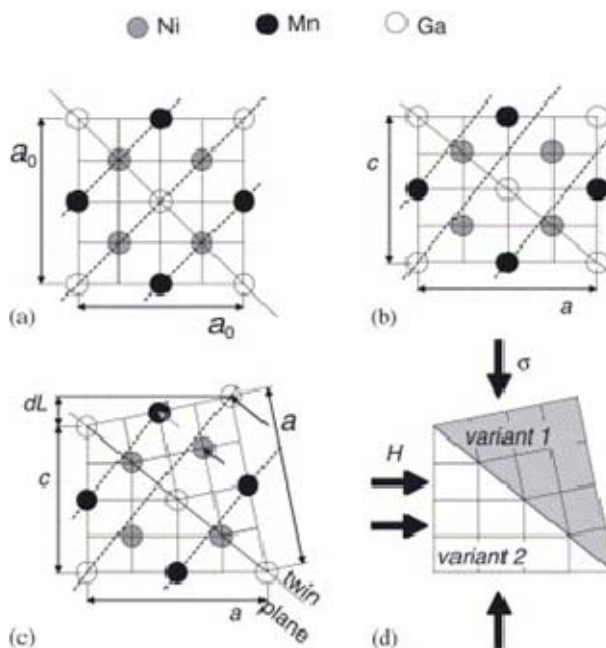
amb  $K_u$ , la constant d'anisotropia magnetocristal·lina, i  $s$  la deformació a cisalla associada. Aquesta deformació depèn del grau de tetragonalitat de la fase martensítica, és a dir, de la relació  $c/a$  (vegeu figura 2.6) [Morito, 2007].

$$s = (1 - (c/a)^2) / (c/a) \quad (\text{eq. 2.4})$$

De l'equació anterior es desprèn que per a disposar d'una  $T_{mag}$  elevada interessa que la  $K_u$  sigui elevada i la relació  $c/a$  sigui baixa. Per contra, una relació  $c/a$  baixa comporta una deformació associada a la transformació reduïda. Atès que l'objectiu serà poder induir grans deformacions, es convenient en tot cas que el material posseeixi una  $K_u$  elevada.

L'abast del procés de reorientació mecànica de variants depèn de: a) l'esforç de cisalla produït per una càrrega externa, b) la geometria de la estructura del cristall i c) la orientació dels plans de lliscament (plans de macla en el cas dels aliatges amb memòria de forma) actius respecte als esforços de cisalla [Wu, 2011]. L'esforç,  $T_{req}$ , és l'esforç de cisalla efectiu que actua sobre el pla de lliscament actiu i que condueix al procés de reorientació. Pot ser determinat en funció de l'esforç extern aplicat i del factor d'Schmid.

$$T_{req} = \sigma \cdot \cos \lambda \cdot \cos \phi \quad (\text{eq. 2.5})$$



**Figura 2. 6.** Efecte de forma magnètic en aliatges de la família Ni-Mn-Ga [Marioni, 2004].

On  $\sigma$  és l'esforç aplicat,  $\lambda$  és l'angle que forma la direcció de lliscament amb la direcció de l'esforç aplicat, i  $\phi$  és l'angle entre el pla de lliscament i la

direcció de l'esforç aplicat [Morito, 2007]. L'esforç de cisalla resultant és màxim quan  $\lambda = \varphi = \pi/4$ , de tal manera que l'esforç de cisalla efectiu és:  $\tau_{req} = 1/2\sigma$ .

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

Alguns aliatges dels sistemes Ni-Mn-In i Ni-Mn-Sn es caracteritzen per presentar una magnetització pràcticament nul·la en fase martensítica i una elevada magnetització de la fase matriu. La martensita és no magnètica i l'austenita és, en aquests aliatges, ferromagnètica. En aquestes condicions en aplicar un camp magnètic a una temperatura inferior a  $A_s$  (o entre  $A_s$  i  $A_f$ ), en fase martensítica, es produeix una transició meta-magnètica en la que s'indueix la formació de la fase magnètica, en aquest cas l'austenita. Partint d'una martensita auto-acomodada, en aplicar un esforç, es reorientarà generant una gran deformació. A continuació, en aplicar un camp magnètic a la mostra reorientada, aquesta es transforma en austenita, recordant la forma inicial. Aquest fenomen es coneix com efecte memòria de forma metamagnètica, mentre que els sistemes que presenten aquestes propietats es coneixen com a aliatges metamagnètics amb memòria de forma [Kainuma, 2006] [Oikawa, 2006] [Kainuma, 2006b]. Aquest seria un cas autèntic de l'efecte memòria de forma magnètic (MSME) atès que involucra una transformació de fase entre la martensita i l'austenita. Tant el procés d'obtenció de grans deformacions induïdes per un camp magnètic extern en aliatges  $Ni_2MnGa$  tipus Heusler associades a la reorientació de variants, induïda per camp magnètic, MIR, (Magnetically Induced Reorientation) a temperatures al voltant de l'ambient, com el procés MSME són casos de deformació induïda per camp magnètic.

L'aliatge Ni-Mn-Ga és, de llarg, el que posseeix la millor combinació de propietats pel que fa a l'obtenció de grans MIR. Però aquest aliatge té desavantatges i limitacions que n'han justificat l'estudi d'altres sistemes. Per

això, s'està investigant tot un ventall de sistemes ferromagnètics amb memòria de forma alternatius com per exemple els Ni-Mn-Sn i Ni-Mn-Ni.

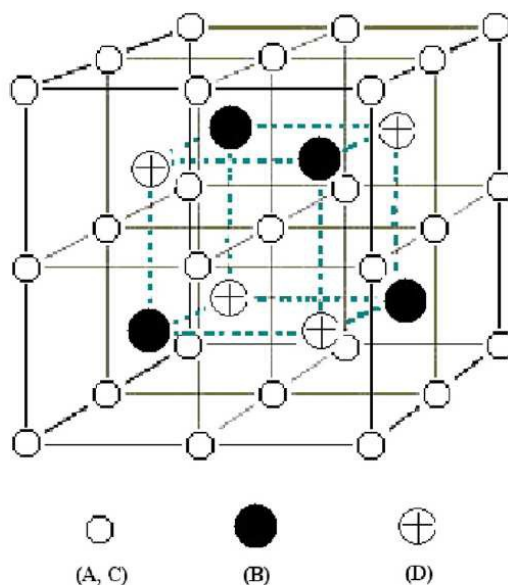
### 2.3. Propietats estructures dels aliatges Heusler de base Ni-Mn

Fa més de 100 anys que Friedric Heusler va descobrir que l'aliatge  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  es comportava com un material ferromagnètic. La substitució de l'alumini per altres elements metàl·lics com Sn, Al, As, Sb o B donaven aliatges que, també, mostraven un comportament ferromagnètic. El sorprenent d'aquests aliatges és (com ja s'ha comentat a la introducció) que són ferromagnètics malgrat que cap dels seus components ho són. L'estructura d'aquests aliatges va ser analitzada per Bradley i Rodgers [Bradley, 1934] trenta anys més tard del descobriment i varen obtenir que corresponia a una fase austenita amb una estructura  $L2_1$ . L'estructura  $L2_1$  era cúbica amb una paràmetre de cel·la de 5,95 Å, la cel·la unitària estava formada per vuit àtoms de coure i quatre de manganès i alumini. La cel·la bàsica estava constituïda per vuit cubs que en els seus vèrtex hi havia àtoms de coure i en el seu centre alternaven el manganès i l'alumini. La figura 2.7 mostra l'estructura  $L2_1$ .



Figura 2. 7. Esquema d'una estructura  $L2_1$  de composició arbitrària [Carrillo, 2012].

Des d'un punt de vista cristal·logràfic, es pot considerar formada per quatre estructures cúbiques centrades en les cares (fcc) tal com s'observa a la figura 2.8.

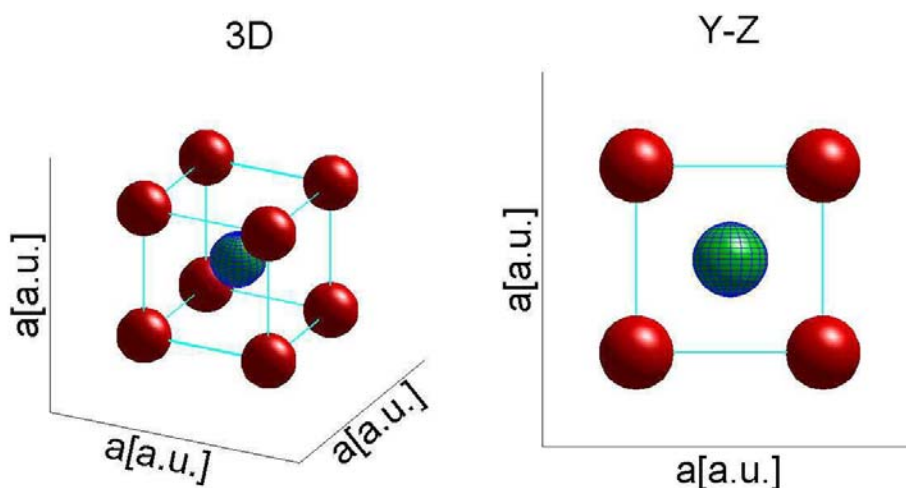


**Figura 2. 8.** Esquema de l'estructura  $L2_1$  d'un aliatge tipus Heusler de composició arbitrària [Lou, 2012].

En general els aliatges tipus Heusler es defineixen com materials de composicions estequiomètriques del tipus  $X_2YZ$ , on X i Y són metalls de transició i Z és un semimetall amb estructura cúbica. Com s'observa a la figura 2.8 hi ha quatre posicions diferents amb coordenades  $A(0,0,0)$ ,  $B(1/4,1/4,1/4)$ ,  $C(1/2,1/2,1/2)$  i  $D(3/4,3/4,3/4)$ . El nombre d'electrons de valència de cada element determina la posició d'aquests dins de la cel·la. L'element amb més electrons de valència tendeix a ocupar les posicions A i C, com passa per exemple en l'aliatge  $Cu_2MnAl$ . Si l'element Y té menys electrons de valència prefereix el lloc B; en aquest cas tenim els aliatges tipus  $Hg_2CuTi$ . Els semimetalls ocupen el lloc D. Per exemple, en  $Fe_2YSi$ , on l'element Y es col·loca en la posició B perquè té menys electrons de valència que Fe. Aquest ocuparà les posicions A i C. El Si ocupa la posició D, perquè és un semimetall. Hi ha excepcions com:  $Cr_2MnZ$  (on  $Z = P, As, S, Bi$ ), en el lloc B hi ha Mn malgrat que aquest té més electrons de valència que Cr [Lou, 2008].

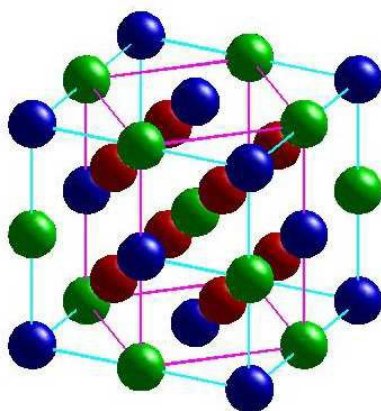


La pèrdua de la periodicitat dóna lloc a una altra estructura cúbica B2. Aquesta nova estructura és cúbica centrada en el cos, té els àtoms tipus X en els vèrtex i en el centre els àtoms Y o Z (figura 2.9). El paràmetre de cel·la és la meitat del corresponent a la  $L2_1$ .

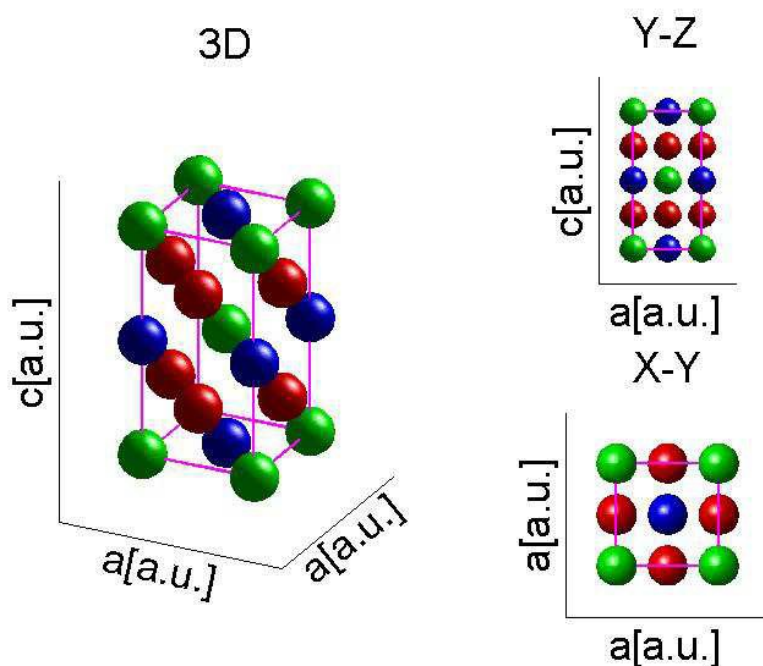


**Figura 2. 9.** Esquema d'una estructura B2 de composició arbitrària [Carrillo, 2012].

La fase martensita pot presentar diferents estructures cristal·logràfiques per sota la temperatura de transformació martensítica,  $M_f$ . Una d'aquestes estructures és l'estructura tetragonal,  $L1_0$ , que és una distorsió de l'estructura austenítica  $L2_1$ . Aquesta distorsió consisteix en un allargament en l'eix  $c$  i un escurçament dels eixos  $a$  i  $b$ . El resultat d'aquesta distorsió és que la relació  $(c/a) > 1$  (vegeu figures 2.10 i 2.11).



**Figura 2. 10.** Relació entre l'estructura  $L2_1$  (austenita)  $L1_0$  (martensita) de composició arbitrària mostrada en 3D [Carrillo, 2012]

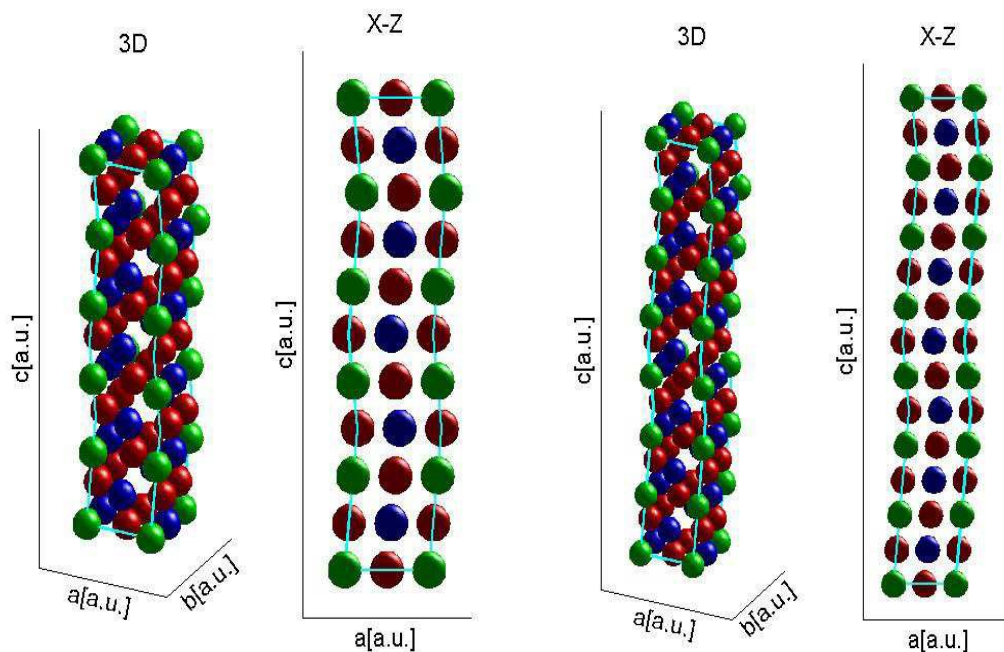


**Figura 2. 11.** Esquema de l'estructura  $L1_0$  de composició arbitrària mostrada en la figura esquerra on es veu la representació en 3D. A dalt a la dreta hi ha la vista lateral i a la part de sota es visualitza la base [Carrillo, 2012].

Altres estructures possibles són més complexes com l'ortoròmbica o la monocínica. A més, poden presentar modulació, com les modulades 7M i 14M (també anomenades 5R o 7R respectivament). Aquestes estructures consisteixen en apilaments de 5 i 7 cel·les tipus  $L1_0$  respectivament. Aquestes estructures no tenen una base perfectament quadrada atès que hi ha distorsió entre les diferents capes. Les martensites 10M i 14M presenten, estrictament parlant, una estructura monocínica amb  $c/a < 1$ , atès que, el paràmetre c presenta un escurçament i el paràmetre a un allargament respecte  $L2_1$  (vegeu figura 2.12).

Els aliatges  $Ni_2MnGa$  continuen sent, encara avui en dia, els més estudiats dels aliatges Heusler del tipus MSMA i mostren, el fet interessant, que són els únics aliatges que exhibeixen propietats magnètiques en la seva composició estequiomètrica. No obstant això, els aliatges  $Ni_2MnGa$  mostren alguns desavantatges:

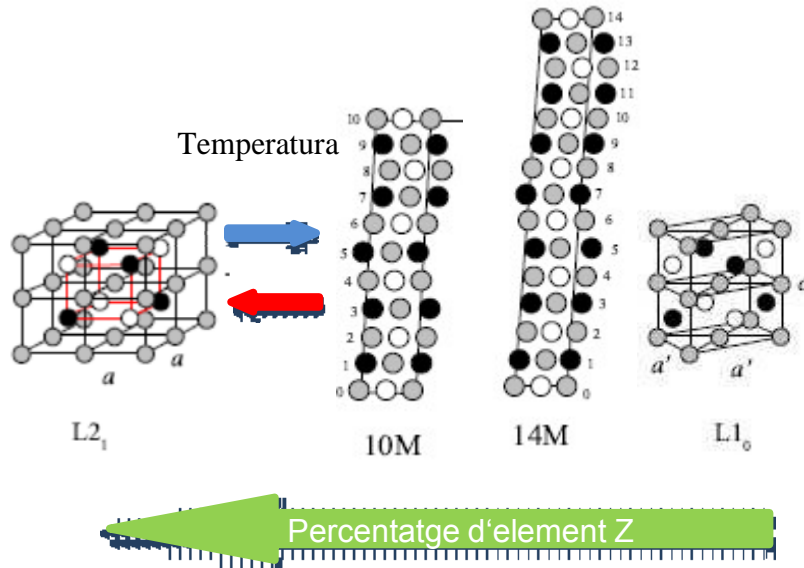
- l'interval de temperatura requerit per austenita-martensita transició és massa ampli.
- el preu del gal·li.



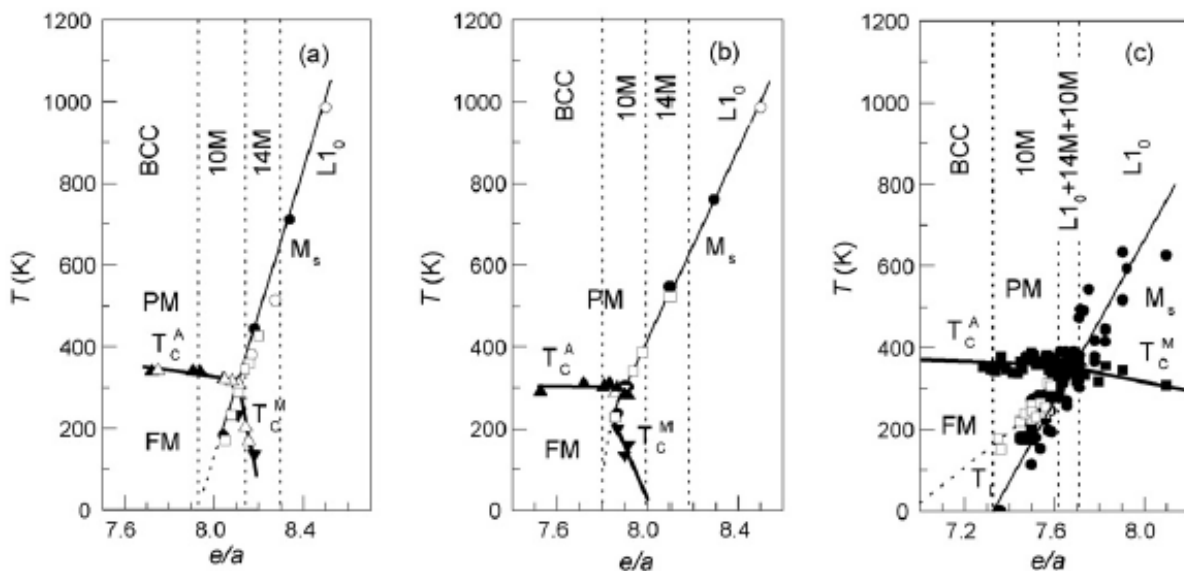
**Figura 2. 12.** A l'esquerra es mostra l'estructura modulada 10M i a la dreta l'estructura 14 M vistes en 3D i lateralment [Carrillo, 2012].

A causa d'això, el gal·li es reemplaçat per altres elements com l'indi i l'estany per tal de resoldre aquests handicaps [Krenke, 2005] [Krevet, 2006]. Per altra banda, aquests aliatges magnètics que també són del tipus Heusler, només tenen les propietats magnètiques i termoelàstiques desitjades en tipus Heusler en composicions no estequiomètriques.

Aquests compostos Heusler no estequiomètrics (MSMA) tenen composició  $X_2Y_{2-x}Z_x$  en lloc de l'estequiomètrica  $X_2YZ$ . Això significa que alguns àtoms Y es poden trobar en la posició Z. En la figura 2.13 es representa de forma esquemàtica l'evolució de l'estructura en funció de la composició i temperatura.

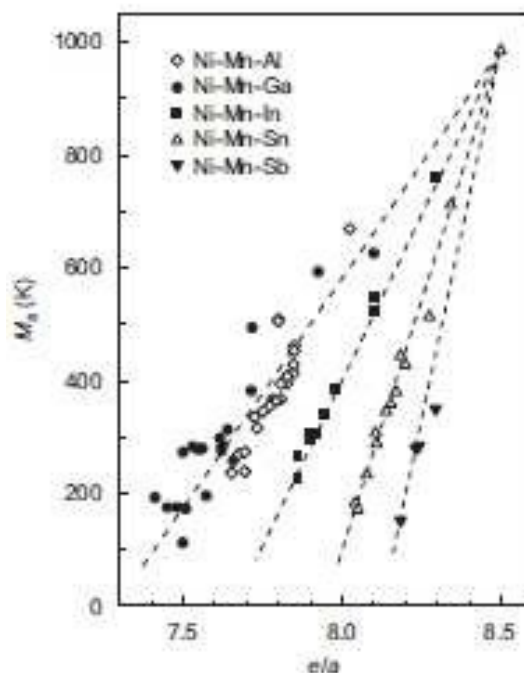


**Figura 2. 13.** Esquema de l'evolució de les estructures en funció de la temperatura i de la composició.



**Figura 2. 14.** Relacions  $e/a$  amb el tipus d'estructura (a) NiMnSn, (b) NiMnIn (c) NiMnGa [Moya, 2006].

A la figura 2.14 es mostren els resultats d'estudis previs en aliatges dels sistemes Ni-Mn-Sn, Ni-Mn-In i Ni-Mn-Ga rics en Ni. En aquesta figura es pot observar que el tipus d'estructura esta relacionada amb la temperatura, i la composició per diferents aliatges. En la figura 2.15 es mostra les diferents sèries que convergeixen el punt on la composició és Ni<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub>.



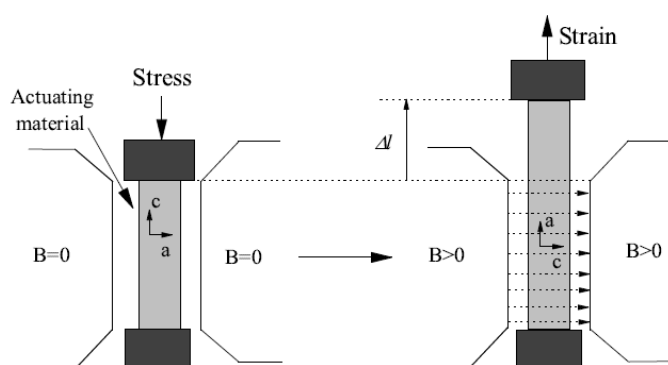
**Figura 2. 15.** Relació entra la temperatura d'inici de la transformació martensítica i  $e/a$  [Krenke, 2007].

#### ***2.4. Aplicacions dels aliatges magnètics amb memòria de forma .***

En aquest apartat es comenten breument només algunes de les aplicacions possibles d'aquests materials. Evidentment com a actuadors, sensors o en sistemes de refrigeració magnètica entre d'altres, les aplicacions poden ser múltiples i diverses.

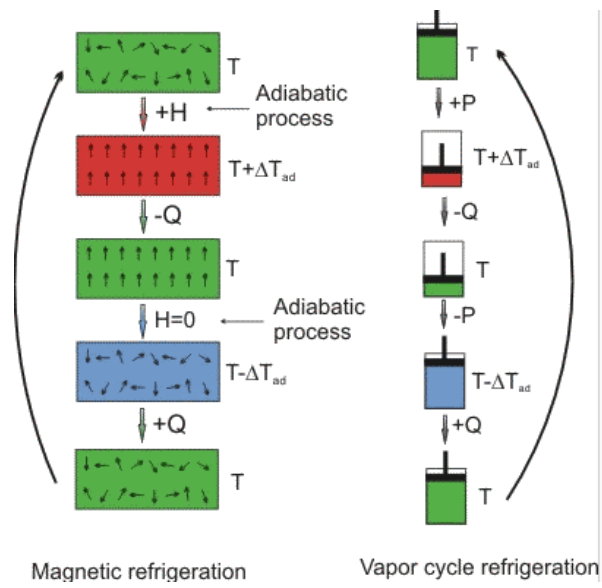
Els materials MSMA s'empren, recentment, com actuadors per a produir forces i moviments. La indústria automobilística, instruments micro-quirurgics, micro-actuadors [Golub, 2004] i motors pas a pas són els àmbits de possibles aplicacions d'aquests actuadors [Kohl, 2006]. Aquests materials produeixen

moviments, per ells mateixos, sense necessitat de cap altre mecanisme addicional. El funcionament típic d'un material MSMA com actuator es representa a la figura 2.16. Un l'aliatge MSMA s'alinea amb l'eix més curt, eix c, (eix de més fàcil magnetització) al llarg de la direcció de pretensat sense la presència de camp magnètic extern. Quan s'aplica un camp magnètic perpendicular a l'eix c, les diferents variants de la martensita es reorienta de tal manera que l'eix c es col·loca paral·lel al camp magnètic originant un allargament del material.



**Figura 2. 16.** Esquema de funcionament d'un simple cristall d'un aliatge MSMA com actuator [Seda, 2010].

Els aliatges MSMA també són possibles candidats per substituir els circuits de refrigeració de vapor convencionals. En aquests materials, que presenten efecte magnetocalòric, tenen els moments magnètics orientats a l'atzar. A l'aplicar un camp magnètic extern s'orienten els moments magnètics escalfant-se el material en el procés. Si s'extreu el camp magnètic extern, els moments magnètics es tornen a orientar de forma aleatòria i en conseqüència el material es refreda. A la figura 2.17 es mostra un esquema comparatiu del funcionament d'un circuit de refrigeració de vapor amb un circuit magnètic de refrigeració.



**Figura 2. 17.** Esquema comparatiu de funcionament d'un circuit magnètic refrigerant i un convencional de vapor.

## ***Capítol 3***

# ***Tècniques de producció i tècniques de caracterització***





## **Capítol 3:**

### ***Tècniques de producció i tècniques de caracterització.***

En el present capítol es descriuen les tècniques de producció emprades per a obtenir els aliatges en forma massiva, de cinta o de pols. En concret les tècniques han estat la de fusió en forn d'arc (arc melting), la de solidificació ràpida de la roda freda (melt spinning) i la de mòlta mecànica (mechanical milling). També es descriuen les tècniques de caracterització composicional, morfològica, estructural, tèrmica i magnètica emprades per a investigar la transformació estructural austenita - martensita. Les tècniques són: calorimetria diferencial (Differential Scanning Calorimetry, DSC), anàlisi termomecànic (Thermomechanical Analysis, TMA), difracció de raigs X (X-ray Powder Diffraction, XRD), microscòpia electrònica de rastreig (Scanning Electron Microscopy, SEM), microanàlisi de raigs X (Energy Dispersive X-ray, EDX), magnetometria de mostra vibrant (Vibrating Sample Magnetometry, VSM) i magnetòmetre PPMS (Physical Property Measurement System, PPMT).

#### ***3.1. Tècniques de Producció.***

##### **3.1.1. Fusió en forn d'arc elèctric (Arc Melting).**

El forn d'arc elèctric, o EAF (Electric Arc Furnace), és un forn que permet la fusió de diversos materials a través de la generació d'un arc elèctric en una atmosfera inert d'argó. L'arc s'obté per una descàrrega elèctrica entre una punta de tungstè i una placa de coure refrigerada per aigua. Aquesta descàrrega elèctrica permet assolir una temperatura d'aproximadament uns 3000°C.

L'equip que s'utilitza en aquest estudi és el model Compact Arc Melter MAM-1 de la casa comercial Edmund Bühler. A la figura 3.1 es mostra una vista, de l'aparell emprat amb la pantalla de protecció tancada i oberta.



**Figura 3. 1.** a) Visió de tot l'equip, b) visió de l'equip amb la tanca de seguretat oberta.

### 3.1.1.1. Preparació de les mostres

Els precursors emprats en l'obtenció dels aliatges  $Mn_{50}Ni_{50-x}Z_x$  ( $Z=Sn, In$ ) provenen de la casa comercial Alfa Aesar i les seves característiques són: filament de Ni metàl·lic (puresa >99,98%), làmines de Mn metàl·lic (puresa >99,98%), In metàl·lic en forma de petites esferes (puresa >99,99%) i petites peces de Sn metàl·lic (puresa >99,99%).

Els massissos policristal·lins, d'aproximadament 2g de massa, s'obtenen a partir de la fusió dels precursors col·locats sobre una zona cònca d'una placa de Cu refrigerada per aigua i en atmosfera controlada d'argó.

Les peces massives es fonen varies vegades, durant el procés d'obtenció, per tal de garantir la homogeneïtat en la composició química. A més, entre procés de fusió i procés de fusió girem les mostres per a afavorir la difusió.

### 3.1.1.2. Condicions de producció.

Les condicions de producció han estat les mateixes per a totes les mostres.

Sobrepessió d'injecció: 500 mbars.

a) Cicle de control d'atmosfera: Es realitza el buit durant uns 3 minuts amb una bomba primària fins a aproximadament 1 mbar. Després

s'introdueix una pressió de 1,1 bars d'argó. Aquest procés es repeteix tres vegades.

- b) Pressió final abans de la injecció: 500 mbars d'argó. L'argó ajuda a evacuar l'oxigen i actua com a gas ionitzant.
- c) Es produeix la descàrrega en arc. S'augmenta la tensió amb la font d'alimentació lentament fins a assolir la descàrrega. Primer sobre una punta de tungstè i després sobre la mostra.
- d) Extracció mostra. Cal esperar uns minuts per a que es refredi.
- e) Procés cíclic. Es gira la mostra i es repeteix el procés com a mínim dues vegades més per tal d'aconseguir un aliatge sense gradients composicionals.

### 3.1.2. Solidificació ràpida (MeltSpinning).

El sistema de solidificació ràpida, amb roda de coure (MeltSpinning), és un dispositiu que permet la producció de cintes metàl·liques d'aliatges a partir de les peces massives obtingudes amb la tècnica d'arc melting.

La mostra massissa s'introdueixen un gresol de quars amb un petit orifici en el seu extrem inferior que permetrà l'evacuació del material fos. Aquest cau sobre la roda que gira a una velocitat controlada. La roda es troba situada a una distància (que és fixe) de l'orifici de sortida del gresol de quars.

El gresol (amb la mostra dins) s'introdueix en una zona envoltada per una bobina d'inducció a través de la qual es farà circular una intensitat de corrent, creant així un camp magnètic que induïx la creació de corrents de Foucault dins de la mostra. Els corrents originen unes temperatures suficientment elevades com per fondre la mostra. Tot el procés es realitza sota atmosfera inert (Ar).

A causa de l'alta conductivitat tèrmica de Cu i l'alta velocitat lineal de la roda (varies desenes de metres per segon) el líquid es refreda en un ritme molt ràpid, aproximadament de  $10^6$  K/s). D'aquesta forma, els àtoms no es poden reorganitzar durant el ràpid refredament per a assolir la seva posició d'equilibri, podent-se obtenir materials metaestables fora de l'equilibri que poden

ser amorfs o policristal·lins. En el present estudi la influència més important és en la microestructura.



**Figura 3. 2.** Vista de la càmera interior de l'equip solidificació ràpida emprat on es pot veure la roda i el sistema d'inducció.

Entre d'altres, les condicions de pressió de l'argó i la velocitat de la roda influeixen en les característiques morfològiques del materials resultant.

A la figura 3.2 es representa una vista de l'interior d'un l'equip Melt Spinning, on en el centre hi ha la roda i just per sobre la bobina d'inducció. L'equip emprat en aquest treball és el model MeltSpinner SC de la casa comercial Edmund Bühler, que pertany al grup de Caracterització de Materials de la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC).

### 3.1.2.1 Preparació de les mostres

Les peces massives obtingudes per Arc Melting són introduïdes en tubs de quars perforats. Seguidament la mostra és fosa per inducció. El material fos és expulsat, sota una sobrepressió d'argó (500mbar), sobre una superfície polida d'una roda de coure que gira a la velocitat de 48m/s. La distància de l'extrem de l'orifici de sortida del gresol a la roda és d'uns 3 mm

Tot el procés es porta a terme sota atmosfera inert d'argó. El resultat és l'obtenció de cintes amb dimensions que depenen de la composició per idèntiques característiques d'obtenció.

### 3.1.2.2. Condicions de treball

- a) Velocitat angular de la roda: 750 rpm.
- b) Velocitat tangent a la superfície de la roda: 48 m/s.
- c) Separació entre forat d'injecció i superfície de la roda: 3 mm.
- d) Diàmetre orifici d'injecció: 0,5 mm.
- e) Pressió cambra: 400 mbars.
- f) Sobrepressió d'injecció: 500 mbars.
- g) Atmosfera: Inert, Ar. Prèviament hi ha un procés de buit fins a pressions  $< 1 \cdot 10^{-3}$  bars.

### 3.1.2.3. Producció.

En aquestes condicions de producció les cintes tenen unes dimensions entre 1 i 2 mm d'amplada, entre 10 i 30  $\mu\text{m}$  de gruix i entre 2 i 5 cm de llargada. Les cintes produïdes amb aquesta tècnica que s'analitzen en aquesta tesi són de base Mn-Ni-Z. En concret, s'analitzen els aliatges  $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Z}_x$  on  $x = 5, 7,5$  i 10 és el percentatge atòmic i  $Z = \text{Sn}$  o  $\text{In}$ .

Trossos de les mostres obtingudes en forma de cinta, sobre les que es centra gran part d'aquesta tesi, són sotmesos a un tractament tèrmic consistent en un recuit a 600°C durant 30 minuts en atmosfera d'argó dins d'uns grèsols de quars tancats.

### 3.1.3. Mòlta mecànica (Mechanical Milling).

La mòlta mecànica (Mechanical Milling) és una tècnica de producció de materials homogenis a partir d'un únic precursor, generalment en forma de

polso de virutes, emprant boles d'alta energia[Suryanarayana, 2001] [Benjamin, 1992]. És una tècnica de síntesi mecànica de l'aliatge per difusió. La tècnica es fonamenta en una successió de fractures i soldadures en fred. Quan hi ha més d'un precursor i es pretén la formació d'un aliatge la tècnica s'anomena d'aliat mecànic.

Les propietats dels aliatges que s'obtenen depenen dels precursors, de les condicions de l'experiment, és a dir, de la relació entre el procés de fracturari el procés de soldadura[Gilman, 1983]. Els aliatges produïts, normalment, estan lluny de l'estat d'equilibri.

El micromolí emprat és un moli planetari, modelPulverisette 7, de la casacomercial Fritsch (figura 3.3). Consta d'una plataforma giratòria, sobre la qual s'hi col·loquen els contenidors que giren, simultàniament, sobre el seu propi eix en sentit contrari al del gir de plataforma. Les forces centrípetes actuen alternativament en el mateix sentit o en sentit contrari. Per això les boles provoquen dos tipus d'efectes: d'abradió i de percussió. El de percussió es produeix quan les boles es mouen d'una banda a un altra del contenidor[Gaffet, 1991]. La percussió afavoreix que es provoqui fractura i quan hi ha abradió es provoca micro-soldadures.



**Figura 3. 3.** Una vista de la càmera interior del micromolí Pulverisette 7, on es pot veure els dos contenidors.

### 3.1.3.1 Preparació de les mostres.

Les cintes obtingudes per solidificació ràpida es tallen fins a assolir trossets o encenalls de menys de 4mm de llargària. Es col·loquen aquests trossets dins els contenidors metàl·lics d'acer al crom-níquel. S'introdueixen també les boles metàl·liques amb una relació massa mostra massa boles determinada. Altres paràmetres a controlar són: la velocitat de rotació de la plataforma i dels contenidors (és la mateixa però giren en sentits oposats), el temps efectiu de mòlta (per a evitar un excessiu sobreescalfament de la mostra el procés és cíclic amb un període de mòlta i un període sense funcionament) o l'atmosfera en que es produeix la mòlta (millor inert per a evitar-ne l'oxidació).

### 3.1.3.2. Condicions de treball

En concret les condicions de treball han estat: a)

Relació massa mostra - massa boles de 1:7 b)

Velocitat de rotació de la plataforma 400rpm.

c) Atmosfera: Inert, Ar. Prèviament hi ha un procés de buit fins a pressions  $< 1 \cdot 10^{-1}$  bars, que amb una posterior introducció d'argó s'ha repetit tres vegades.

d) Temps efectiu de mòlta: 6 hores.

e) Mòlta cíclica: 10 minuts funcionant, 5 minuts aturat,

## 3.2. Tècniques experimentals.

### 3.2.1. Tècniques d'anàlisi tèrmica (DSC i TMA).

L'anàlisi calorimètrica diferencial (DSC) és una tècnica que permet mesurar l'energia necessària per mantenir gairebé a zero la diferència de temperatura entre una substància i un material de referència inert. Tant el gresol que conté la mostra com el de referència es troben sotmesos al mateix règim de temperatura i amb velocitats de refredament o escalfament controlades. Els diagrames flux de calor versus temperatura permeten obtenir informació sobre



els processos físics i químics que impliquen canvis endotèrmics o exotèrmics o de la capacitat calorífica de la mostra.

En aquest treball, els diagrames de flux de calor en funció de la temperatura són obtinguts emprant el calorímetre diferencial de rastreig model DSC 822 de la casa comercial Mettler Toledo o el calorímetre diferencial de rastreig model DSC Q 2000 de la casa comercial TA Instruments. Aquest darrer permet treballar a temperatures inferior de la temperatura ambient (fins a 123K). La velocitat d'escalfament o refredament,  $\beta$ , emprada normalment és de 10K/min sota una atmosfera inert d'argó.



**Figura 3. 4.** Vista frontal de l'equip de calorimetria diferencial DSC 822 de la casa comercial Mettler-Toledo.

En estudiar qualsevol transformació de fase de primer ordre i, concretament, la transformació martensítica, és possible determinar el canvi d'entalpia i d'entropia de la transformació, així com, la variació de la capacitat calorífica a pressió constant (gresol obert) associada a partir dels termogrames obtinguts. El canvi d'entalpia tant del procés directe com l'invers es determina a partir de:

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} \left( \frac{dQ}{dt} \right) dT \quad (\text{eq. 3.1})$$

Així com l'entropia des de l'inici de la transformació fins a una temperatura intermèdia,  $T_0$ , es determina mitjançant la següent expressió:

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \left( \frac{1}{T} \frac{dQ}{dt} \right) dT \approx \frac{\Delta H}{T_0} \quad (\text{eq. 3.2})$$

La temperatura  $T_0$  és la temperatura d'equilibri termodinàmic ideal entre les fases austenítica i martensítica. Hi ha diferents procediments per obtenir-la [Wu, 2011].

Les transicions estructurals o magnètiques també es poden determinar a partir dels termogrames atès que un canvi en l'entropia magnètica o d'estructura origina canvis en la capacitat calorífica del material. La variació de la capacitat calorífica associada a la transformació es determina mitjançant l'equació:

$$\Delta C = \int_{T_i}^{T_f} \left( \frac{1}{T^2} \frac{dQ}{dt} \right) dT \approx \frac{\Delta S}{T_0} \quad (\text{eq. 3.3})$$

Per a l'estudi de la resposta termoelàstica en l'interval de temperatures de la transició martensítica s'utilitza el dilatòmetre model Setsys Evolution de la casa comercial Setaram (figura 3.5a). Les cintes són sotmeses a una força constant de  $9.81 \cdot 10^3 \text{N}$  i un escalfament dinàmic de  $3\text{K/min}$  (figura 3.5b). El funcionament d'aquest equip per les mesures de la dilatació es fonamenta en la tècnica anàlisi termomecànic (ThermoMechanicalAnalysis, TMA) que mesura els canvis de dimensions de la proveta en funció de la temperatura, quan es troba sotmesa a una càrrega no oscil·lant.

Cal remarcar que la fragilitat d'alguns dels aliatges produïts no ha permès la mesura en aquest equip convencional.



**Figura 3. 4.** a) Vista frontal de l'equip. A la part superior es troba el mòdul canviable (Anàlisi calorimètric i Anàlisi Termomecànic), b) sistema de subjecció de la proveta.

### 3.2.1.1. Preparació de les mostres

En l'anàlisi calorimètrica de la mostra s'estudia el diferent comportament dels gresolssotmesos a les mateixes condicions tèrmiques. Un dels gresols és buit i l'altre s'omple amb la mostra. Es sotmet a una evolució dinàmica de la temperatura programada. L'atmosfera de treball emprada en l'experiment és inert, argó.

Per a determinar les temperatures característiques de les transformacions s'efectua un escalfament i un posterior refredament a una velocitat,  $\beta$ , de 10K/min.

Els gresol utilitzats són d'alumini ja que els de platí amb el indi poden formar un eutèctic. Els gresols d'alumini no es poden escalfar a més de 600°C ja que a 625°C fon. Per temperatures superiors s'utilitza gresols d'alúmina.

Per a la mesura de dilatació es col·loca una mostra entre dues mordasses, posteriorment es col·loca tot junt dins un recinte amb una atmosfera no oxidant d'argó. Es sotmet a un procés d'escalfament i refredament controlat amb una velocitat  $\beta=10\text{K/min}$ .

### 3.2.2. Difracció de raigs X (XRD).

La tècnica de difracció de raigs X és una tècnica no destructiva que permet determinar, de forma indirecta, els paràmetres característics de la microestructura cristal·lina dels materials. Segons la llei de Bragg, la difracció de raigs X es basa en el fenomen d'interferència constructiva dels rajos reflectits sobre els plans cristal·logràfics. La recollida de senyals provinents d'aquestes interferències constructives dóna lloc al difractograma característic.

Els difractòmetres emprats en aquest estudi són: a) el de pols model D8 Advance, tub de raig X de Cu, de la casa comercial Burker AXS per les mesures a temperatura ambient i b) el de monocristall model Smart Apex, tub de raig X de Mo, de la mateixa casa comercial per temperatures inferior a l'ambient (vegeu figura 3.6).

En el present treball s'identifiquen, únicament, les estructures cristal·lines de les fases presents en els difractograms i es determinen els paràmetres de cel·la associats a cada fase. Per les estructures cúbiques i tetragonals s'utilitza el mètode de Rietveld [Rietveld, 1967] amb els suports informàtics del programa MAUD® [Lutterotti, 2000] i/o del Winplot® [Roisnel, 2001]. La determinació dels paràmetres de cel·la per estructures més complexes s'utilitza el programa Matlab® emprant les expressions de càlcul que relacionen els paràmetres de cel·la, (a,b,c), amb la distància interplanar i els índexs de Miller (hkl) [Kitell, 1993].

$$\text{Ròmbica: } \frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2} \text{ (eq. 3.4)}$$

$$\text{Monoclínica: } \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{ahk \cos \gamma}{\sin^2 \gamma ab} + \frac{l^2}{c^2} \text{ (eq. 3.5)}$$

$$\text{Cúbica: } d = \frac{\lambda}{2 \sin \frac{\theta}{2}} \text{ (eq. 3.6)}$$

On  $\lambda$  és la longitud d'ona de la radiació emparada i  $\theta$  és l'angle.



**Figura 3. 5.** a) Vista frontal del difractòmetre de pols. b) Vista en perspectiva del difractòmetre de monocristall.

### 3.2.2.1 Preparació de les mostres

Pel difractòmetre de Raigs X de monocristall amb un detector 2D i mode transmissió s'utilitza un monocromador secundari de grafit. La mostra (una sola cinta) es col·loca sobre un loop de niló.

Pel difractòmetre de Raigs-X de pols amb un detector 1D, amb geometria Bragg-Brentano, s'utilitza un monocromador secundari de grafit. La mostra (varies cintes, pols o superfície massissa pulida) es col·loca sobre el porta-mostra de manera plana sense que les cintes es sobreposin les unes sobre les altres amb l'objectiu que totes estiguin a la mateixa alçada.

### 3.2.3. Microscòpia electrònica de rastreig (SEM) i microanàlisi (EDX).

La caracterització microscòpica permet determinar alguns aspectes bàsics a nivell estructural com per exemple la forma columnar dels grans originats per la transmissió direccional de la calor que té lloc en el procés de solidificació ràpida així com la identificació d'una estructura martensítica o austenítica dels grans i la seva morfologia.

En el present treball s'utilitza el microscopi electrònic de rastreig de la casa comercial Zeiss model DSM 960A (vegeu figura 3.7) dotat d'un accessori de microanàlisi de espectroscòpia dispersiva de raig X (EDX).

La tècnica EDX es fonamenta en què, la radiació de raigs X que s'allibera en les transicions electròniques, en l'interior dels àtoms, és característica de cada element. Aquesta tècnica permet una anàlisi semi-quantitatiu dels elements químics que componen la mostra.



**Figura 3. 6.** Perspectiva de l'equip de microscòpia electrònica de rastreig. En la part de davant s'observa la columna d'acceleració d'electrons.

### 3.2.3.1. Preparació de les mostres

La mostra per a observar en el microscopi electrònic es situa sobre un porta-mostres amb cinta doble adhesiva i pistes de plata col·loïdal als extrems per aguantar la conductivitat elèctrica. La cinta es col·loca directament sobre l'adhesiu en els casos que s'anàlisi la superfície de la mostra. Quan s'estudia l'estructura interna de la mostra (és a dir, de les zona no superficial), primer es realitza un trencament longitudinal de la cinta i posteriorment es dipositava sobre el porta-mostres de manera vertical.

Per a observar les mostres mitjançant EDX (microanàlisi), aquestes es recobreixen normalment amb carboni. En alguns casos, quan les mostres són

prou conductores, no cal recobrir. Les mostres (com els trencaments) en que les imatges han de ser molt nítides es recobreixen amb or.

### 3.2.4. Magnetometria de mostra vibració VSM i PPMS.

L'estudi de la magnetització en funció de la temperatura i del camp magnètic aplicat es porta a terme amb el magnetòmetre de mostra (VSM) ubicat en el Departament de Física de la Universidad de Oviedo i en magnetòmetre PPMS dels serveis SGIker de la Universitat del País Basc.

El VSM es fonamenta en les lleis de la Inducció de Faraday. La mostra es situada en l'interior d'un camp magnètic uniforme per magnetitzar-la i es forçada a oscil·lar de forma sinusoidal. S'origina un camp elèctric induït que és proporcional al moment magnètic de la mostra, però independent de la intensitat del camp magnètic aplicat. A la figura 3.8 es representa l'equip emprat, on es mostra el sistema de col·locació de la mostra i el sistema oscil·lant.

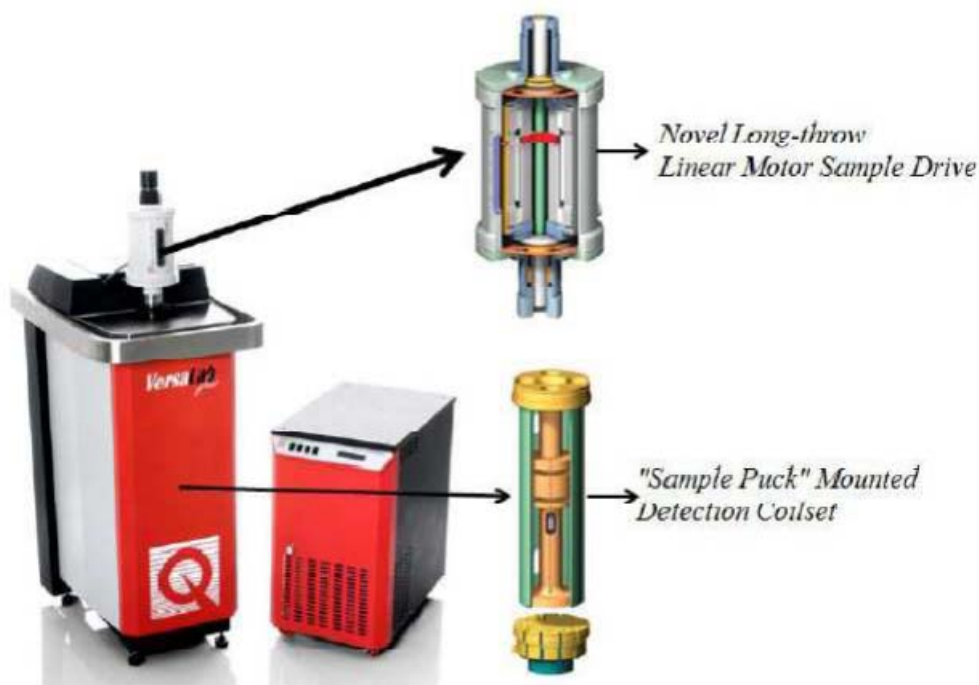


Figura 3. 7. Equip VSM Versalab QD emprat per a l'anàlisi magnètica de les mostres.



L'altre magnetòmetre emprat conté l'opció de Quantum Design Physical Properties Measurement System (PPMS). El sistema PPMS permet regular la intensitat del camp magnètic extern o aplicat dins d'un interval de -9 a +9T i, simultàniament, controlar la temperatura dins d'un rang que va 1,8 a 1000K. Amb aquest aparell es mesura la resistència elèctrica. A la figura 3.9 es mostra l'equip emprat.



**Figura 3. 9.** Equip PPMS QD 6000 dels serveis SGiker de la Universitat del País Vasc.

#### **3.2.4.1. Preparació de les mostres.**

La mostra per a observar en un magnetòmetre es muntada sobre un porta-mostres. S'aplica un camp magnètic extern a la mostra per a estudiar-ne la seva resposta termomagnètica. Es varia el camp magnètic i aquesta variació origina un camp elèctric. Es mesura aquest camp elèctric i s'obté informació sobre les propietats magnètiques de la mostra.





## *Capítol 4*

### *Resultats i anàlisi de dades dels aliatges $Mn_{50}Ni_{50-x}Sn_x$*



## **Capítol 4:**

### **Resultats i anàlisi de dades dels aliatges $Mn_{50}Ni_{50-x}Sn_x$**

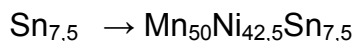
En aquest capítol s'analitza la influència de la composició i de la morfologia de l'aliatge sobre la transformació estructural austenita martensita i sobre les seves propietats. En concret, es produeixen emprant diferents tècniques i s'analitzen tres aliatges del sistema Mn-Ni-Sn (on es varia la concentració de Ni i Sn). Respecte la morfologia, l'estudi es centra en els aliatges obtinguts en forma de cinta abans i després de tractament tèrmic, essent comparats els resultats amb els obtinguts amb d'altres morfologies (massís i pols).

#### **4.1. Aliatges en forma de cinta obtinguts mitjançant solidificació ràpida (meltspinning)**

##### **4.1.1. Obtenció de les cintes i nomenclatura**

Les cintes són obtingudes a partir d'un aliatge mare en forma massissa de composició definida. Aquest aliatge precursor ha estat produït mitjançant la tècnica de fusió en forn d'arc (arc melting). La tècnica de solidificació ràpida emprada per a obtenir les cintes és la de la roda freda (meltspinning). En el capítol 3 es descriuen les condicions d'obtenció de les mostres i els equips utilitzats.

Els aliatges obtinguts són



Aquests aliatges presenten dues característiques específiques:

- a) Les composicions escollides no es corresponen amb l'estequiometria dels aliatges tipus Heusler ( $X_2YZ$ ). La principal diferència es deu a que el contingut d'estany és inferior al 25% estequiomètric, sent compensat per un excés de níquel.
- b) El manganès és l'element majoritari. A la majoria d'articles dels aliatges dels sistemes Ni-Mn-(Ga,In,Sn) l'element majoritari és el níquel.

Les condicions de producció han estat les mateixes pels tres aliatges. Escollir les mateixes condicions d'obtenció afavoreix una comparació coherent dels resultats en funció de la composició. En aquest capítol s'analitzarà, entre d'altres, la influència del contingut en estany. Per exemple, és conegut que els compostos binaris de Ni-Mn presenten una transformació martensítica amb estructura de fase tetragonal. Quan s'afegeix estany la transformació martensítica persisteix per determinades concentracions d'estany però, amb característiques específiques per a cada percentatge [Krenke, 2005].

En les condicions de producció utilitzades, les cintes tenen unes dimensions entre 1 i 2 mm d'amplada, entre 10 i 30  $\mu\text{m}$  de gruix i entre 2 i 5 cm de llargada. Les cintes produïdes amb aquesta tècnica que s'analitzen en el present capítol són de base Mn-Ni-Sn.

### ***4.2. Anàlisi composicional de les cintes (EDX).***

En el procés de fabricació de les cintes, la seva composició pot ser lleugerament modificada, essent necessària la seva anàlisi composicional. La composició química de les cintes  $Mn_{50}Ni_{50-x}Sn_x$  es determina emprant la tècnica d'anàlisi de raigs X per separació d'energies (EDX) amb l'equip Zeiss DSM 960 A (capítol 3). S'utilitza un mínim de tres troços de cintes per composició i sis adquisicions de dades per a cada cinta, dues per la superfície lliure, dues per la superfície en contacte amb la rodai dues de la zona fracturada per a garantir una composició representativa per a cada aliatge.

Per altra banda, un càlcul necessari per la caracterització de les mostres és el càlcul del nombre d'electrons dels orbitals més externs per àtom ( $e/a$ ) per

a cada composició(en l'àmbit de recerca dels materials magnètics amb memòria de forma es consideren orbitals externs els dels dos més extern). En concret, la relació e/a es calcula a partir de la suma del nombre d'electrons dels orbitals 3d i 4s pels àtoms de níquel i de manganès, i els orbitals 5s i 5p peral d'estany.

El nombre d'electrons de les capes externes per àtom d'un aliatges'obté emprant l'expressió:

$$e = \sum_{i=1}^{i=m} \frac{c_i a_i}{n} \quad (\text{eq 4.1})$$

On n és el nombre total d'àtoms, c és el nombre d'àtoms de cada element, a és el nombre d'electrons "externs" de cada element i m és el nombre d'elements diferents existents en la composició. En els càlculs, habitualment c es normalitza prenent 100 com a nombre total d'àtoms. A la taula 4.1 es mostra els electrons dels orbitals més externs emprats per la determinació de la relació e/a.

Element	Configuració electrònica	Nombre d'electrons de valència
Ni	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	10
Sn	5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	4
Mn	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	7

**Taula 4. 1.** Electrons externs emprats pel càlcul de la relació e/a.

Els canvis composicionals afecten als valors del paràmetre e/a. Cal remarcar que a cap aliatge s'han detectat diferències significatives a la composició en funció de la zona analitzada (superfície en contacte amb la roda, superfície externa, zona fracturada). Per tant, no s'ha detectat cap gradient composicional. Aquest fet permet utilitzar la mitjana dels percentatges atòmics per a cada composició sense tenir en compte la zona analitzada. A partir dels resultats composicionals obtinguts amb la tècnica EDX s'elabora la taula 4.2, que recull la mitjana dels percentatges atòmics per a cada composició, així com el nombre d'electrons de les capes externes per àtom(**e/a**) que es determina a partir d'aquests valors.

Aliatge	Mn	Ni	Sn	e/a
$Sn_5$	$0,514 \pm 0,001$	$0,430 \pm 0,001$	$0,056 \pm 0,001$	8,121
$Sn_{7,5}$	$0,507 \pm 0,004$	$0,410 \pm 0,004$	$0,083 \pm 0,002$	7,984
$Sn_{10}$	$0,487 \pm 0,002$	$0,404 \pm 0,002$	$0,109 \pm 0,002$	7,888

**Taula 4. 2.** Contingut, expressat en tant per u, dels diferents elements a cada mostra i el paràmetre e/a calculat a partir de les composicions determinades mitjançant EDX.

Tal com s'observa en la taula la relació e/a disminueix a mesura que augmenta el percentatge atòmic de Sn. A més, la constatació del desplaçament de les composicions respecte les inicials justifica la necessitat de realitzar l'anàlisi composicional.

Les composicions atòmiques mostrades a la taula permeten reajustar el percentatge de cada element (Mn, Ni, Sn) dins de l'aliatge. Les composicions de les mostres ajustades als precursors són  $Mn_{48,7}Ni_{40,4}Sn_{10,9}$ ,  $Mn_{50,7}Ni_{41,0}Sn_{8,3}$  i  $Mn_{51,4}Ni_{43,0}Sn_{5,6}$ . Nogensmenys, a la resta del manuscrit en presentar les dades s'empra la composició nominal inicial.

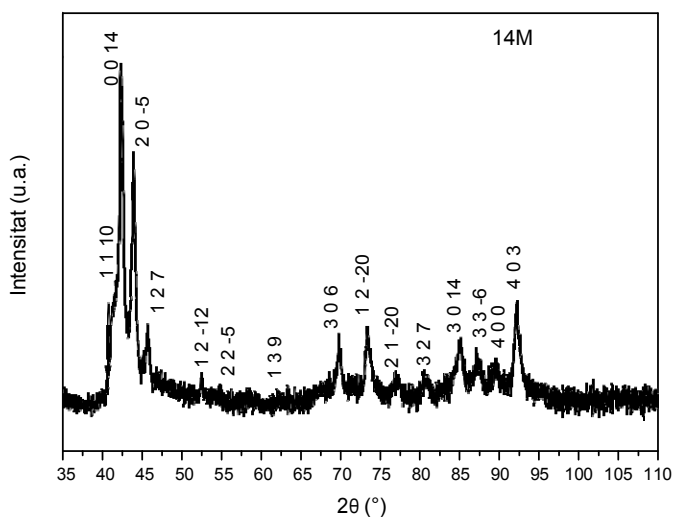
En els càlculs composicionals es tenen en compte els elements precursors Mn, Ni i Sn. S'han omés els microanàlisis amb d'altres elements presents per la contaminació deguda al procés d'obtenció de les cintes i preparació de les mostres. Una lleugera contaminació superficial de silici (eliminable amb un pulit) es detecta ocasionalment i en una concentració en percentatge atòmic inferior a l'1%. El silici és un agent contaminant en el procés d'obtenció, atès que els aliatges en forma massissa es fonen en gresols de quars. L'altre element detectata l'anàlisi és el carboni, aquest prové del recobriment de les cintes fet a posteriori (el carboni facilita que la mostra sigui més conductora). A les cintes no s'observen problemes d'oxidació.

### **4.3. Caracterització estructural de les cintes (XRD).**

La caracterització de l'estructura de les cintes es determina mitjançant difracció de raigs X, tant a temperatura ambient com a temperatures inferiors a 273 K. Per les adquisicions obtingudes a temperatura ambient s'utilitza l'equip de difracció de pols. Els difractogrames a baixa temperatura són obtinguts

emprant un equip de difracció de monocristall (emprant poca quantitat de mostra). Per les adquisicions obtingudes a temperatura ambient s'utilitza l'equip de difracció de pols model Smart APEX de la marca Bruker AXS emprant la tècnica convencional de raigs-X (capítol 3), amb una radiació  $Cu K\alpha$  ( $1,54178\text{\AA}$ ) i un pas  $0,02$ . Els difractograms a baixa temperatura s'obtenen emprant l'equip de difracció de monocristall de la casa comercial Bruker AXS, model D8 Advanced amb una radiació de  $Mo$  ( $0,70926\text{\AA}$ ) i un interval d'angles  $16^{\circ} \leq 2\theta \leq 45^{\circ}$ .

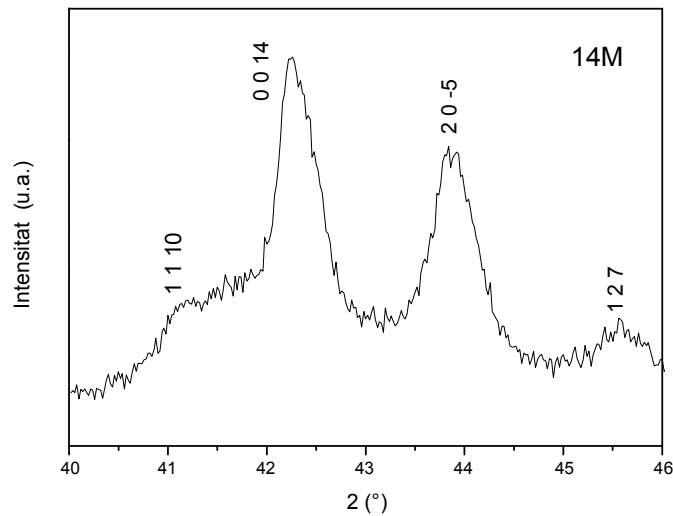
La figura 4.1 mostra el difractograma per la cinta amb composició  $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$ , a temperatura ambient, per un interval de  $35^{\circ} < 2\theta < 100^{\circ}$  i la figura 4.2 és una ampliació per a veure la zona amb els pics principals.



**Figura 4.1.** Difractograma de raigs X de la mostra  $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$ . L'estructura martensítica és la monoclínic modulada 14M.

Els pics de reflexió corresponen a una fase martensítica amb estructura monoclínic modulada 14M. Els paràmetres de cel·la de l'estructura monoclínic són  $a=4,279 \pm 0,002 \text{ \AA}$ ,  $b=5,591 \pm 0,003 \text{ \AA}$  i  $c=29,864 \pm 0,009 \text{ \AA}$  amb un angle  $\beta=93,54^{\circ}$ .





**Figura 4.2.** Detall de la figura 4.1 entre els angles  $40^\circ$  i  $46^\circ$  ( $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$ ).

L'estructura 14M és l'equivalent a la suma 7 cel·les de la fase ortoròmbica o monoclínic amb modulació a conseqüència de petites translacions dels àtoms que les formen respecte les posicions atòmiques corresponents a l'estructura ortoròmbica (o monoclínic). Aquest fet s'afavoreix en augmentar la concentració d'estany en detriment de la concentració de níquel (de menor radi).

En els aliatges estequiomètrics tipus Heusler, els moviments dels àtoms durant la transformació martensítica originen el canvi estructural de la fase austenita amb l'estructura  $L2_1$ , a una estructura ortoròmbica típica de la fase martensita [Sozinov, 2002]. No obstant diferents autors han demostrat que les propietats estructurals i magnètiques de la transformació depenen de la composició [Righi, 2008] i que pels aliatges rics en manganès o rics en níquel es poden obtenir diferents estructures per les fases martensítiques. Entre aquestes estructures, diferents autors, han observat fases martensites amb cel·les cristal·lines monoclíquies i modulades [Righi, 2008] [Li, 2012].

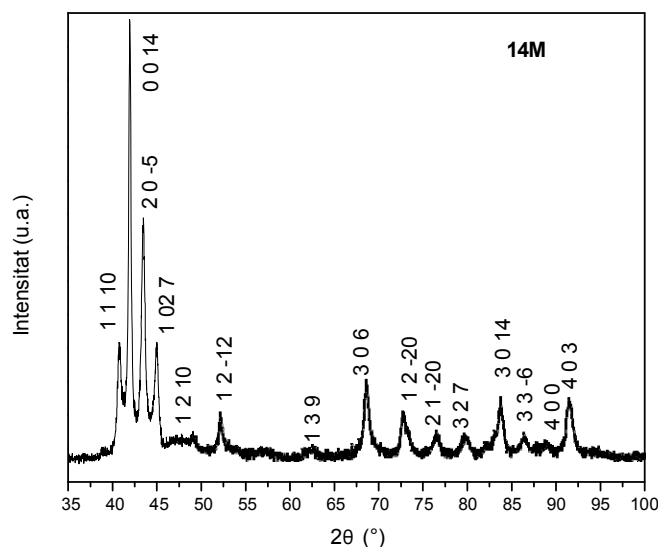
L'estructura obtinguda i la seva indexació és similar a la ja descrita a la bibliografia pels aliatges de la família Ni-Mn-Sn rics en Ni obtinguts en forma massissa [Krenke, 2005]. Si es detectés més d'una fase fora de l'interval de

temperatures de transformació l'aliatge indicaria, probablement, que no és prou homogeni.

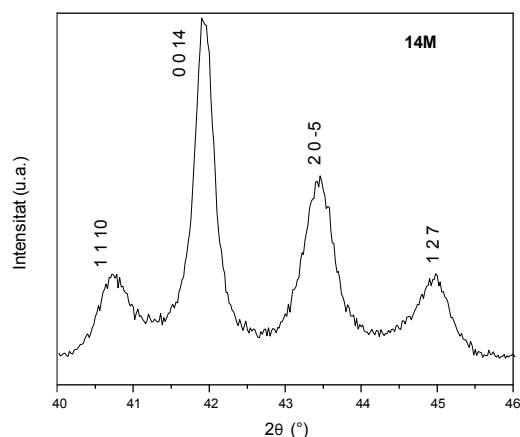
Per altra banda, és habitual no trobar el sextet típic de satèl·lits de la martensita modulada 14M. Aquest fet es pot justificar indicant que part dels àtoms de manganès i d'estany ocupen unes posicions cristal·logràfiques que no els correspon, si es compara amb una estructura fonamental monocònica amb simetria  $I2/m$  [Righi, 2008], fet esperable en tractar-se d'aliatges Heusler no estequiomètrics.

La figura 4.3 mostra el difractograma de l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{42,5}Sn_{7,5}$  a temperatura ambient. Les posicions angulars del patró de reflexió coincideixen amb una fase martensítica amb estructura monocònica modulada 14M. La figura 4.4. representa el detall del difractograma per l'interval de  $40^\circ < 2\theta < 46^\circ$ . Possiblement hi ha febles pics satèl·lits superposats que no es detecten.

Els paràmetres de cel·la calculats per aquesta estructura són:  $a=4,321 \pm 0,004 \text{ \AA}$ ,  $b=5,602 \pm 0,005 \text{ \AA}$  i  $c=30,382 \pm 0,008 \text{ \AA}$  amb un angle  $\beta=93,84^\circ$ .



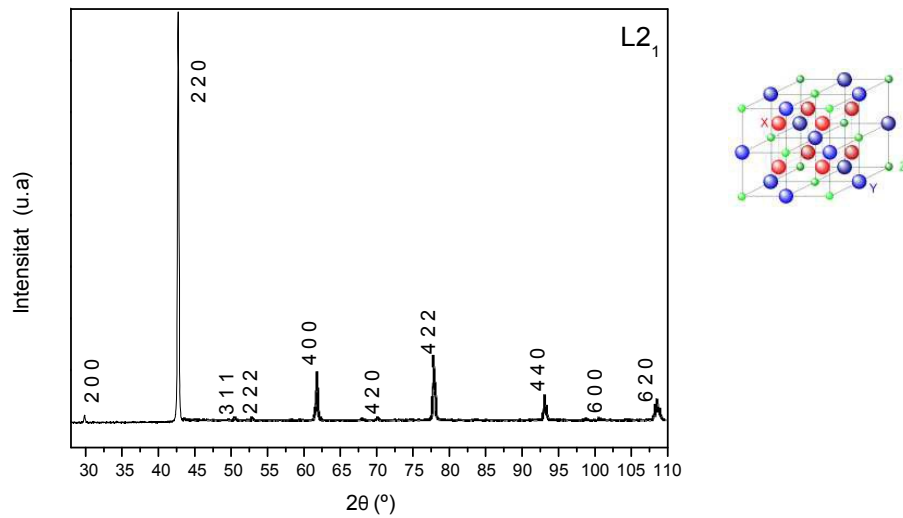
**Figura 4.3.** Difractograma de raigs X de la mostra  $Mn_{50}Ni_{42,5}Sn_{7,5}$ . L'estructura martensítica és la monocònica modulada 14M.



**Figura 4.4.** Detall figura 4.3 entre els angles  $40^\circ$  i  $46^\circ$  ( $Mn_{50}Ni_{42.5}Sn_{7.5}$ ).

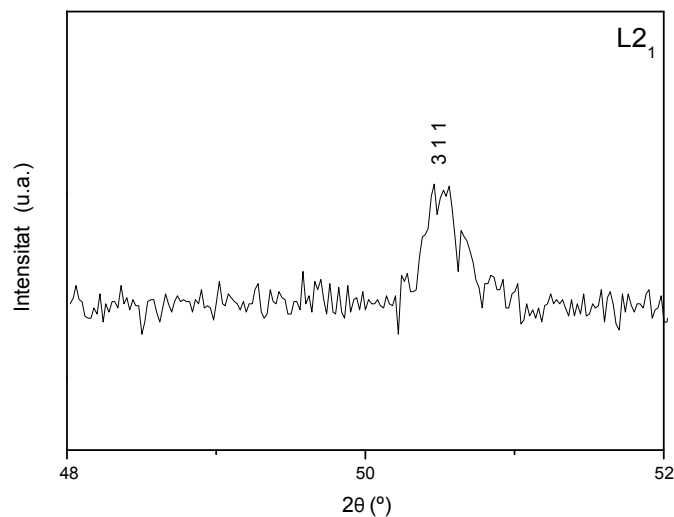
La figura 4.5 mostra el difractograma de la cinta amb  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$  a temperatura ambient. Els pics de reflexió corresponen a una estructura  $L2_1$  amb un lleuger desplaçament angular cap a angles superiors respecte al que correspondria a l'estructura  $L2_1$  ( $Fm3m$ ) estequiomètrica. Aquest desplaçament es justifica per la substitució parcial del manganès per estany que té el radi atòmic més gran. Per altra banda, l'estructura  $L2_1$  es confirma per l'observació de com a mínim algun pic de superestructura, com ara els pics de reflexió  $3\ 1\ 1$ ,  $3\ 3\ 1$  i  $5\ 3\ 1$  [Sánchez, 2010]. Aquests pics són de baixa intensitat, fet també afavorit per treballar amb composicions no estequiomètriques. En la figura 4.6 es representa la ampliació entorn la posició de la reflexió  $3\ 1\ 1$  i, que permet constatar la seva existència.

La fase  $L2_1$  obtinguda correspon a una estructura cúbica centrada en las cares amb paràmetres de cel·la ( $5,990 \pm 0,007 \text{ \AA}$ ).



**Figura 4.5.** Difractograma de raigs X de la mostra  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$ . La estructura és cubica centrada a les cares tipus  $L2_1$ .

El conjunt de resultats obtinguts en aquestes tres mostres són coherents amb els obtinguts per altres autors en aliatges rics en Ni del sistema Ni-Mn-Sn [Krenke, 2005]. En disminuir el contingut en estany (augment paràmetre e/a) la fase estable a temperatura ambient esdevé una martensita modulada.



**Figura 4.6.** Difractograma de raigs X de la mostra  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$ . Detall de la zona corresponent a la reflexió 3 1 1 de l'estructura cubica centrada a les cares tipus  $L2_1$ .

La taula 4.3 i la figura 4.7 recullen els efectes del contingut d'estany sobre els paràmetres estructurals dels aliatges a temperatura ambient, permetent constatar els efectes del contingut d'estany sobre els paràmetres estructurals dels aliatges a temperatura ambient.

Es pot observar que la transformació  $L2_1$  cúbica (austenita) a martensita (fase detectada als aliatges  $In_5$  i  $In_{7,5}$ ) es realitza per l'expansió en el paràmetre  $c$  i una reducció en els paràmetres  $a$  i  $b$ . La zona ampliada representada a les figures 4.2 i 4.4 mostra que el pic 0 0 14 (alta indexació del paràmetre de Miller  $l$ ) es desplaça a posicions angulars més petites en augmentar el contingut en estany. Per tant, la substitució del níquel per l'estany (de radi atòmic superior) origina l'augment del volum de la cel·la unitària (taula 4.4). Per altra banda, l'augment en el contingut en estany facilita que la fase presenta temperatura ambient sigui la austenita i, per tant, fa disminuir l'interval de temperatures de la transformació estructural.

Aliatge	e/a	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	Estructura
<b>Sn<sub>5</sub></b>	8,121	4,279(2)	5,591(3)	29,864(9)	93,54(5)	<b>14M</b>
<b>Sn<sub>7,5</sub></b>	7,984	4,321(4)	5,602(5)	30,382(8)	93,84(1)	<b>14M</b>
<b>Sn<sub>10</sub></b>	7,888	5,990(7)	--	--	90	<b>L<sub>2</sub></b>

Taula 4. 3. Paràmetres de cel·la i estructuracristal·lina per a cada composició.

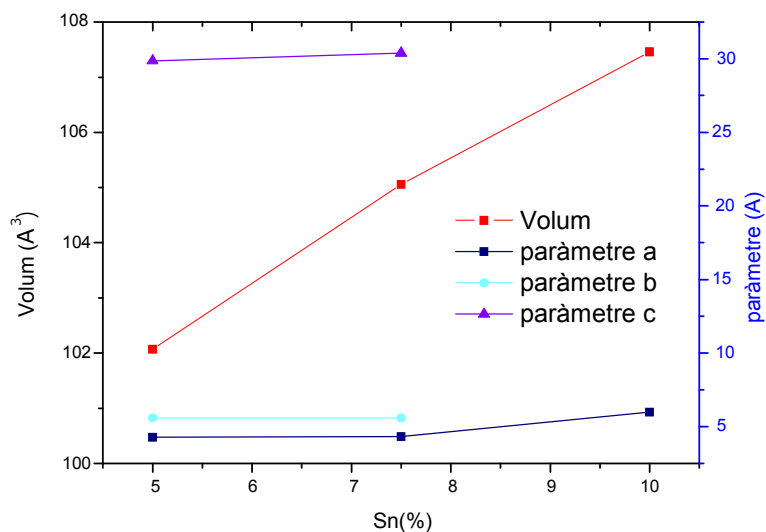
Aquests resultats no són del tot comparables als obtinguts per altres autors que han analitzat estructuralment aliatges amb composicions Ni-Mn-Sn per relacions e/a similars [Krenke, 2005], ja que són aliatges rics en Ni mentre els del present estudi són rics en Mn. En aquest article, els investigadors troben que per una relació  $e/a < 8,041$  la fase existent, a temperatura ambient, és la fase austenítica amb una estructura  $L2_1$ , mentre que en el present treball la fase austenítica a 298K es troba per una relació  $e/a < 7,9$ .

Es pot constatar que en la transformació  $L2_1$  cúbica austenítica a monoclínic hi ha una reducció dels paràmetres  $a$  i  $b$ , mentre que la modulació és associada al  $c$ . Relacions previsibles, atès que, el producte dels paràmetres  $a$  i  $c/7$  de la martensita 10M són la meitat d'una base de la cel·la de l'estructura austenítica (vegeu capítol 2). Si es compara les dimensions de la estructura

austenítica amb les de la martensítica de la taula 4.3, el paràmetre de cel·la de la  $L2_1$  és, aproximadament, la b de la martensita i el paràmetre a de la martensita és, aproximadament, la meitat de la diagonal de la cara de la cúbica (austenita). Finalment el paràmetre c de la martensita correspon aproximadament al paràmetre a, de la mateixa estructura, multiplicat per la modulació en número de cel·les corresponent de la estructura (per exemple 14M correspon a 14 posicions atòmiques i 7 cel·les). Per tant, per a realitzar una comparació efectiva dels volums associats a cada fase cal normalitzar aquests a una cel·la equivalent.

En aquest treball s'ha optat per a emprar com una cel·la base la de l'estructura martensítica tetragonal que és la meitat que la de l'austenítica  $L2_1$ . Això comporta que al volum que s'obté per càlcul de l'estructura martensita 14M cal dividir per 7 (negligint per tant la modulació) i per càlcul de l'estructura  $L2_1$  dividint per 2. Els resultats es mostren a la figura 4.5.

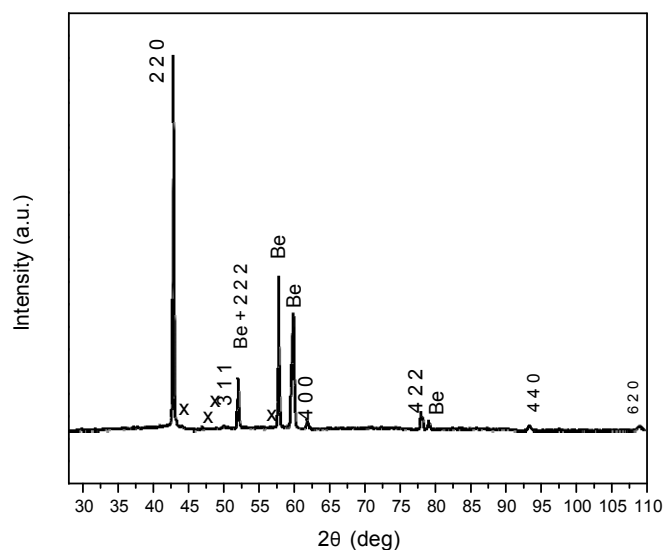
De les dades de la figura es dedueix que la substitució de l'estany pel níquel origina una disminució del volum. Això s'explica perquè el Ni té el radi atòmic més petit que Sn, resultats similars als detectats per altres investigadors [Liu 2010], [Krenke 2005]. En el cas dels aliatges amb estructura 14M, tots els paràmetres augmenten amb el contingut d'estany.



**Figura 4.7.** Representació dels paràmetres de cel·la i del volum normalitzat en funció del percentatge d'estany pels aliatges  $Mn_{50}Ni_{50-x}Sn_x$ .

El difractograma de la cinta  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$  sense tractament tèrmic, a temperatura ambient (figura 4.6), mostra una fase austenítica amb estructura  $L2_1$ . Aquest fet indica que la possible transformació austenita martensita hauria de trobar-se per sota de 298K. Amb l'objectiu d'avaluar l'estructura de la cinta per sota de temperatura ambient i obtenir una orientació sobre la temperatura de la transformació estructural, es realitza el difractograma a 123K amb un difractòmetre de monocristall (Bruker-AXS model D8-Discover i longitud d'ona de coure, dels Serveis de Recursos Científics i Tècnics de la Universitat Rovira i Virgili).

El difractograma obtingut, a la temperatura de 123K, es representa en la figura 4.8. Els pics de reflexió ocupen les posicions característiques de la fase austenítica amb estructura  $L2_1$ . Un dels problemes detectats és que es troben també els pics de les reflexions típiques del material del portamostra, Beril·li, que es solapen en algun cas amb la senyal provinent de la mostra.



**Figura 4. 8.** Difractograma de raigs X de la mostra  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$  a la temperatura de 123K. La fase majoritària a la mostra és la austenítica  $L2_1$ .

En el difractograma s'observa febles pics. Aquest feble senyal no permet determinar l'estructura cristal·logràfica a la que corresponen, probablement una

fase martensítica incipient. En conseqüència, la transformació austenita martensita ha de tenir lloc a una temperatura entorn 123 K.

Si es compara les posicions angulars dels pics identificats amb les corresponents a la fase austenita a temperatura ambient (figura 4.5), s'observa un desplaçament cap a posicions angulars lleugerament superiors. Aquest desplaçament és indicatiu de que la mida de la cel·la ha de ser lleugerament més petita que la corresponent estructura cubica  $L2_1$  a temperatura ambient ( $5,990 \pm 0,007$  Å). El valor calculat a baixa temperatura és de  $5,983 \pm 0,009$  Å.

#### **4.3.1. Caracterització estructural de les cintes tractades tèrmicament.**

El tractament de les cintes obtingudes mitjançant solidificació ultraràpida pot afavorir processos diversos com:

- a) Homogenització composicional de l'aliatge mitjançant difusió.
- b) Disminució de les tensions internes i dels defectes cristal·logràfics mitjançant difusió.
- c) Transformació estructural afavorint la formació de la fase estable a partir de la metaestable obtinguda durant la solidificació ràpida. Per exemple, de  $B2$  a  $L2_1$  o d'acomodació de la martensita.
- d) Desplaçament de les temperatures característiques de transformació.
- e) Variació (augment o disminució) de l'energia i entropia associada a la transformació.

Les mostres analitzades no són inhomogènies estructuralment (segons anàlisi EDX). Els aspectes b) i c) els constatarem en aquest apartat i els d) i e) més endavant a l'apartat d'anàlisi calorimètrica.

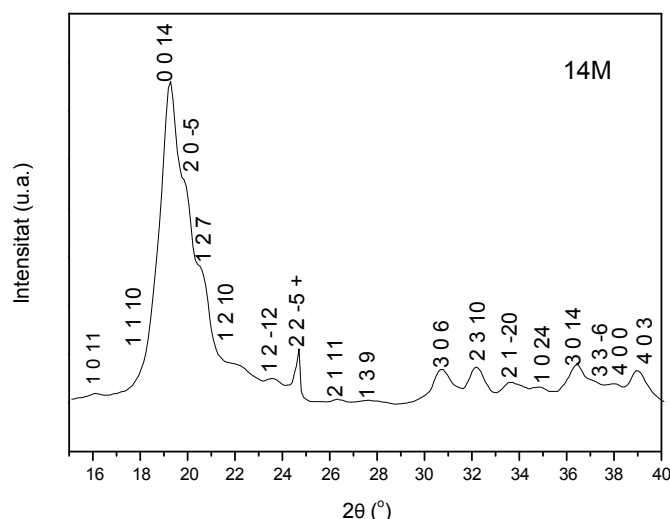
Les cintes  $Mn_{50}Ni_{50-x}Sn_x$  són sotmeses a un procés isotèrmic a la temperatura de 673K durant 30 minuts, seguit d'un procés dinàmic de refredament a 10K/min. L'objectiu del tractament tèrmic es conèixer els efectes d'aquest sobre l'estructura cristal·lina. La temperatura del tractament tèrmic ha estat triada per sobre de les temperatures de transformació dels aliatges  $Mn_{50}Ni_{50-x}Sn_x$  on  $x = (5 \text{ i } 7,5)$ . Tot el tractament tèrmic es realitza amb atmosfera



inert d'argó amb un cabal de 40mL/s. L'equip emprat és un termogravímetre TGA/SDTA 851 de la casa comercial Mettler Toledo.

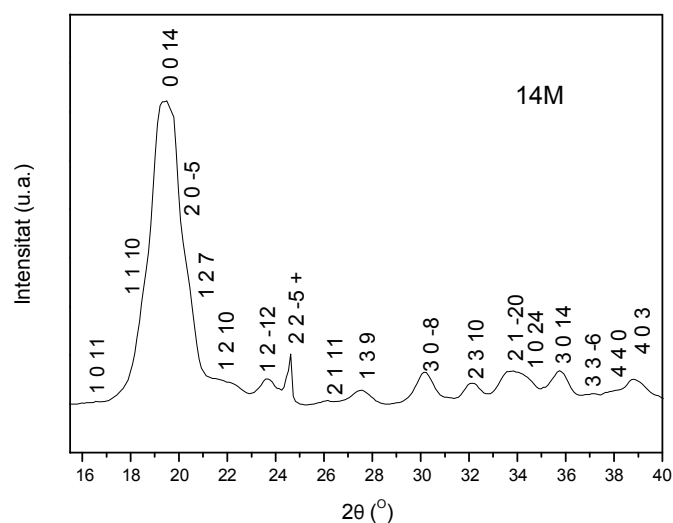
Les mostres tractades tèrmicament són analitzades estructuralment, a temperatura emprant un difractòmetre de monocristall ( $\lambda=0,70926 \text{ \AA}$ ).

La figura 4.9 mostra el difractograma per un interval d'angles entre  $15^{\circ} < 2\theta < 40^{\circ}$  per la cinta  $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$  tractada tèrmicament. Correspon a una fase martensítica amb una estructura monoclínic modulada 14M com la detectada al mateix aliatge abans de tractament tèrmic. Els paràmetres estructurals analitzats són:  $a=4,25(3)\text{\AA}$ ,  $b=5,52(6)\text{\AA}$  i  $c=29,67(9)\text{\AA}$  amb un angle  $\beta=93,14(6)^{\circ}$ . A la zona de pics més intensos, aquests queden solapats.



**Figura 4. 9.** Difractograma de raigs X de la mostra tractada tèrmicament  $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$ . La fase martensítica té una estructura monoclínic 14M.

El difractograma de la cinta amb  $Mn_{50}Ni_{42,5}Sn_{7,5}$ , tractada tèrmicament, a temperatura ambient i per un interval d'angles  $15^{\circ} < 2\theta < 40^{\circ}$  es representa a la figura 4.10. Les posicions angulars dels pics i els corresponents índex de Miller coincideixen també amb una estructura monoclínic modulada 14M i amb paràmetres de cel·la  $a=4,25(4)\text{\AA}$ ,  $b=5,58(7)\text{\AA}$  i  $c=29,77(9)\text{\AA}$  amb un angle  $\beta=92,99(1)^{\circ}$ .



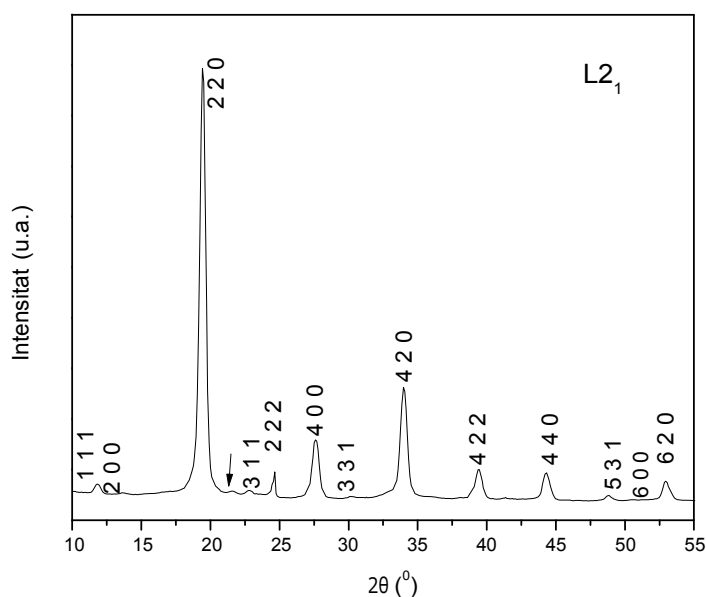
**Figura 4. 10.** Diffractograma de raigs X de la mostra tractada tèrmicament  $Mn_{50}Ni_{42.5}Sn_{7.5}$ . L'estructura martensítica és monoclínic 14M

En les figures 4.9 i 4.10 no es poden apreciar amb nitidesa la presència dels pics satèl·lits típics de la modulada 14M al voltant dels pics principals de la fase austenita degut a la superposició dels pics. Aquesta dificultat és conseqüència de les característiques de la mostra i de la tècnica emprada en l'adquisició, (difracció de monocristall) per haver treballat amb poca quantitat de mostra. Per altra banda, en tots dos diffractograms destaca el pic situat entre  $24^\circ < 2\theta < 25^\circ$  que es pot indexar com 2 2 -5. Nogensmenys, si es compara amb el diffractograma de les mateixes composicions però sense tractament tèrmic (figures 4.1 i 4.3) aquest pic no apareix. Aquest pic, probablement també present en la figura 4.11 solapat amb la reflexió 2 2 2 de l'austenita, és un artefacte corresponent als vèrtexs del detector del difractòmetre de monocristall (a les martensites s'ha optat per posar 2 2 -5 +).

La informació obtinguda a partir dels patrons de difracció de les figures 4.9 i 4.10 no permet identificar altres efectes estructurals originats pel tractament tèrmic al marge dels paràmetres cristal·logràfics per les composicions  $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$ , i  $Mn_{50}Ni_{42.5}Sn_{7.5}$ .

El diffractograma representat a la figura 4.11 pertany a la cinta  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$  després del tractament tèrmic. S'observen els pics amb índexs de Miller 3 1 1, 3 3 1 i 5 3 1, constatant-se l'existència de la superestructura

$L2_1$ . Un dels mètodes per a analitzar l'existència de més o menys ordre o textura en una mostra és la comparació de la raó d'intensitats entre pics de reflexió determinats. La relació d'intensitats calculada per una estructura  $L2_1$  dels pics 2 0 0 i 2 2 0 és de 3,5 [Vishnoi, 2010]. Per les cintes de l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$ , tant tractades com sense tractar tèrmicament, la relació de les intensitats per ambdós pics és superior al valor donat per Vishnoi. Si es compara aquesta relació d'intensitats dels difractograms representats en les figures 4.11 (cinta tractada tèrmicament) i 4.5 (cinta no tractada tèrmicament) s'observa que la raó és superior en les cintes tractades tèrmicament indicant un major ordenament de la mostra [Vishnoi, 2010]. Aquests resultats són lògics considerant que el tractament tèrmic afavoreix la difusió dels àtoms cap a les posicions més estables i disminuint, simultàniament, els defectes presents en els aliatges.



**Figura 4. 11.** Difractograma de raigs X de la mostra  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$  tractada tèrmicament. La figura mostra una fase austenítica amb una estructura cúbica  $L2_1$ .

A la figura s'observa, també, una reflexió addicional (assenyalada amb una fletxa) que pot pertànyer a una fase formada per una solució sòlida rica en Sn [Prasanna, 2013]. Acceptant aquesta hipòtesi, una explicació plausible és la següent. Si es compara aquest difractograma amb el de la cinta no tractada

tèrmicament (figura 4.5), s'observa que després del tractament tèrmic, apareix la reflexió indexada amb els índexs de Miller 1 1 1. En general, els pics de reflexió augmenten considerablement d'intensitat. Això suggeriria que, abans del tractament tèrmic, hi ha una fase austenita  $L2_1$ , on l'estany ocupa algunes de les posicions cristal·logràfiques Y i Z amb una estequiometria del tipus  $X_2(YZ)(YZ)$  on  $Z=Sn$  i, que amb el tractament tèrmic, a més de facilitar la difusió, s'origina una descomposició parcial minoritària d'aquesta fase.

El tractament tèrmic facilita la difusió cap a una ordenació més completa dels àtoms de Mn i de Sn en totes les direccions cristal·logràfiques tendint a una estructura més propera a l'estequiomètrica del tipus  $X_2(YZ)$ . No obstant, el fet de que aparegui algun pic característic d'una fase rica en Sn, comporta la coexistència d'aquesta fase amb una altra fase austenítica pobre en estany del tipus  $X_2(YY)$ . Ambdues fases són el resultat de la descomposició parcial de la fase austenítica inicial que era una  $L2_1$  amb una forta desordenació a nivell atòmic.

L'existència de la fase austenítica amb un entorn cristal·logràfic més proper a l'estequiomètrica justifica l'augment en el nombre de pics en el difractograma corresponents a la fase ordenada  $L2_1(3\ 1\ 1, 3\ 3\ 1$  i  $5\ 3\ 1)$  i també l'augment de la intensitat d'aquests, mentre que la presència de la fase rica en estany justificaria el pic addicional i finalment la possible coexistència d'un segon entorn cristal·logràfic  $L2_1$  amb  $X_2(YY)$  justificaria l'augment de l'amplada dels pics. No obstant, cal dir, que el difractòmetre de monocristall tendeix a donar pics més amples que el difractòmetre de pols. Aquest fa difícil una anàlisi acurada dels difractograms que permetés assegurar l'existència d'aquests tres entorns cristal·logràfics. El paràmetre de cel·la calculat considerant una única estructura austenítica  $L2_1$  és:  $a=5,97(8)\text{\AA}$ .

#### **4.3.1.1. Comparació estructural de les cintes abans i després del tractament tèrmic.**

La diferència entre els difractograms de les cintes  $Mn_{50}Ni_{50-x}Sn_x$  amb i sense tractament tèrmic radica en la disminució dels valors dels paràmetres de cel·la en les mostres tractades tèrmicament i en conseqüència un

desplaçament dels pics cap a posicions angulars superiors. També com s'ha comentat en el paràgraf anterior un major ordre a nivell atòmic dels aliatges afavorida per un major procés de difusió.

A la taula 4.4 es detalla la comparativa dels paràmetres cristal·logràfics de les diferents composicions (amb i sense tractament tèrmic). S'observa que les estructures, per a cada una de les composicions, coincideixen amb les estructures del mateix aliatge abans del tractament tèrmic. No obstant els paràmetres de cel·la són més petits per les mostres tractades tèrmicament. Aquests resultats concorden amb els obtinguts per altres autors per aliatges tipus Heusler no estequiomètrics de composició similar [Sánchez, 2010]. La disminució del volum està associada a que amb el tractament tèrmic s'afavoreix la difusió disminuint la densitat de defectes cristal·logràfics (vacants, dislocacions). A la mateixa taula es pot apreciar un augment del volum equivalent a mesura que la concentració d'estany augmenta com a conseqüència de la diferència del radi atòmic del níquel i de l'estany [Li, 2010]. Per al càlcul del volum equivalent que ens permet comparar el volum de les diferents estructures s'ha utilitzat el procediment descrit a l'apartat 4.3.

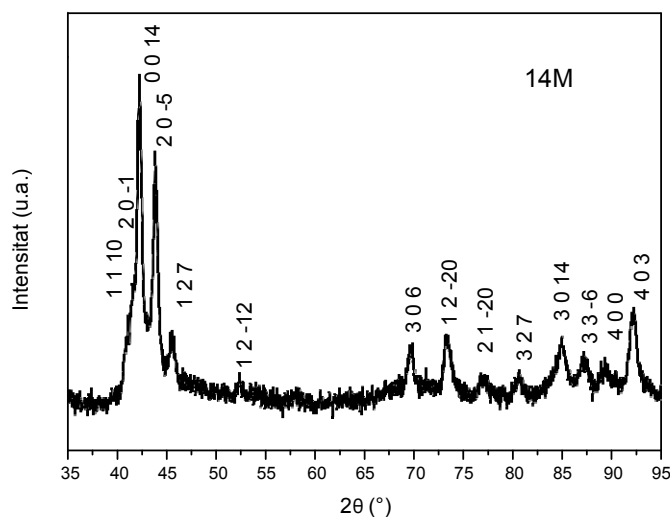
Paràmetres	Mostres	sense tractament tèrmic	amb tractament tèrmic
a (Å)	Sn <sub>5</sub>	4,279(2)	4,25(3)
	Sn <sub>7,5</sub>	4,321(4)	4,25(4)
	Sn <sub>10</sub>	5,990(7)	5,97(8)
b (Å)	Sn <sub>5</sub>	5,591(3)	5,52(6)
	Sn <sub>7,5</sub>	5,602(5)	5,58(7)
	Sn <sub>10</sub>	-	-
c (Å)	Sn <sub>5</sub>	29,86(3)	29,67(9)
	Sn <sub>7,5</sub>	30,38(2)	29,77(9)
	Sn <sub>10</sub>	-	-
Estructura	Sn <sub>5</sub>	14M	14M
	Sn <sub>7,5</sub>	14M	14M
	Sn <sub>10</sub>	L2 <sub>1</sub>	L2 <sub>1</sub>
Volum (Å <sup>3</sup> )	Sn <sub>5</sub>	102,07(9)	99,44(9)
	Sn <sub>7,5</sub>	105,06(9)	100,86(9)
	Sn <sub>10</sub>	107,46(8)	106,39(7)

Taula 4. 4. Comparació dels paràmetres de cel·la, estructures i volums equivalents de les mostres sense tractar i tractades tèrmicament.

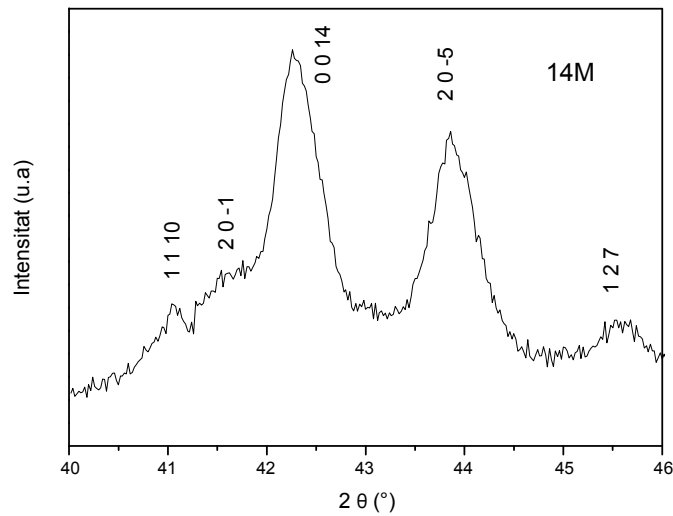
### 4.3.2. Caracterització estructural del massís (XRD).

La caracterització estructural de les peces massisses es determina a temperatura ambient emprant l'equip de difracció de pols model Smart APEX de la marca Bruker AXS i la tècnica convencional de raigs-X, amb una radiació  $Cu\ K\alpha$  (1,54178 Å) i un pas 0,02 (vegeu capítol 3). Per a l'anàlisi estructural, les mostres són polides per extreure les restes de possibles contaminants superficials (inclosa l'oxidació superficial).

La figura 4.12 mostra el difractograma a temperatura ambient del massís amb composició  $Mn_{50}Ni_{35}Sn_5$ . La distribució de pics obtinguda és similar a la del mateix aliatge en forma massissa. L'estructura cristal·logràfica és la mateixa, una martensita monoclínic modulada amb paràmetres  $a=4,281\pm 0,005$  Å,  $b=5,639\pm 0,007$  Å i  $c=29,964\pm 0,009$  Å, amb un angle  $\beta=93,69^\circ$ . Com en el cas de la cinta hi ha pics solapats. Nogensmenys hi ha alguna petita diferència com es constata a la figura 4.13 on es mostra ampliada la zona entre  $40^\circ$  i  $46^\circ$ . A la mostra massissa entorn  $41^\circ$  i  $41,5^\circ$  hi ha dos pics de forma més clara que a la cinta (on només s'ha indexat un pic).

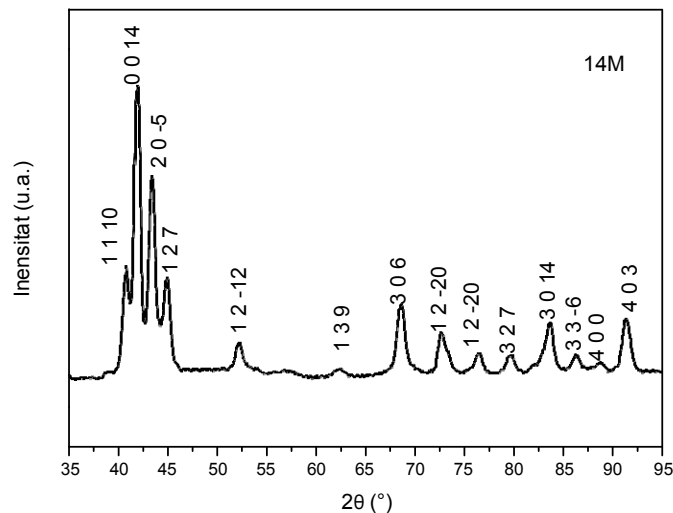


**Figura 4.12.** Difractograma de raigs X de la mostra massissa de composició  $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$ . L'estructura de la fase martensítica és monoclínic modulada 14M.



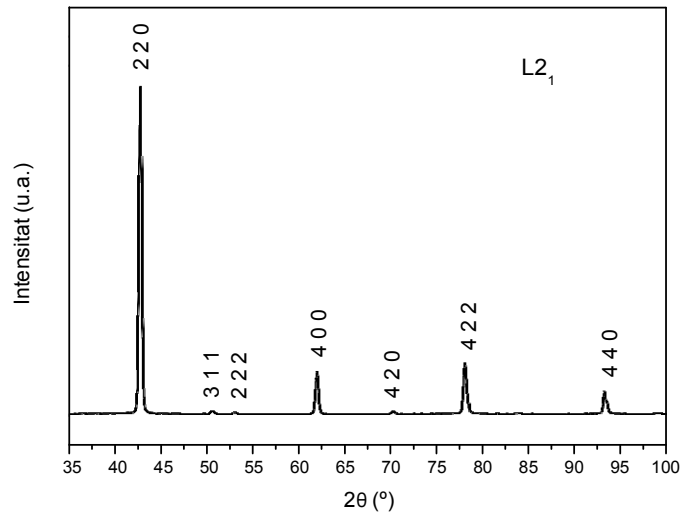
**Figura 4.13.** Detall figura 4.13 entre els angles  $40^\circ$  i  $46^\circ$ .

La figura 4.14 mostra el difractograma a temperatura ambient del massís amb composició  $Mn_{50}Ni_{37,5}Sn_{7,5}$ . És similar a la de la mateixa mostra en forma de cinta. Nogensmenys, hi ha algunes diferències com que no hi és present la reflexió 1 2 10. Els paràmetres cristal·lins calculats són:  $a=4,329 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ,  $b=5,704 \pm 0,006 \text{ \AA}$  i  $c=30,019 \pm 0,009 \text{ \AA}$  i amb un angle  $\beta=93,29^\circ$ .



**Figura 4.14.** Difractograma de raigs X de la mostra massissa de composició  $Mn_{50}Ni_{42,5}Sn_{7,5}$ . L'estructura de la fase martensítica és monoclínic modulada 14M.

La figura 4.14 mostra el difractograma de la mostra massissa de composició  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$  a temperatura ambient. Els pics de reflexió corresponen a una estructura  $L2_1$  no estequiomètrica. L'estructura  $L2_1$  es confirma per l'observació de com a mínim un pic de superestructura, com ara els pics de reflexió 3 1 1. La fase  $L2_1$  obtinguda correspon a una estructura cúbica centrada en las cares amb paràmetres de cel·la  $(5,998 \pm 0,006 \text{ \AA})$ .



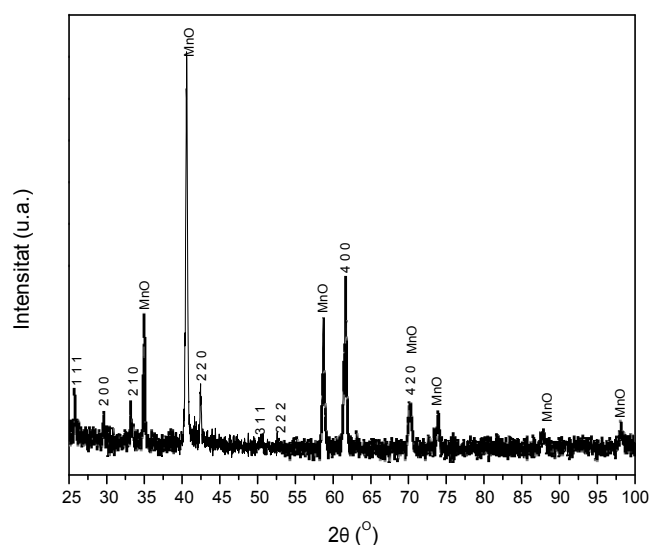
**Figura 4.15.** Difractograma de raigs X de la mostra massissa de composició  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$ . L'estructura de la fase austenítica és la  $L2_1$ .

A les mostres massisses els principals problemes detectats han estat: a) inhomogeneïtat i b) oxidació. En alguns casos s'obté més d'una fase present, probablement per no haver fos el material prou vegades per tal d'assegurar-ne l'homogeneïtat. Si queda una fase rica en manganès és possible, a més, detectar l'oxidació (de caràcter superficial) de la mostra massissa. La solució és repetir el procés de producció del massís per a obtenir un material homogeni amb una fase ben definida.

A tall d'exemple, la figura 4.16 mostra un difractograma obtingut per a l'aliatge amb Sn10 en forma massissa quan no s'ha realitzat un bon processat. Es detecta la presència de varies fases, la  $L2_1$  i un òxid d'una fase rica en manganès. Si es compara el difractograma d'aquest massís amb composició  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$  amb el de la cinta d'igual composició (figura 4.5), s'observa que hi



ha un canvi en la direcció cristal·logràfica preferent (textura) d'ambdues mostres. En la cinta la direcció preferent correspon a la d'índexs de Miller 2 2 0 i en canvi pel massís la direcció preferent correspon a l'indexada com 4 0 0. La relació d'intensitats calculada per l'estructura  $L2_1$  del massís entre els pics 2 2 0 i 2 0 0 correspon aproximadament a 1,4, indicant grau d'ordenació de la mostra massissa inferior al de la cinta, on la relació d'intensitats entre aquests mateixos pics és major a 3,5 [Vishnoi, 2010].



**Figura 4. 16.** Difractograma de raigs X de l'aliatge massís de composició  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$ . Correspon a una estructura cúbica del tipus  $L2_1$  amb un òxid ric en manganès.

Al comparar les amplades de pic a mitja intensitat pel dos difractogrames s'observa que són lleugerament més estretsen el cas del difractograma de la cinta, aquest fet es relaciona amb la influència de la mida de cristall i amb les microdeformacions. La mostra que presenta una major amplada té una grandària cristal·lina més petita i/o un major numero de microdeformacions amb distribució anisotròpica que originen tensions en la mostra modificant les distàncies entre plans de forma no uniforme.

A continuació, es comparen els paràmetres cristal·logràfics obtinguts per a les diferents mostres massisses. A la taula 4.5 es mostren els resultats calculats amb els difractogrames a temperatura ambient. Es pot apreciar els

efectes de la composició sobre els paràmetres estructurals dels aliatges massícs. La variació de l'estructura cristal·lina va des d'una cúbica  $L2_1$  per l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$  passant per una ortoròmbica 14M per l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{42,5}Sn_{7,5}$  i una monoclínic 14M per  $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$  quan la concentració d'estany disminueix.

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Angle (°)	Estructura
<b>Sn<sub>5</sub></b>	4,281(5)	5,639(7)	29,964(9)	93,69(7)	<b>14M</b>
<b>Sn<sub>7,5</sub></b>	4,329(5)	5,704(6)	30,019(9)	93,29(7)	<b>14M</b>
<b>Sn<sub>10</sub></b>	5,998(6)	--	--	90	<b>L2<sub>1</sub></b>

**Taula 4. 5.** Esta representada la relació entra la composició, els paràmetres de cel·la i l'estructura cristal·lina dels aliatges en forma massissa.

S'observa que amb la transformació  $L2_1$  cúbica austenítica a martensita hi ha un valor alt del paràmetre c per la modulació i uns valors baixos dels paràmetres a i b associats al canvi cristal·logràfic descrits en el capítol 2. La substitució de l'estany pel níquel origina una compressió del volum de la cel·la unitària (taula 4.6) respecte el que correspondria a la composició Heusler estequiomètrica. Això s'explica perquè el níquel té el radi atòmic més petit que l'estany. Aquests resultats estan en concordança amb els obtinguts per altres autors que han analitzat massissos de composicions Ni-Mn-Sn amb una relació similar d'e/a [Krenke, 2005] [Coll, 2010].

#### 4.3.2.1. Comparativa dels paràmetres estructurals de massís i cintes.

Si es compara els difractogrames de les cintes amb composició  $Mn_{50}Ni_{50-x}Sn_x$  amb el massís de la mateixa composició, s'observa una correspondència entre la modulació i la composició semblant per ambdós tipus d'aliatges. És a dir, per exemple, la modulació 14M apareix tant en el massís com en la cinta per les composicions  $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$  i  $Mn_{50}Ni_{42,5}Sn_{7,5}$ .

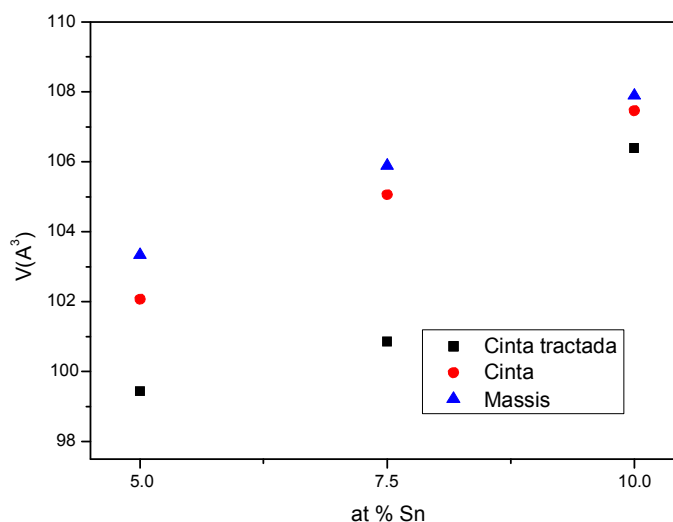
A la taula 4.6 es resumeix els valors dels paràmetres de cel·la per a cada una de les composicions i per a cada de les estructures obtingudes a temperatura ambient. Si comparem els valors obtinguts, s'observa un lleuger augment del volum del massís respecte a les cintes. Aquest fet es pot justificar per la major presència de defectes cristal·logràfics (major densitat de vacants, més fronteres de gra, major densitat de dislocacions, etc) influïts possiblement

per la menor difusió i homogeneïtzació del massís envers la cinta durant el procés d'obtenció. La comparació entre els resultats dels tres aliatges permet constatar un augment del volum amb el contingut en estany. Aquest fet és el resultat de la substitució dels àtoms de Ni pels àtoms d'estany de major radi.

Paràmetres	Mostres	Cintes	Massís
a (Å)	Sn <sub>5</sub>	4,279(2)	4,281(5)
	Sn <sub>7,5</sub>	4,321(4)	4,329(5)
	Sn <sub>10</sub>	5,990(7)	5,998(6)
b (Å)	Sn <sub>5</sub>	5,591(3)	5,639(7)
	Sn <sub>7,5</sub>	5,602(5)	5,704(6)
	Sn <sub>10</sub>	-	-
c (Å)	Sn <sub>5</sub>	29,86(3)	29,964(9)
	Sn <sub>7,5</sub>	30,38(2)	30,019(9)
	Sn <sub>10</sub>	-	-
Estructura	Sn <sub>5</sub>	14M	14M
	Sn <sub>7,5</sub>	14M	14M
	Sn <sub>10</sub>	L2 <sub>1</sub>	L2 <sub>1</sub>
Volum (Å <sup>3</sup> )	Sn <sub>5</sub>	102,07(9)	103,34(8)
	Sn <sub>7,5</sub>	105,06(9)	105,89(8)
	Sn <sub>10</sub>	107,46(8)	107,89(7)

**Taula 4. 6.** Comparació dels paràmetres de cel·la, estructures i volums equivalents de la cinta i del massís per a cada un dels aliatges.

La figura següent mostra la variació del volum equivalent (recalculat respecte al que correspondria a l'estructura martensítica) en funció del contingut en estany per a les diferents mostres. La tendència general tant per les cintes tractades com no tractades o com pel massís és que aquest volum augmenta en augmentar el contingut d'estany i, per tant, disminuir el contingut en níquel (element amb radi atòmic més petit que l'estany) de l'aliatge. Respecte la morfologia i/o tractament tèrmic, per a tots els aliatges el volum més petit és el corresponent a la de la cinta tractada tèrmicament, on la difusió induïda durant el recuit ha afavorit una millor reordenació atòmica, la reducció de vacants i la reducció d'altres defectes cristal·logràfics com les dislocacions.

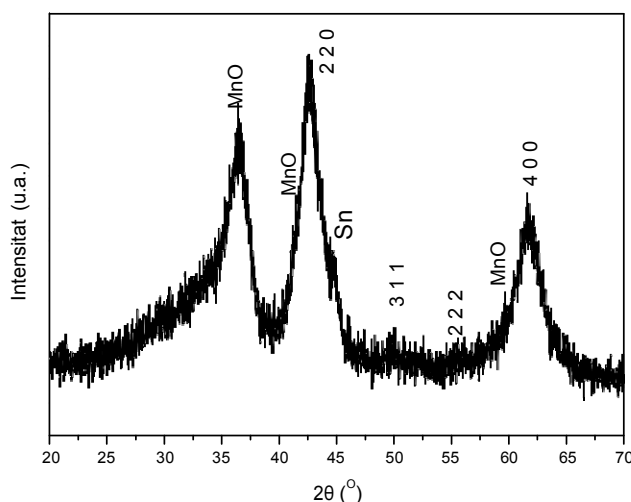


**Figura 4.17.** Volums equivalents en funció de la composició en estany de les mostres massissa, cinta i cinta tractada tèrmicament.

### 4.3.3. Caracterització estructural de les cintes molturades.

Les cintes  $Mn_{50}Ni_{50-x}Sn_x$  són molturades durant 4 hores amb una velocitat és de 400 revolucions per minut. Tot el procés es porta sota atmosfera inert d'argó. Pera la mòlta mecànica s'utilitzarà el molí planetari Pulverisette 7 de la casa Fristch (capítol 3). El temps total de mòlta es divideix en cicles de 10 minuts de mòlta i 5 minuts de pausa (per evitar un escalfament excessiu). S'utilitzen un total de cinc boles d'acer per contenidor de forma que s'obté una relació aproximada en massa boles-pols de 7:1.

La caracterització estructural es realitza a temperatura ambient. Per les adquisicions s'utilitza l'equip de difracció de pols model Smart APEX de la marca Bruker AXS emprant la tècnica convencional de raigs-X, amb una radiació  $Cu K\alpha$  (1,54178Å) i un pas 0,02.



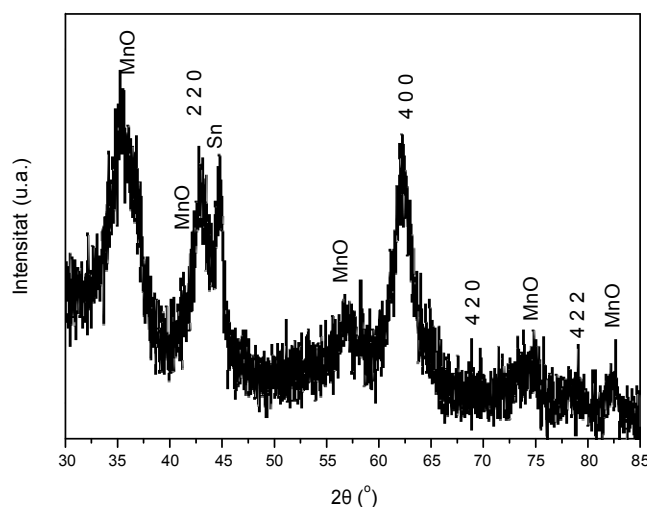
**Figura 4. 18.** Difractograma de raigs X de la mostra en pols  $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$ . L'estructura de la fase no oxidada s'identifica com cúbica.

El difractograma de la cinta molturada amb  $Sn_5$ , a temperatura ambient, per un interval  $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$  es representa a la figura 4.18. S'observa la presència de dos pics, a  $2\theta = 42,42^\circ$  i a  $2\theta = 61,45^\circ$ , que han estat indexats com 2 2 0 i 4 0 0 i que pertanyen a l'estructura cúbica  $L2_1$ . La resta de pics estan relacionats amb el procés d'oxidació de la mostra. Anàlogament a com es detecta en les mostres en forma massissa, aquesta oxidació és superficial i es veu afavorida per l'augment de la raó superfície/volum de les mostres en forma de pols. Es tracta d'un òxid ric en manganès (marcat com a MnO en el difractograma). El fet d'existir únicament dos pics clars, amb formes poc definides, amplades considerables i superposats amb els pics representatius de l'òxid, dificulta el procés d'identificació de la fase sense oxidar. Nogensmenys s'identifica l'estructura com a la cúbica, però per la mateixa raó no es poden calcular els paràmetres de cel·la.

Hi ha un pic que en la posició angular  $2\theta \approx 45^\circ$  que ha estat identificat com un pic representatiu d'una fase rica en estany [Prasanna, 2013]. No obstant el fet de que aparegui un pic característic d'una fase rica en Sn, comporta la coexistència d'aquesta fase amb una altra fase cúbica pobre en estany (MnNi). Ambdues fases podrien ser el resultat de la descomposició parcial de l'aliatge tipus  $X_2(YZ)$ . Aquesta descomposició es pot justificar per la

gran diferència de radi atòmic entre l'estany i els àtoms de manganès i níquel. Aquest pic a  $2\theta \approx 45^\circ$  s'ha trobat també en les cintes amb composició  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$ , com a resultat del tractament tèrmic.

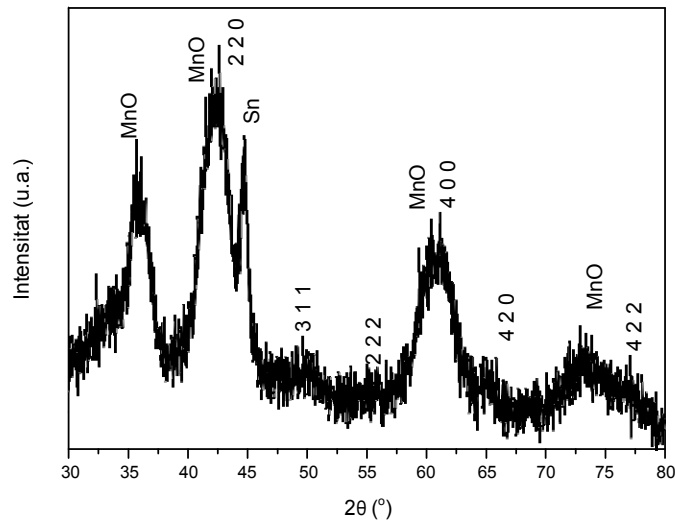
Si comparem el difractograma de l'aliatge en forma de pols (figura 4.18) amb el del'aliatge en forma de cinta (figura 4.1) per la composició  $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$  s'observa que la fase martensítica amb estructura monoclínic s'ha transformat en una estructura cúbica, altament desordenada, amb pics coincidents en les posicions angulars de l'estructura austenítica  $L2_1$  i, en conseqüència, s'han indexat com a tals. La transformació d'una fase martensítica a una d'austenítica induïda emprant la tècnica de l'aliat mecànic ja ha estat descrita en aliatges tipus Heusler del sistema Ni-Mn-Ga rics en níquel [Tian, 2011].



**Figura 4. 19.** Difractograma de raigs X de la mostra en pols  $Mn_{50}Ni_{42,5}Sn_{7,5}$  amb una estructura cúbica. S'observa també els pics de reflexió d'un òxid ric en manganès i, probablement, el d'una fase rica en estany.

El difractograma de la cinta molturada  $Mn_{50}Ni_{42,5}Sn_{7,5}$ , a temperatura ambient, per un interval  $30^\circ < 2\theta < 80^\circ$  es representa a la figura 4.19. Les posicions angulars d'alguns pics són coincidents amb els pics de l'estructura  $L2_1$ , típica de la fase austenita, i en conseqüència s'indexen com a tals. A

l'igual que per l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$  és difícil identificar les fases i molt més calcular els paràmetres de cel·la. No obstant, el pic en la posició angular  $2\theta \approx 45^\circ$ , identificat com un pic representatiu d'una fase rica en estany, ha augmentat la seva intensitat. Si es compara amb l'aliatge en forma de pols  $Sn_{50}$  aquest fet indica una major presència d'aquesta fase per a l'aliatge amb una composició major en estany.



**Figura 4. 20.** Diffractograma de raigs X de la mostra en pols  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$ . L'estructura és cúbica. S'observa també els pics de reflexió d'un òxid ric en manganès i, probablement, el d'una fase rica en estany.

El diffractograma representat en la figura 4.20 pertany a la cinta  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$  molturada. El diffractograma per a aquesta composició en estany amb el pic 3 1 1 i el fonamental 2 0 0 suggereix l'existència de superestructura  $L2_1$ .

A l'igual que per els altres aliatges en forma de pols és difícil identificar les fases i molt més calcular els paràmetres de cel·la. Nogensmenys, el pic en la posició angular  $2\theta \approx 45^\circ$  ha estat identificat com un pic representatiu d'una fase rica en estany.

En no calcular-se els paràmetres cristal·logràfics de les mostres en forma de pols, no és possible establir una comparativa de caràcter quantitatiu amb les cintes. De totes maneres, es constata que la mòlta sembla afavorir la formació d'òxids i la destrucció de l'ordre de la fase martensítica modulada.

#### 4.4. Caracterització tèrmica.

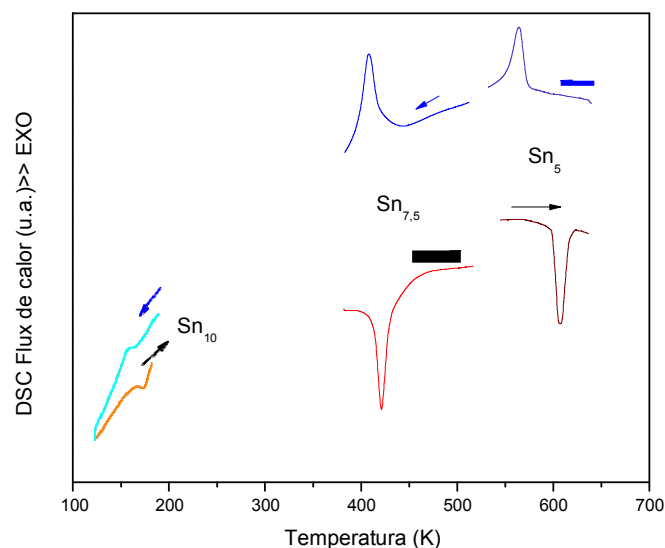
##### 4.4.1. Temperatures de transició.

El coneixement previ de quina és la fase cristal·logràfica a temperatura ambient permet dissenyar els experiments calorimètrics. Quan la mostra és austenítica a temperatura ambient si hi ha transformació, aquesta serà a temperatures inferiors a l'ambient. Per altra banda, quan la mostra és martensítica a temperatura ambient si es dona la transició és a temperatures superiors a l'ambient. Els resultats obtinguts per l'anàlisi estructural indiquen que els estudis calorimètrics pels dos aliatges amb un percentatge d'estany inferior al 10 % haurien de tenir els processos de transformació a temperatures superiors a 298 K, mentre que per les cintes de composició  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$ , el procés de transformació, hauria d'estar a una temperatura inferior a la temperatura ambient.

Per l'estudi calorimètric i la determinació de les temperatures de transició característiques de la transformació austenita-martensita per les mostres  $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$  i  $Mn_{50}Ni_{42,5}Sn_{7,5}$ , s'utilitza el calorímetre diferencial de rastreig (DSC), model DSC 822 de la casa comercial Mettler Toledo i per les cintes amb la composició  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$  el calorímetre diferencial de rastreig model DSC Q 2000 de la casa comercial TA Instruments que permet treballar a temperatures inferior de la temperatura ambient (fins a 123 K). Les mostres són sotmeses a processos cíclics d'escalfament i refredament, constatant-se la histèresi tèrmica de la transformació.

La figura 4.21 es visualitzen els processos de la transformació austenita-martensita pels aliatges  $Mn_{50}Ni_{50-x}Sn_x$   $x= 5, 7,5$  i 10% en funció de la temperatura. Aquests processos són transformacions de primer ordre reversibles. Com es pot observar a l'augmentar el contingut en estany disminueix la temperatura de transició. Aquests resultats concorden amb els estudis d'altres autors en aliatges de composició Ni-Mn-Sn amb quocients  $e/a$  similars [Krenke, 2005]. Quan més gran és el percentatge de Sn i, per tant, més petit és el valor del paràmetre  $e/a$ , menys elevada és la temperatura de la transició.





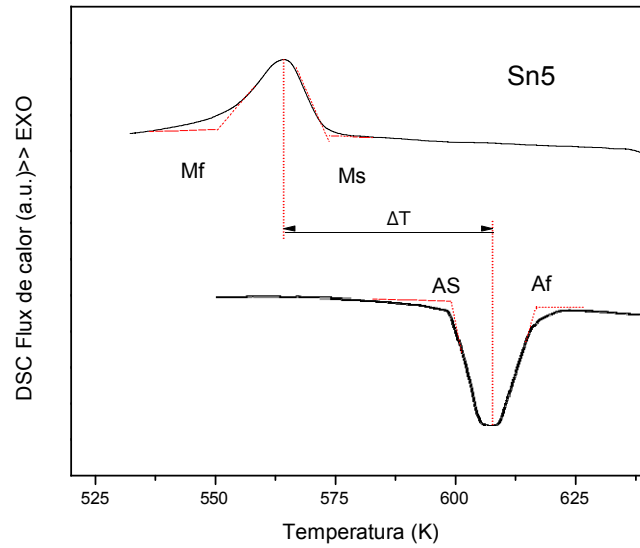
**Figura 4.21.** Representació dels processos de transformació austenita-martensita en funció la temperatura pels tres aliatges amb estany.

La taula 4.7 recull els resultats de l'anàlisi calorimètrica per les diferents composicions. A la taula, es mostra les temperatures característiques de la transició martensítica inicial i final,  $M_s$  i  $M_f$ , i les de la transició austenítica inicial i final,  $A_s$  i  $A_f$ ; així com l'amplada de la histèresi,  $\Delta T$ , definida com la diferència entre les temperatures corresponents a les posicions dels pics del procés directe i invers,  $T_M$  i  $T_A$ . Aquestes temperatures són les temperatures del pic dels processos directe e invers respectivament.

	<b><math>M_s(K)</math></b>	<b><math>M_f(K)</math></b>	<b><math>A_s(K)</math></b>	<b><math>A_f(K)</math></b>	<b><math>\Delta T(K)</math></b>
<b>Sn<sub>5</sub></b>	567,5	551	597	613	45
<b>Sn<sub>7,5</sub></b>	410	389	413	430	17
<b>Sn<sub>10</sub></b>	160	147	166	180	20

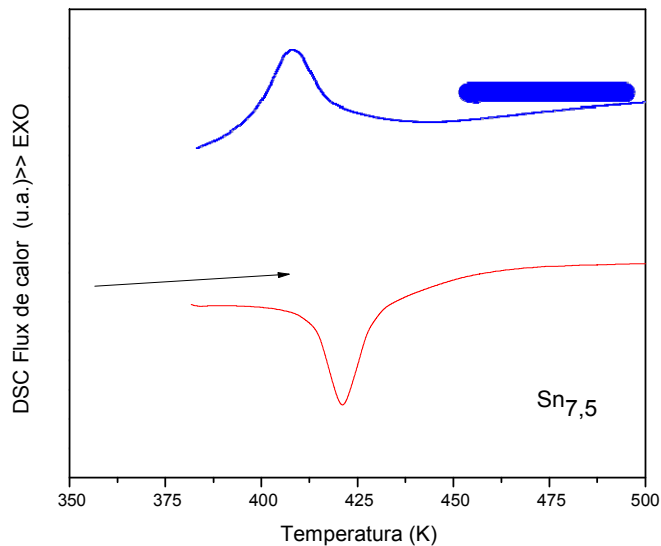
**Taula 4.7.** Temperatures inicial, final i histèresi tèrmica de les martensites i austenites determinades per DSC en funció del contingut d'estany.

El mètode aplicat per la determinació de les temperatures d'inici i final de les transicions consisteix en el punt d'encreuament de les tangents als pendents corresponents. Un exemple del mètode emprat es representa en la figura 4.22.

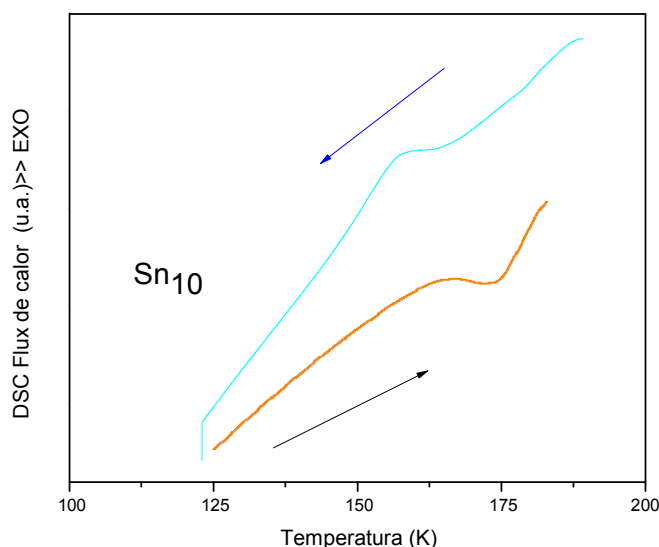


**Figura 4.22.** Representació del mètode de determinació de les temperatures característiques i la histèresi de la transformació reversible austenita – martensita de l'aliatge Sn5.

La transformació austenita – martensita (refredament) té lloc en un interval de temperatures per sota del de la transformació inversa martensita – austenita (escalfament). Les figures següents mostren les corbes DSC de les altres dues mostres.



**Figura 4.23.** Corba DSC de la transformació reversible austenita – martensita de l'aliatge Sn7,5.



**Figura 4.24.** Corba DSC de la transformació reversible austenita – martensita de l'aliatge Sn10.

#### 4.4.2. Paràmetres termodinàmics.

Un dels paràmetres termodinàmics és la temperatura d'equilibri termodinàmic,  $T_0$ , entre les fases austenita i martensita. Com hi ha una histèresi a la transformació no es pot calcular directament, cal fer una estimació a partir de les temperatures que es poden determinar (equació 3.3). Els valors obtinguts són de 590,25K per a l'aliatge Sn5, de 420K per a l'aliatge Sn7,5 i de 170K per a l'aliatge Sn10. Els valors disminueixen en augmentar el contingut en estany i, per tant, en disminuir el paràmetre  $e/a$ .

Per altra banda, els valors de la variació d'entalpia,  $\Delta H$ , i la variació d'entropia,  $\Delta S$ , degudes al canvi estructural es determinen integrant els pics calorimètrics de la transformació des de la línia de base corregida fins les dades obtingudes en la corba calorimètrica, tot emprant les equacions 3.1 i 3.2 (vegeu capítol 3).

Els valors calculats es mostren a la taula 4.8. La influència de la concentració d'electrons dels darrers orbitals amb l'entropia en les transformacions martensítiques de les estructures tipus Heusler està

àmpliament detallada en la bibliografia [Krenke, 2005] [Wu, 2011]. Pot existir tant un creixement, com un decreixement o un comportament sense tendència generalitzable. En les mostres aquí analitzades, els valors més grans en la variació d'entalpia i d'entropia de la transformació austenita - martensita es troben a la mostra de composició intermèdia (Sn7,5).

Sn	$\Delta H(J/mol)$		$\Delta S(J/mol.K)$	
	Escalfament (endo)	Refredament (exo)	Escalfament	Refredament
Sn <sub>5</sub>	2253,62	2216,62	3,81	3,79
Sn <sub>7,5</sub>	3269,42	3187,38	7,78	7,68
Sn <sub>10</sub>	206,72	219,68	1,21	1,32

**Taula 4.7.** Relació entre el contingut de Sn i les variacions d'entalpia i entropia de la transformació austenita-martensita dels aliatges del sistema Mn-Ni-Sn.

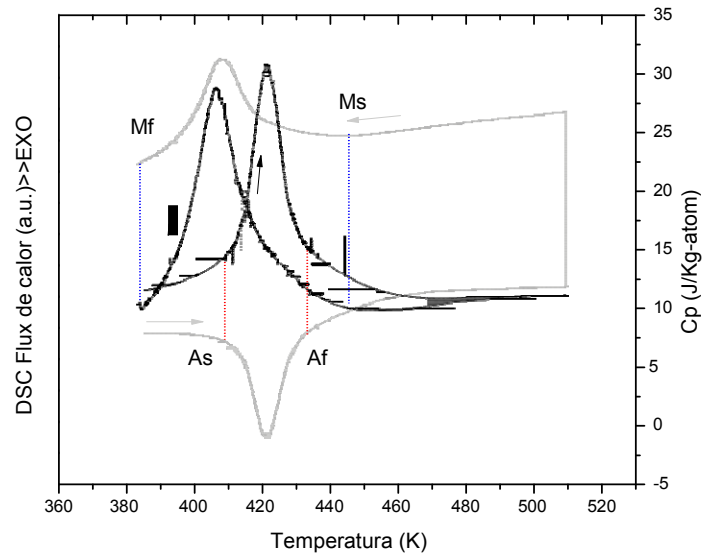
La variació d'entalpia és lleugerament major en el procés d'escalfament que en el procés invers. Això és conseqüència de què l'energia que emmagatzemen els enllaços martensítics és més gran que els enllaços austenítics [Khovailo, 2002] i de la relaxació de les tensions internes durant l'escalfament. Aquesta energia emmagatzemada, més gran, justifica la diferència entre els valors de  $\Delta H$  entre el procés directe i invers. Hi ha molts factors que hi poden intervenir afavorint una menor variació d'entropia com ara: a) menys distorsió de l'estructura martensítica respecte l'austenítica [Li, 2012] o b) una menor diferència en la resposta magnètica [Liu, 2010].

El darrer paràmetre termodinàmic analitzat és la capacitat calorífica a pressió constant. Per a l'estudi de la variació de la capacitat calorífica en funció de la temperatura de la transformació martensita - austenita s'utilitza el calorímetre diferencial de rastreig model DSC Q 2000 de la casa comercial TA Instruments. Les mostres són sotmeses a processos cíclics d'escalfament i refredament amb una velocitat d'escalfament controlada de 3 K/min. El mètode de càlcul emprat correspon a la modulació del flux de calor amb amplitud i freqüència. Es porta a terme amb un escalfament dinàmic a velocitat constant ( $\beta=3K/min$ ). L'avantatge d'aquest mètode respecte a altres mètodes descrits per diferents autors, consisteix en què es pot obtenir la corba de la capacitat calorífica a pressió constant (o la calor específica si normalitzem per la massa)

en funció de la temperatura directament de l'equip de mesura, previ calibratge d'aquest, reproduint l'experiment amb un gresol buit.

A la figura 4.25 s'observa que les temperatures  $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$  i  $M_f$  són les mateixes tant per la corba del flux de calor com per la variació de capacitat calorífica (normalitzada per gram-atom). A l'interval de temperatures en que es produeix la transformació martensítica tant directa com inversa es visualitza un augment de la capacitat calorífica.

La taula 4.9 recull els valors obtinguts per a la capacitat calorífica abans i després de la temperatura de transició. La capacitat calorífica corresponent a la fase martensítica és lleugerament major, per una determinada composició, que el valor obtingut per la fase austenítica. Els resultats obtinguts no indiquen un comportament lineal entre la capacitat calorífica,  $C_p$ , i la concentració d'electrons,  $e/a$ . Per altra banda, hi ha autors que relacionen  $C_p$  amb el diferent comportament magnètic en funció de l'estructura martensita de l'aliatge [Chernenko, 2008].



**Figura 4. 25.** Comparativa entre la funció flux de calor i la variació de la capacitat calorífica per l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{42,5}Sn_{7,5}$ .

Aliatge	Cp M(K J/g-atom) a T(K)	Cp A(J/K g-atom) a T(K)
Sn <sub>5</sub>	11,68 a 543	11,44 a 628
Sn <sub>7,5</sub>	10,95 a 385	10,78 a 473
Sn <sub>10</sub>	3,95 a 123	3,7 a 173

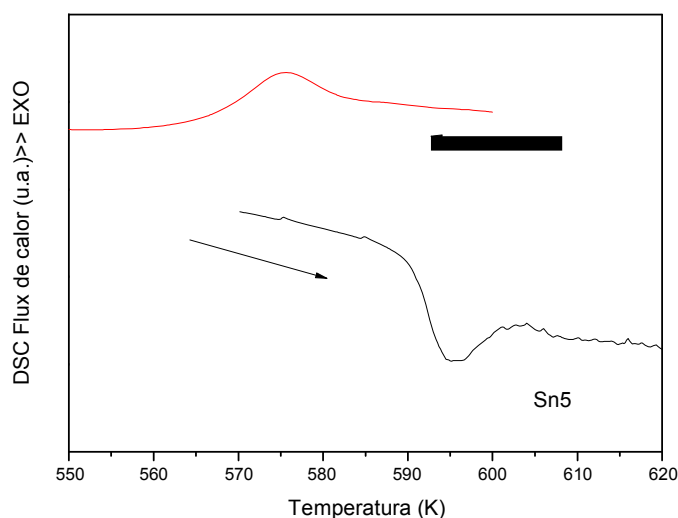
**Taula 4.9.** Relació entre el contingut de Sn i les Cp abans i després de la transformació martensítica.

Els valors de la capacitat calorífica són superiors a la mostra amb menys contingut en estany, fet esperable en comparar-se valors de la mateixa estructura cristal·logràfica i essent la calor específica de l'indi inferior a la del níquel. A més, en augmentar el contingut en estany disminueixen les temperatures de transformació i, per tant, les temperatures emprades a la determinació de la capacitat calorífica. Com s'observa a la taula 4.8, el valor de la variació d'entalpia és lleugerament inferior en el procés de refredament que en el d'escalfament per cada una de les composicions analitzades. Per a establir una comparació, a partir dels valors de Cp obtinguts es determinen els valors de la variació d'entalpia de la transformació martensita. Els valors obtinguts tenen una variació d'un percentatge entre un 3 i un 5% inferior tant per la transformació directa com la inversa. Aquestes diferències són similars a les obtingudes per altres autors [Alapati, 2009], on la variació pot ser deguda als aparells utilitzats, als programari, calibratge i/o disseny de l'experiment.

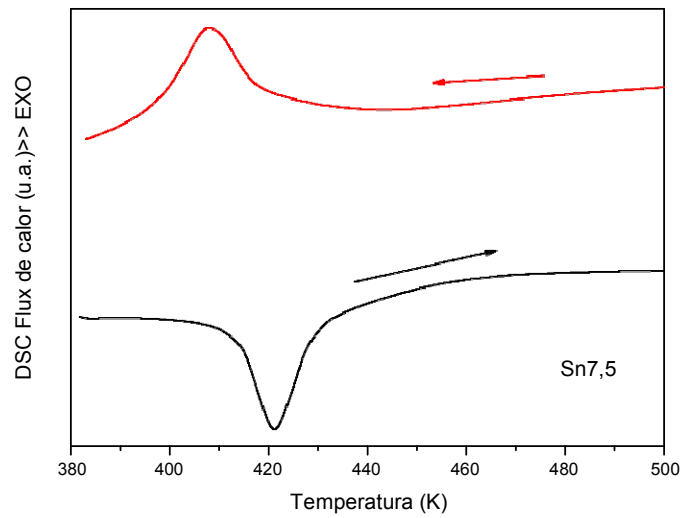
#### 4.4.3. Comparativa calorimètrica de les cintes abans i després del tractament tèrmic.

El comportament termomagnètic dels aliatges es pot veure afectat pels tractaments tèrmics. Per això, s'ha procedit a realitzar la caracterització tèrmica de les cintes en ser sotmeses al tractament tèrmic descrit a l'apartat de caracterització estructural. Les figures 4.26, 4.27 i 4.28 mostren les corbes calorimètriques de DSC corresponents a les cintes sotmeses a recuit amb  $x=5$ , 7,5 i 10 at% en estany, respectivament.

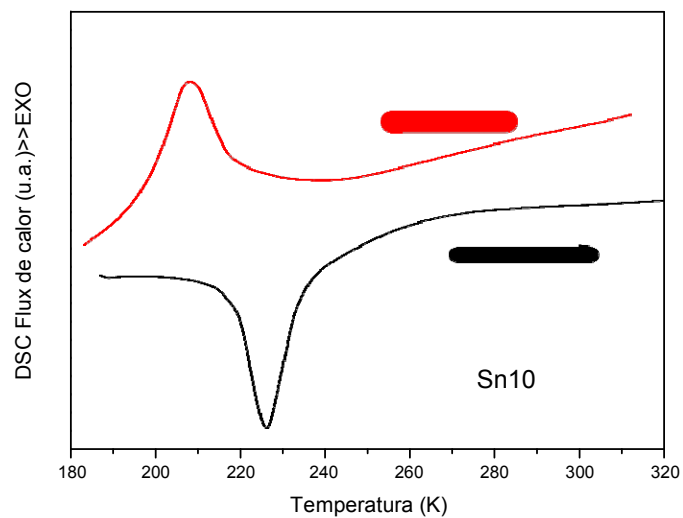
El tractament tèrmic no comporta la desaparició de la transició martensítica. Els dos aliatges que conserven l'estructura martensítica després del tractament tèrmic, Sn5 i Sn7,5, continuen tenint la transformació estructural austenita-martensita per sobre de temperatura ambient; mentre que l'aliatge Sn10 conserva l'estructura austenítica a temperatura ambient i presenta la transformació a temperatura inferior a l'ambient.



**Figura 4. 26.** Corbes calorimètriques de l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$  obtingut en forma de cinta després del tractament tèrmic.



**Figura 4. 27.** Corbes calorimètriques de l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{42,5}Sn_{7,5}$  obtingut en forma de cinta després del tractament tèrmic.



**Figura 4. 28.** Corbes calorimètriques de l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$  obtingut en forma de cinta després del tractament tèrmic.

La taula 4.10 recull les dades de les temperatures de transició tant dels aliatges tractats com no tractats tèrmicament per les diferents composicions. També s'inclouen l'histèresi tèrmica de la transformació i la temperatura d'equilibri termodinàmic.



Sense Tractament	Ms(K)	Mf(K)	As(K)	Af(K)	$\Delta T(K)$	$T_0(K)$
<b>Sn<sub>5</sub></b>	567,5	551	597	613	45	590,25
<b>Sn<sub>7,5</sub></b>	410	389	413	430	17	420
<b>Sn<sub>10</sub></b>	160	147	166	180	20	170
Amb tractament	Ms(K)	Mf(K)	As(K)	Af(K)	$\Delta T(K)$	$T_0(K)$
<b>Sn<sub>5</sub></b>	593	565	590	603	19	598
<b>Sn<sub>7,5</sub></b>	420	391	410	429	14	424,5
<b>Sn<sub>10</sub></b>	224	191	211	239	19	231,5

**Taula 4. 10.** Comparació de les temperatures característiques dels aliatges sense tractament i tractats tèrmicament.

Si es comparen els resultats mostra a mostra, es constata que les temperatures de transformació i la temperatura d'equilibri termodinàmic són superiors a les mostres tractades tèrmicament. A més, hi ha una disminució en l'histèresi tèrmica. Aquest fet és conseqüència de que les mostres tractades tèrmicament són més homogènies [Xuan, 2008].

Els valors de la variació d'entalpia i d'entropia en les mostres tractades tèrmicament són inferiors als corresponents valors obtinguts per les mostres sense tractar (taula 4.11). En conseqüència, amb les condicions de recuit escollides no s'ha obtingut una millor resposta termodinàmica de les mostres obtingudes en forma de cinta. Per altra banda, si es consideren els paràmetres de cel·la (taula 4.4), aquests són lleugerament més petits en els aliatges tractats que en els sense tractar tèrmicament i, per tant, s'allunyen del paràmetre de la superestructura  $L2_1$ . Aquests fets, possiblement, indiquen que el factor d'ordre i desordre magnètic és predominat respecte l'empaquetament atòmic de les martensites.

	Sense tractament tèrmic				Amb tractament tèrmic			
	$\Delta H_h$ J/mol	$\Delta H_c$ J/mol	$\Delta S_h$ J/mol.K	$\Delta S_c$ J/mol.K	$\Delta H_h$ J/mol	$\Delta H_c$ J/mol	$\Delta S_h$ J/mol.K	$\Delta S_c$ J/mol.K
<b>Sn<sub>5</sub></b>	2253,62	2216,62	3,81	3,79	89,78	87,45	0,15	0,14
<b>Sn<sub>7,5</sub></b>	3269,42	3187,38	7,78	7,68	379,07	370,64	0,91	0,89
<b>Sn<sub>10</sub></b>	226,72	219,68	1,34	1,32	387,2	342,4	1,54	1,49

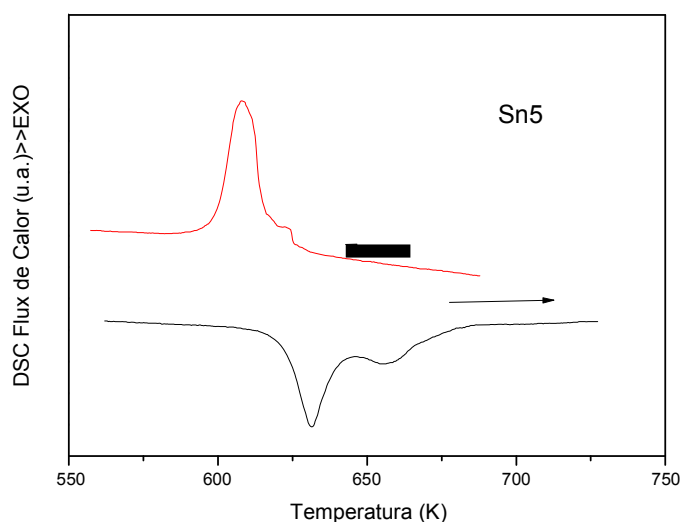
**Taula 4. 11.** Comparació de les entalpies i entropies del sistema MnNiSn amb i sense tractament tèrmic.

#### 4.4.4. Propietats calorimètriques pels aliatges en format massís.

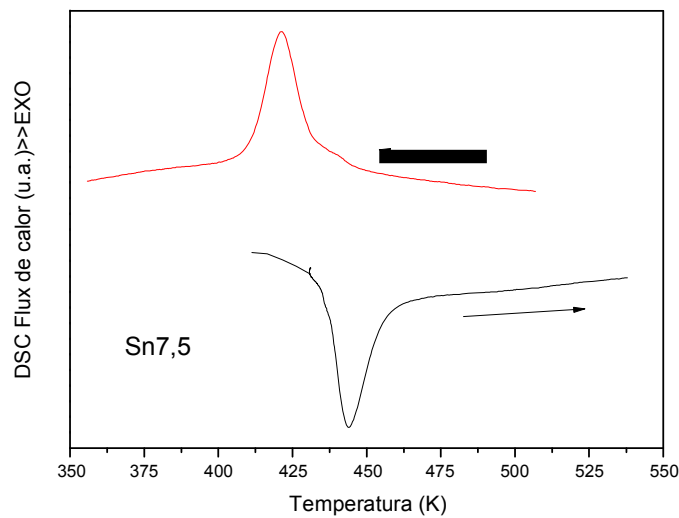
##### 4.4.4.1. Temperatures de transició.

Les estructures cristal·logràfics obtingudes, a partir dels difractograms a temperatura ambient, a les mostres massisses són les mateixes que les obtingudes a les mostres en forma de cinta. Per tant, per a l'estudi calorimètric dels aliatges en forma massissa s'utilitza el mateix procediment i els mateixos aparells que en el cas de les cintes. Els resultats de l'anàlisi estructural indiquen que els estudis calorimètrics pels aliatges amb un percentatge d'estany inferior al 10% han de tenir els processos de transformació a temperatures superiors a 298K; mentre que per la composició  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$ , el procés de transformació, ha de tenir lloc a una temperatura inferior a la temperatura ambient. Les mostres són sotmeses a processos cíclics d'escalfament i refredament amb una velocitat d'escalfament,  $\beta$ , de 10 K/min.

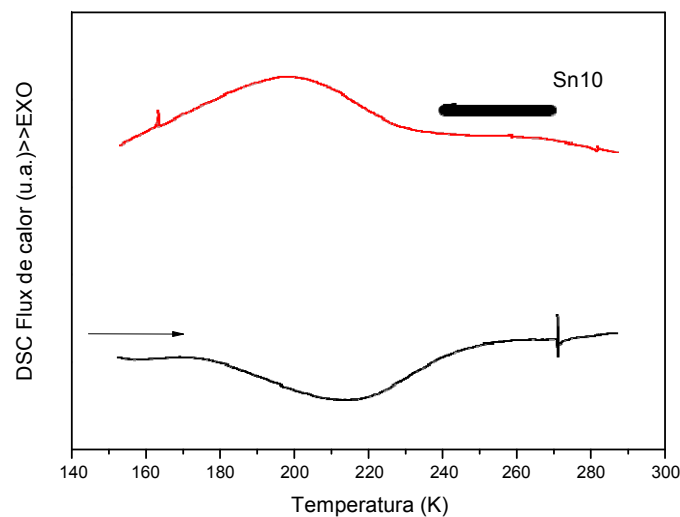
A les figures 4.29, 4.30 i 4.31 es mostren les corbes calorimètriques de la transformació estructural reversible austenita – martensita per als aliatges del sistema Mn-Ni-Sn amb Sn5, Sn7,5 i Sn10 respectivament.



**Figura 4. 29.** Corbes calorimètriques de l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$  obtingut en forma massissa.



**Figura 4. 30.** Corbes calorimètriques de l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{42,5}Sn_{7,5}$  obtingut en forma massissa.



**Figura 4.31.** Corbes calorimètriques de l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$  obtingut en forma massissa.

La taula 4.12 recull els resultats de l'anàlisi calorimètrica per les diferents composicions. Es mostra les temperatures característiques de la transició martensítica inicial i final,  $M_s$  i  $M_f$ , i les de la transició austenítica inicial i final,  $A_s$  i  $A_f$ , així com, l'amplada de la histèresi tèrmica,  $\Delta T$ , definida com la diferència entre les temperatures corresponents a les posicions dels pics del procés directa i invers. A més, hi ha la temperatura d'equilibri termodinàmic,  $T_0$ ,

que és de 646,5 K, 448,5 K i de 234,5 K per als aliatges Sn5, Sn7,5 i Sn10, respectivament.

	Ms(K)	Mf(K)	As(K)	Af(K)	$\Delta T(K)$	T <sub>0</sub> (K)
Sn <sub>5</sub>	625	599	620	668	18	646,5
Sn <sub>7,5</sub>	438	412	427	459	24	448,5
Sn <sub>10</sub>	225	161	175	244	17	234,5

**Taula 4. 8.** Temperatures característiques de la transició austenita -martensita determinades per DSC en funció del contingut d'estany.

Quan més gran és el percentatge de Sn, o anàlogament quan més petit és el paràmetre e/a, menys elevada és la temperatura de la transició.

#### 4.4.4.2. Variacions d'entalpia i entropia del procés de transformació martensítica.

Els valors obtinguts per a les variacions d'entalpia i d'entropia dels diferents processos es mostren a la taula 4.13. La variació d'entalpia de la transformació austenita - martensita no segueix una tendència clara a mesura que augmenta el percentatge d'estany a l'aliatge i en conseqüència quan disminueix la relació e/a. El mateix per a la variació d'entropia. La influència de la concentració d'electrons dels orbitals més externs amb l'entropia en les transformacions martensítiques en les estructures tipus Heusler està àmpliament detallada a la bibliografia [Wu, 2011][Coll, 2010].

Mostra	e/a	$\Delta H(J/mol)$		$\Delta S(J/mol.K)$	
		Escalfament (endo)	Refredament (exo)	Escalfament	Refredament
Sn <sub>5</sub>	8,121	1664	1581	2,69	2,56
Sn <sub>7,5</sub>	7,984	1905	1884	4,41	4,38
Sn <sub>10</sub>	7,888	849	833	4,14	4,08

**Taula 4. 9.** Relació entre el contingut d'estany i les variacions d'entalpia i d'entropia de la transformació estructural.

La variació d'entalpia és major en el procés d'escalfament que en el procés invers, fenomen observat també a les cintes. Això pot ser conseqüència que l'energia que emmagatzemen els enllaços martensítics és més gran que la dels enllaços austenítics. Aquesta energia emmagatzemada justifica la diferència entre els valors de  $\Delta H$  entre el procés directe i invers (el mateix per a la variació de l'entropia). Normalment hi ha un increment de  $\Delta S$  amb l'increment de e/a, fet no confirmat en aquestes mostres. Aquesta tendència, des d'un punt de vista magnètic, ha estat analitzada per aliatges del sistema Ni-Mn-Ga rics en Ni [Mañosa, 2011]. Per aquests aliatges la principal contribució a la  $\Delta S$  és deguda de la diferència del comportament magnètic de les dues fases existents en la transformació per sota i per sobre de la temperatura  $M_s$ . Similars arguments es poden aplicar per a les mostres Mn-Ni-Sn, on la diferència en el comportament magnètic de la transformació és més acusada que en les mostres de Ga [Marcos, 2002]. Els valors difereixen respecte d'altres resultats [Coll, 2010].

#### 4.4.4.3. Comparativa DSC entre massís i cintes.

Amb l'objectiu de trobar les concordàncies i diferències en la caracterització tèrmica de la transformació martensítica entre el massís i les cintes pels aliatges  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$  i  $Mn_{50}Ni_{42,5}Sn_{7,5}$  i  $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$ , es porta a terme una comparativa dels valors obtinguts de les temperatures característiques de la transformació, així com, dels valors d'entalpia i entropia.

Cinta	$M_s(K)$	$M_f(K)$	$A_s(K)$	$A_f(K)$	$\Delta T(K)$	$T_0(K)$
<b>Sn<sub>5</sub></b>	567,5	551	597	613	45	590,25
<b>Sn<sub>7,5</sub></b>	410	389	413	430	17	420
<b>Sn<sub>10</sub></b>	160	147	166	180	20	170
Massís	$M_s(K)$	$M_f(K)$	$A_s(K)$	$A_f(K)$	$\Delta T(K)$	$T_0(K)$
<b>Sn<sub>5</sub></b>	625	599	620	668	18	646,5
<b>Sn<sub>7,5</sub></b>	438	412	427	459	24	448,5
<b>Sn<sub>10</sub></b>	225	161	175	244	17	234,5

**Taula 4. 10.** Comparació de les temperatures característiques de les cintes sense tractament tèrmic i el massís.

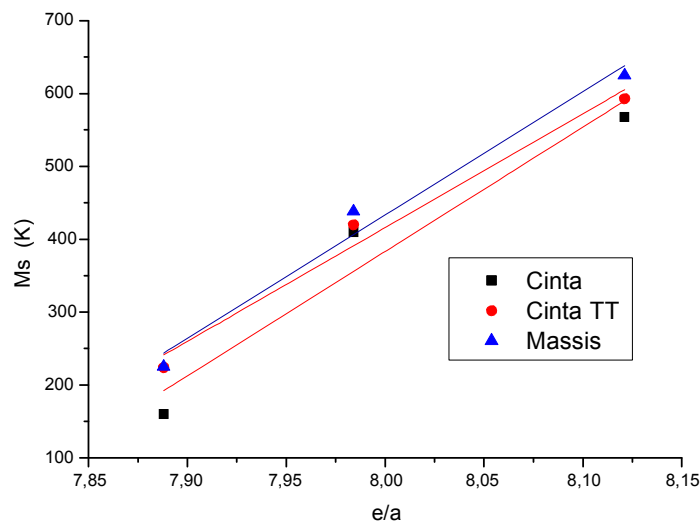
La taula 4.14 recull les dades de les temperatures de transició de les dues morfologies dels d'aliatge per a cada composició. S'observa que les temperatures característiques, tant pel procés d'escalfament com del refredament, són superiors pel massís que per les cintes per a cada composició.

En canvi els valors de la variació d'entalpia i d'entropia dels massissos són inferiors als corresponents valors obtinguts per les mostres obtingudes per solidificació ultraràpida (vegeu taula 4.15).

	Cinta				Massís			
	$\Delta H_h$ J/mol	$\Delta H_c$ J/mol	$\Delta S_h$ J/mol K	$\Delta S_c$ J/mol K	$\Delta H_h$ J/mol	$\Delta H_c$ J/mol	$\Delta S_h$ J/mol K	$\Delta S_c$ J/mol K
<b>Sn<sub>5</sub></b>	2253,62	2216,62	3,81	3,79	1664	1581	2,69	2,56
<b>Sn<sub>7,5</sub></b>	3269,42	3187,38	7,78	7,68	1905	1884	4,41	4,38
<b>Sn<sub>10</sub></b>	226,72	219,68	1,34	1,32	849	833	4,14	4,08

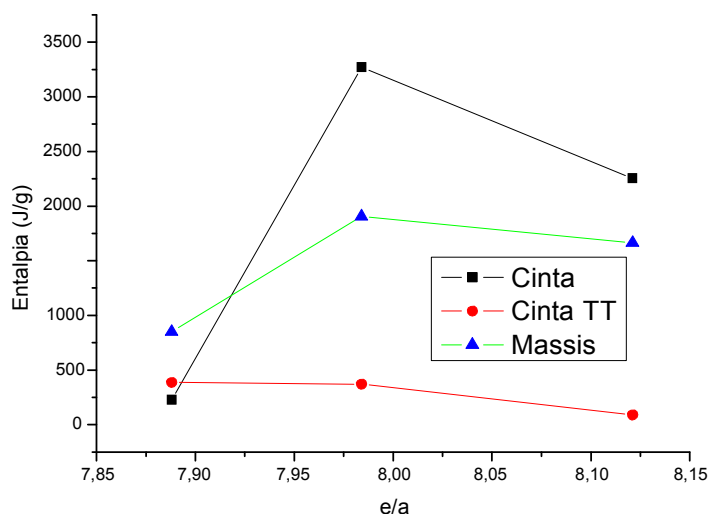
**Taula 4. 11.**Comparativa de les entalpies i entropies entre les cintes sense tractament tèrmic i els massissos per a cada composició.

Una gràfica típica a la bibliografia és la de la temperatura d'inici de la transformació martensítica en funció del contingut de l'element Z de l'aliatge Heusler (estany en el nostre cas) o en funció del paràmetre e/a. La figura 4.32 mostra aquesta temperatura característica en funció del paràmetre e/a.

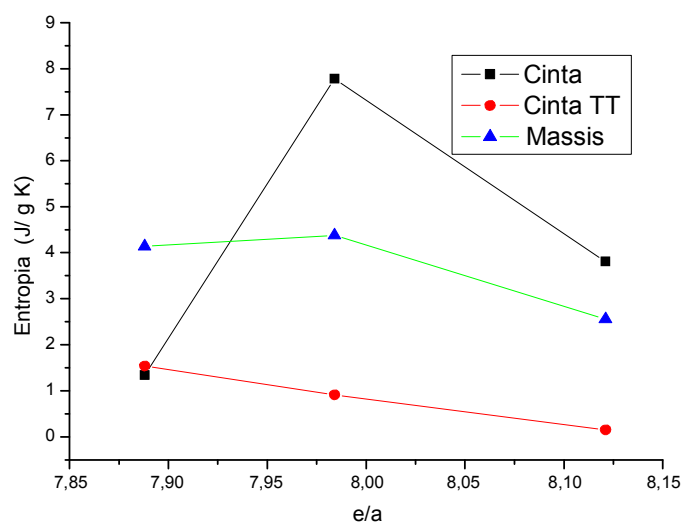


**Figura 4. 32.** Temperatura d'inici de la transformació martensítica en funció del paràmetre e/a.

La variació de la temperatura d'inici de la transformació martensítica en funció del paràmetre e/a està descrita a la bibliografia com de caràcter lineal [Krenke, 2005]. Aquesta tendència es confirma en els aliatges produïts en el present treball, essent els paràmetres de regressió lineal al quadrat de 0,96174, 0,96258 i 0,89466 pels aliatges en forma de cinta, cinta tractada tèrmicament i massís respectivament.



**Figura 4. 33.** Entalpia de la transformació martensítica en funció del paràmetre e/a.

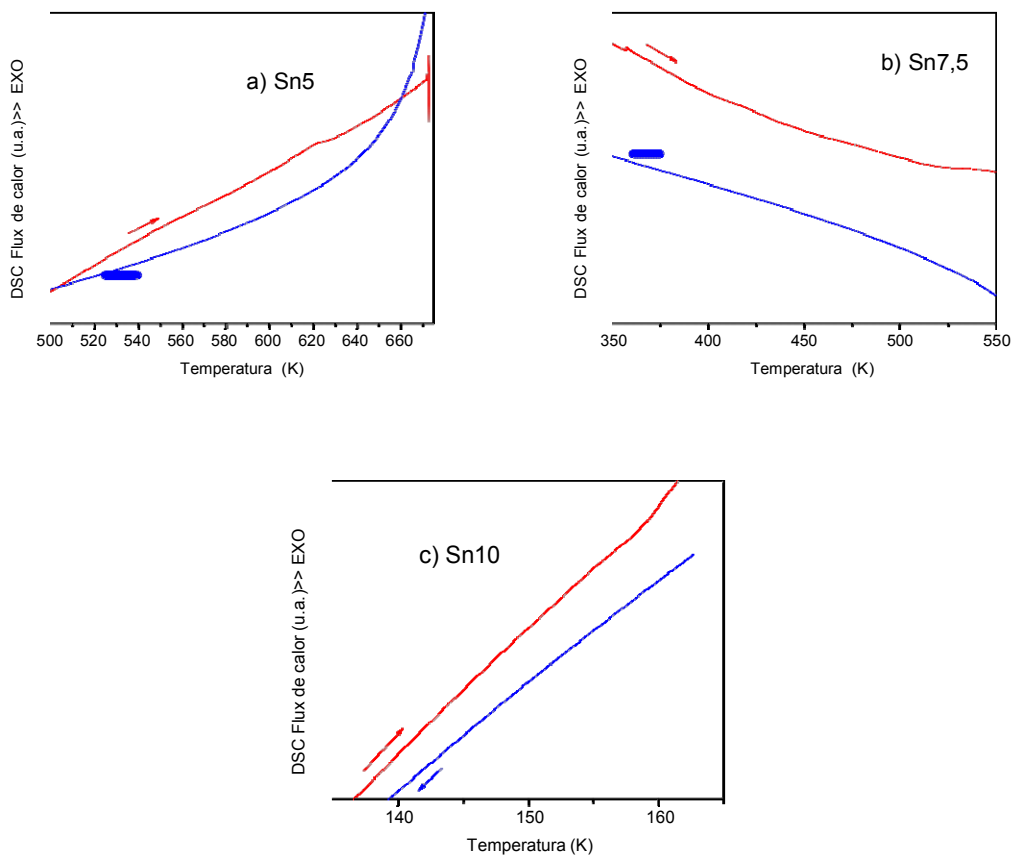


**Figura 4. 34.** Entropia de la transformació martensítica en funció del paràmetre e/a.

Les figures 4.33 i 4.34 mostren respectivament la variació de l'entalpia i la variació de l'entropia en funció del paràmetre e/a, constatant-se la no existència d'una tendència general (s'han utilitzat els valors de variació entàlpica i entròpica obtinguts durant l'escalfament: transformació de martensita a austenita). El comportament és variat.

#### 4.4.5. Caracterització tèrmica dels aliatges en forma de pols.

S'ha intentat caracteritzar tèrmicament els aliatges en forma de pols. Nogensmenys, no s'ha detectat la transformació austenita – martensita en cap d'ells. Les corbes calorimètriques de la figura 4.35 en són la confirmació (ampliant l'interval de temperatures tampoc es detecta la transformació).



**Figura 4.35.** Corbes calorimètriques dels aliatges en forma de pols: a)  $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$ , b)  $Mn_{50}Ni_{42,5}Sn_{7,5}$  i c)  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$ .



L'oxidació parcial i la gran densitat de defectes cristal·logràfics introduïts durant el procés de mòlta mecànica afavoreix la no existència de la transformació estructural. Un tractament tèrmic de recuit podria afavorir la reparació de la transformació. Nogensmenys, s'ha optat per no realitzar cap estudi en ser mostres parcialment oxidades. La mateixa problemàtica s'ha detectat en les mostres del sistema Mn-Ni-In estudiades en aquesta tesi.

#### **4.5. Comportament termoelàstic.**

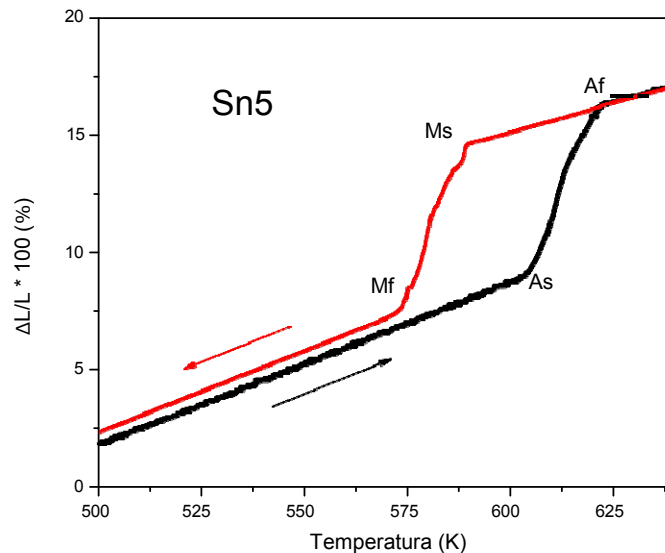
Els aliatges magnètics amb memòria de forma també es caracteritzen per la seva resposta termoelàstica. L'estudi de la dilatació tèrmica permet determinar la resposta termomecànica del material en aplicar-li una força concreta. Per l'estudi de la dilatació tèrmica en l'interval de temperatures de la transició martensítica per les mostres en forma de cinta (no tractades tèrmicament) i que tenen la transformació estructural per sobre la temperatura ambient ( $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$  i  $Mn_{50}Ni_{42,5}Sn_{7,5}$ ), s'utilitza el dilatòmetre SetsysEvolution de la marca Setaram. Les cintes són sotmeses a una força constant de 9,81  $10^3$  N i un escalfament dinàmic de 3K/min (vegeu capítol 3).

Quan una transformació estructural va acompanyada per una variació del volum, la corba dilatomètrica dóna informació sobre el canvi del volum atòmic degut a la transformació així com de les característiques de l'expansió tèrmica dels aliatges. Per tant, si s'extreu la informació deguda a la variació de volum atòmic de la corba, i interpretant aquesta en funció de la bibliografia i dels resultats obtinguts amb d'altres tècniques, es determinen les fases involucrades en la transformació en funció de la temperatura.

El mètode convencional de càlcul de la dilatació emprat és el "lever-rule" [ASTM]. La corba de dilatació es manté lineal quan no hi ha cap tipus de transformació estructural. En les mostres apareixen dos segments lineals, de pendent lleugerament diferents, per a cada una de les fases: austenita i martensita (figures 4.36 i 4.37). Les dades s'han normalitzat als valors de la deformació unitaria longitudinal expressada en percentatge. Per la regla de la palanca aplicada als dos segments lineals (dels intervals de temperatura amb una única fase) extrapolats de la corba del dilatòmetre, es pot obtenir la fracció

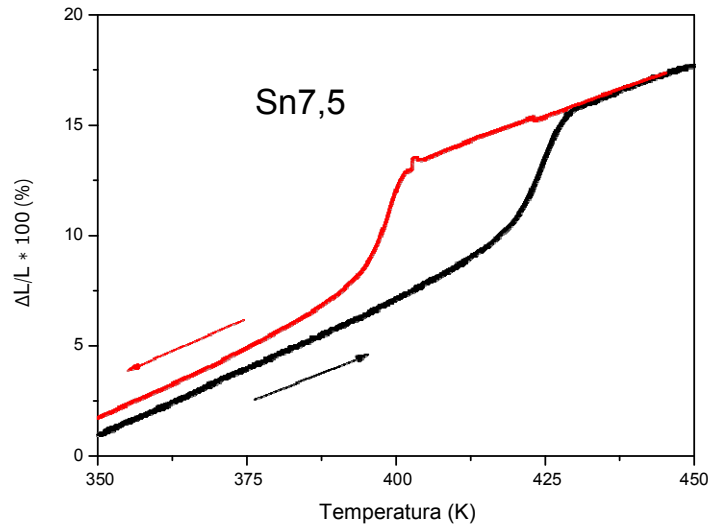
de fase transformada a una temperatura determinada [Sovinov, 2002] [Suh, 2006].

A les figures 4.36 i 4.37 es pot observar la transformació martensítica del procés d'escalfament i de refredament pel aliatges  $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$  i  $Mn_{50}Ni_{42,5}Sn_{7,5}$  respectivament. En ambdues figures, tant en el procés d'escalfament com en el de refredament, es visualitzen tres trams representats per segments rectes. El segment de major pendent correspon a la transició reversible austenita - martensita. Els dos segments representatius de les transformacions estan desplaçats en temperatura, és a dir, hi ha histèresi tèrmica. Per a l'aliatge amb Sn5 d'uns 31,5 K i per a l'aliatge Sn7,5 d'uns 26 K.



**Figura 4.36.** Gràfiques de dilatomètrica de la cinta de l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$  pel procés: (a) d'escalfament i (b) de refredament.

La taula 4.16 és una comparativa de les temperatures i intervals de temperatura obtinguts per dilatomètrica i per calorimetria (DSC). Les temperatures són similars en ambdós casos. Per a analitzar la resposta termoelàstica s'ha intentat aplicar esforços més importants, però les cintes obtingudes són fràgils i es trenquen a esforços petits. En els aliatges amb indi no ha estat possible realitzar l'anàlisi dilatomètrica.



**Figura 4. 37.** Gràfiques de dilatometria de la cinta de l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{42,5}Sn_{7,5}$  pel procés: (a) d'escalfament i (b) de refredament.

Mostra	$Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$		$Mn_{50}Ni_{42,5}Sn_{7,5}$	
	8,122		7,984	
e/a	8,122		7,984	
Tècnica	DSC	DIL	DSC	DIL
As (K)	597	605	413	421
Af (K)	613	615	430	427
Ms (K)	567,5	587	410	398
Mf (K)	551	571	389	390
ΔT (K)	45	31,5	17	26

**Taula 4. 16.** Recull dels resultats obtinguts a partir de les corbes dilatomètriques de les cintes dels aliatges  $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$  i  $Mn_{50}Ni_{42,5}Sn_{7,5}$ . Comparativa amb els resultats obtingudes a partir de les corbes calorimètriques.

La variació més important és la de l'histèresi tèrmica. La millor concordança es dona a les temperatures determinades en el procés d'escalfament. Si es comparen els trams dels gràfics directa i invers per a cada composició es constata que en el tram de baixa temperatura les temperatures estan desplaçades (on la corba de refredament es troba per sobre de la d'escalfament). Aquest fenomen podria indicar que la transformació no és total, quedant restes d'austenita dins la fase martensítica majoritària. Nogensmenys, les causes més probables del no tancament del cicle són la reducció de les

tensions internes de l'aliatge i l'acomodació de les variants de la martensita com a conseqüència de l'aplicació de l'esforç extern [Nispoli, 2012].

#### **4.6. Caracterització morfològica de les cintes.**

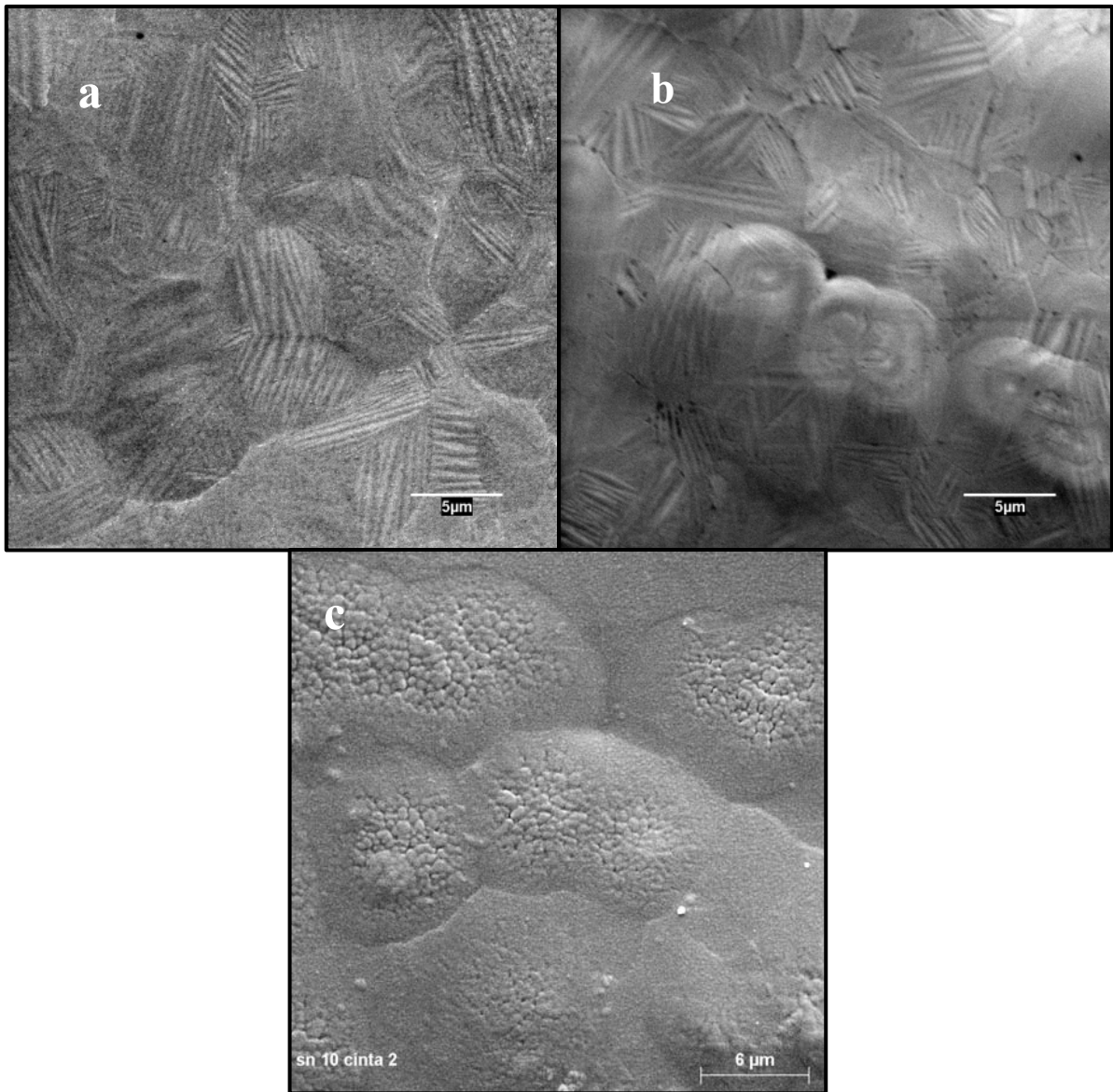
Per a constatar la presència de l'estructura martensítica a temperatura ambient en els aliatges Sn5 i Sn7,5 i, per a realitzar l'anàlisi morfològica de les cintes (abans i després del tractament tèrmic) s'ha procedit a la seva observació mitjançant microscòpia electrònica de rastreig (SEM, Scanning Electron Microscopy) emprant l'equip Zeiss DSM 960 dels Serveis Tècnics de Recerca de la Universitat de Girona. Aquest microscopi té una resolució de 25 a 4nm i treballa en un interval d'augment de 4x a 300.000x (capítol 3). L'equip SEM dels serveis tècnics de recerca de la UdG pot treballar amb un voltatge d'acceleració dels electrons entre 0,49 i 30kV. Per a l'observació, les mostres es recobreixen amb or per tal d'optimitzar-ne la seva conductivitat. Les condicions concretes de treball han estat similars a totes les mostres. Es treballa amb un voltatge d'acceleració de 20kV i una distància de treball de 25mm. Els augments utilitzats en l'observació són 2000x, 3000x i 5000x.

Es preparen diverses mostres per a ser observades que corresponen a diferents zones de la cinta: la que estava en contacte amb la roda i on s'inicia la solidificació (cara mate de la cinta), la cara paral·lela a aquesta i on finalitza la solidificació vertical (cara brillant de la cinta) i la zona de fractura transversal de la cinta. En concret, es preparen almenys dues virutes de cinta de cada zona.

Les estructures cristal·logràfiques a temperatura ambient han estat determinades per a totes les mostres tot analitzant els difractogrames de raigs X. En el cas de les mostres Sn5 i Sn7,5 la fase present és martensítica (monoclínica modulada 14M) i en el cas de la mostra Sn10 la fase present és l'austenítica.

A la figura 4.38 es mostren les micrografies corresponents a la superfície lliure de la cinta en el moment de la seva producció. Les figures 4.38a i 4.38b mostren les microestructures dels aliatges  $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$  i  $Mn_{50}Ni_{42,5}Sn_{7,5}$ , respectivament, sense tractar tèrmicament (as quenched). S'observa l'apilament de les plaques o agulles típica de les martensites. Aquest fet

concorda amb els patrons de difracció de raigs X. La mida de gra per a l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$  es troba entre 2,60 i 8,86 $\mu m$  i per a l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{42,5}Sn_{7,5}$  entre 2,10 i 8,68 $\mu m$ .



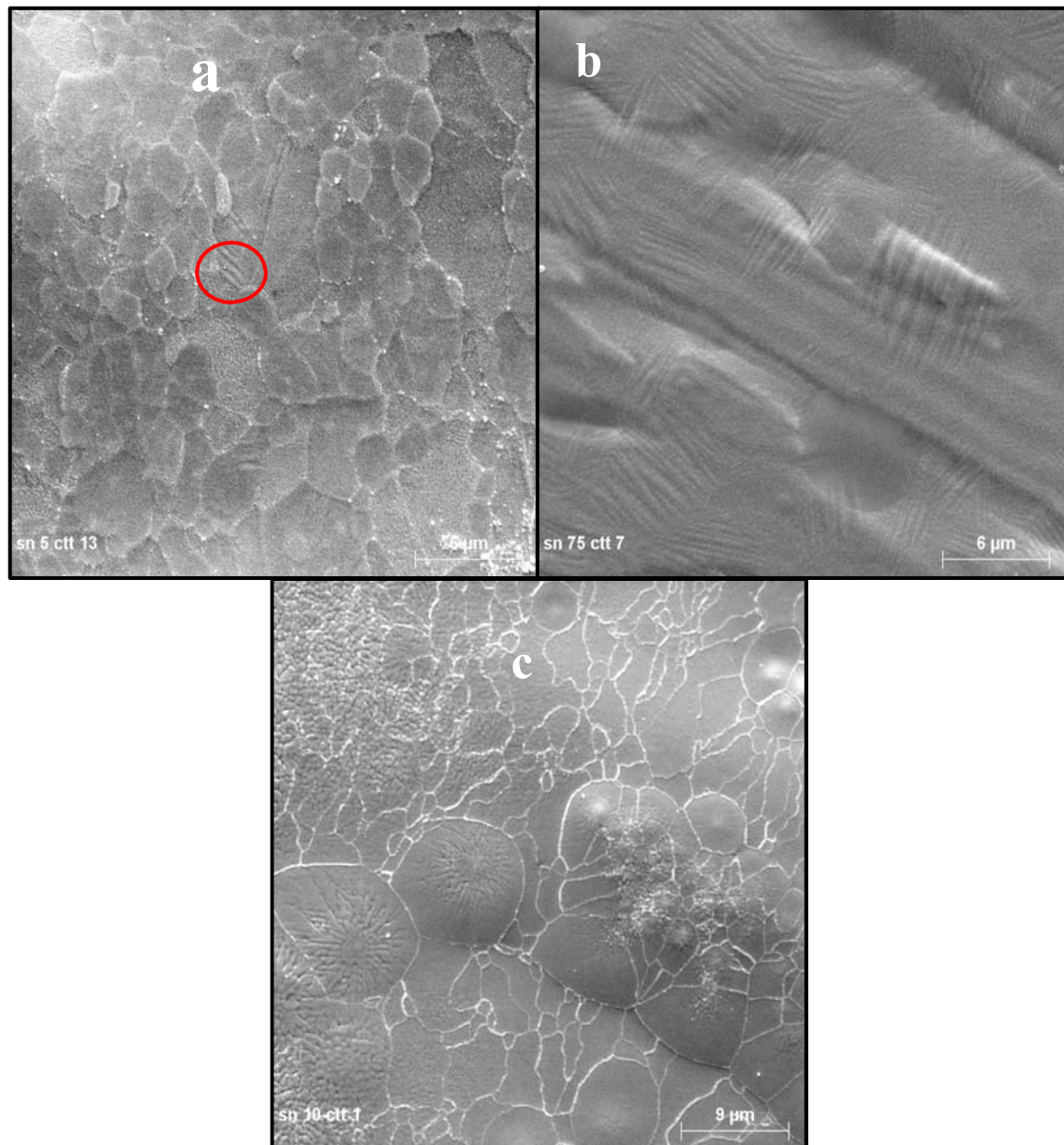
**Figura 4.38.** Micrografies a, b i c corresponents a les composicions  $Mn_{50}Ni_{50-x}Sn_x$  on x en a és 5, en b és 7,5 i en c és 10 de les cintes sense tractament tèrmic i per la cara brillant (superfície lliure). Escales barres a les micrografies: 5, 5 i 6  $\mu m$  per a), b) i c) respectivament.

La figura 4.38c correspon a la microestructura de l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$  amb una estructura cúbica centrada a les cares del tipus  $L2_1$ . La mida de gra per l'aliatge oscil·la entre 8,73 i 15  $\mu m$ . S'observa en l'interior de cada gra una microestructura subcristal·lina per l'existència de múltiples zones on finalitza la solidificació del material.

La microestructura de les cintes tractades tèrmicament (as annealed) es representa a la figura 4.39. Les micrografies 4.39a i 4.39b mostren les microestructures dels aliatges  $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$  i  $Mn_{50}Ni_{42.5}Sn_{7.5}$ , respectivament, tractades tèrmicament (annealed). En la figura 4.39a s'observen els plans característics d'una estructura martensítica modulada, i la mida de gra es troba dins del interval 2,75 i 17,45  $\mu m$ . De forma similar, en la figura 4.39b també s'observen els plans de la fase martensítica modulada amb una mida de gra entre 2,73 i 8,73  $\mu m$ . La micrografia 4.39c correspon a l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$  amb una estructura típica de l'austenita  $L2_1$  i amb una mida de gra situada dins l'interval 0,72 i 12,6  $\mu m$ . Els resultats obtinguts es detallen a la taula 4.17.

Les micrografies corresponen a la superfície en contacte amb la roda dels aliatges en el moment de la seva producció es representen a la figura 4.40. En les figures 4.40a i 4.40b es pot veure la microestructura en làmines típica de les martensites ( $Sn_5$  i  $Sn_{7.5}$ ). En canvi, a la figura 4.40c no s'aprecia la modulació i correspon a una microestructura típica de l'estructura cúbica per a l'aliatge  $Sn_{10}$ .

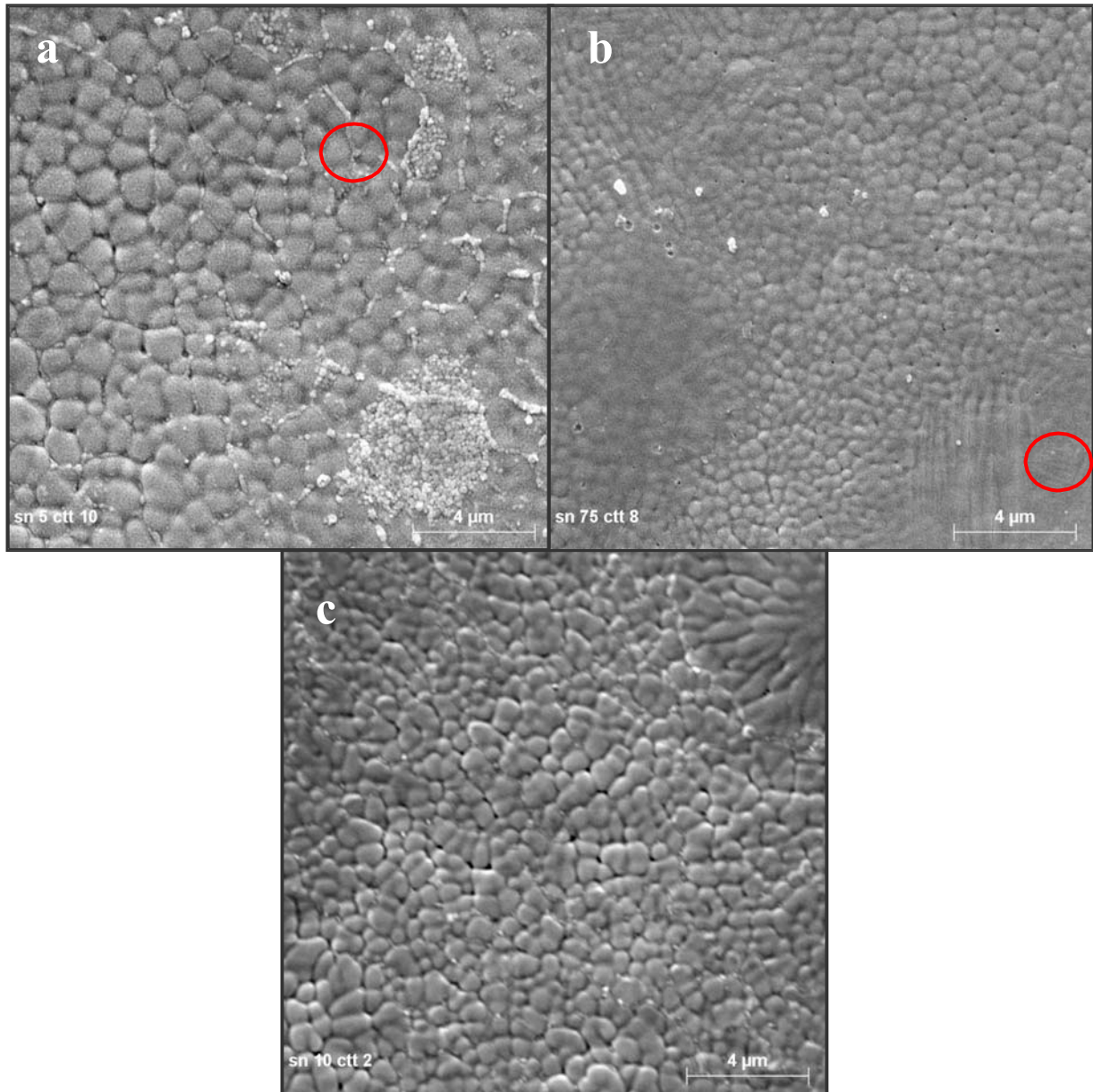




**Figura 4. 39.** Micrografies a, b i c corresponen a les composicions  $Mn_{50}Ni_{50-x}Sn_x$  on x en a és 5, en b és 7,5 i en c és 10 de les cintes amb tractament tèrmic en la cara brillant. Escales barres a les micrografies: 6, 6 i 9  $\mu m$  per a), b) i c) respectivament.

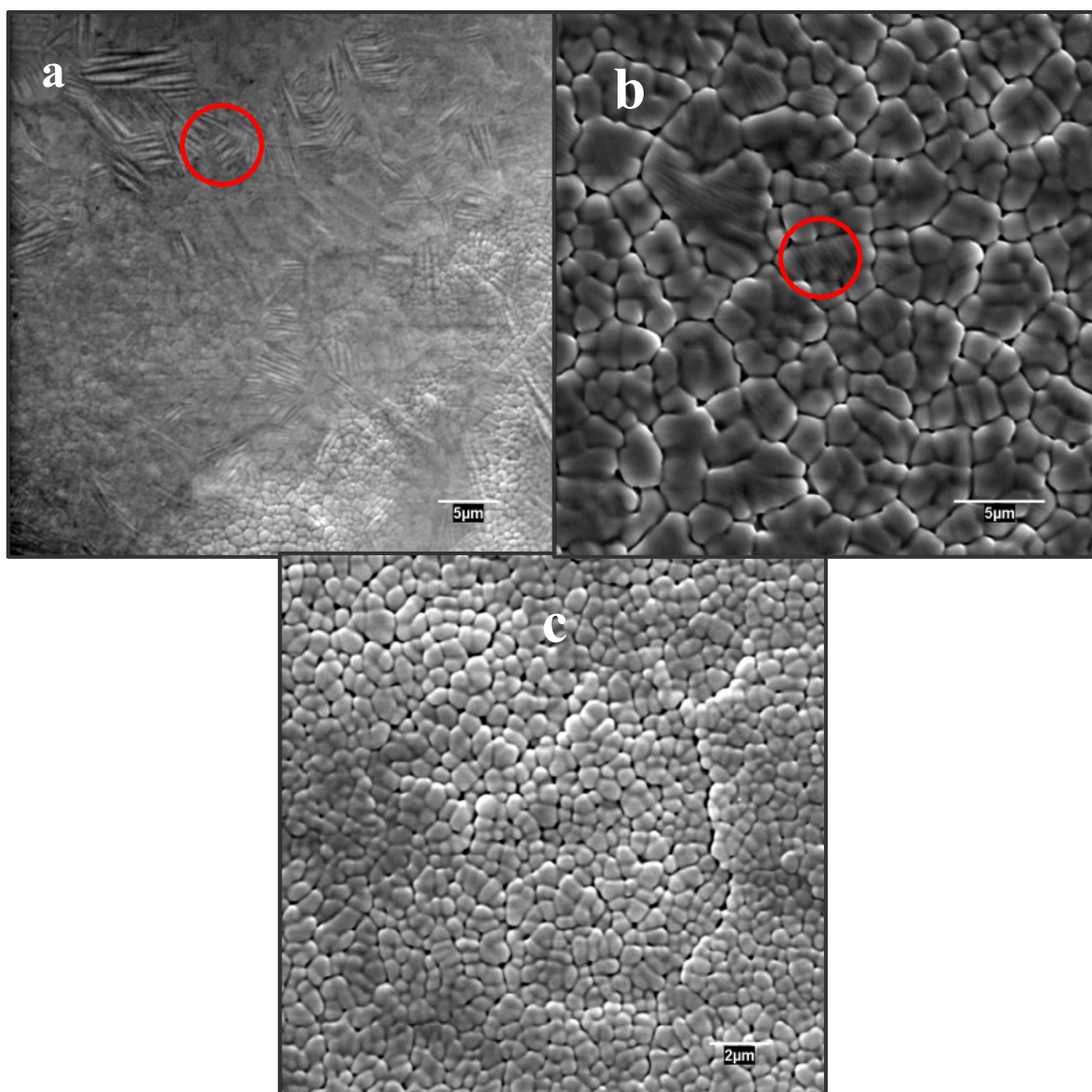
Si es compara la figura 4.40, de micrografies de la superfície en contacte amb la roda, i la figura 4.38, de la superfície lliure, s'observa que les mides de gra a la superfície en contacte amb la roda són inferiors a les obtingudes a partir de l'anàlisi de les micrografies de la superfície lliure. Aquestes resultats concorden amb els obtinguts per altres autors [Hernando, 2009]. Els resultats d'aquesta comparativa pels diferents aliatges (as quenched i as annealed) per

les diferents composicions i per les diferents superfícies es recullen a la taula 4.17.



**Figura 4. 40.** Micrografies a, b i c corresponent a les composicions  $Mn_{50}Ni_{50-x}Sn_x$  on x en a) és 5, en b) és 7,5 i en c) és 10 de les cintes sense tractament tèrmic en la cara de contacte amb la roda. Escales barres a les micrografies: 4, 4 i 4  $\mu m$  per a), b) i c) respectivament.





**Figura 4. 41.** Micrografies a, b i c corresponent a les composicions  $Mn_{50}Ni_{50-x}Sn_x$  on x en a és 5, en b és 7,5 i en c és 10 de les cintes amb tractament tèrmic en la cara de contacte amb la roda. Escales barres a les micrografies: 5, 5 i 2  $\mu m$  per a), b) i c) respectivament.

	a ( $\mu m$ )	b ( $\mu m$ )	c ( $\mu m$ )	d ( $\mu m$ )
<b>Sn<sub>5</sub></b>	2,60 -8,86	2,75-17,45	1,15-9,62	1,16-3,33
<b>Sn<sub>7,5</sub></b>	2,10-8,68	2,73-8,73	2,10-8,42	0,33-1,17
<b>Sn<sub>10</sub></b>	8,73-15,00	0,72-12,6	1,07-1,52	0,83-3,33

**Taula 4. 17.** Interval de les mides de gra de les cintes . a) superfície lliure de la cinta sense tractament tèrmic; b) superfície lliure de la cinta amb tractament tèrmic, c) superfície de contacte amb la roda sense tractament tèrmic i d) superfície de contacte amb la roda amb tractament tèrmic.

Algunes de les micrografies de la superfície en contacte amb la roda de les cintes tractades tèrmicament es representen a la figura 4.41. A les figures 4.41a i 4.41b s'aprecia un lleuger apilament corresponent a les estructures martensítics. La figura 4.41c correspon a la fase austenítica. Si es compara la mida de gra d'aquestes cintes amb les corresponents sense tractar tèrmicament, les no sotmeses a recuit tenen una mida de gra més gran (taula 4.17), probablement la relaxació de tensions internes afavorida per la difusió permet una certa recristal·lització [Wang, 2009].

La taula 4.18 recull els valors mesurats, a partir de les micrografies, de l'amplada de les làmines per les martensites 14M ( $Sn_5$  i  $Sn_{7,5}$ ) de les cintes amb i sense tractament tèrmic. En alguns casos ha calgut anar a molts augments, prop del límit de resolució del microscopi electrònic. Dels valors tabulats es dedueix que a l'augmentar el percentatge d'estany en l'aliatge, l'amplada de les agulles es fa més petita. La influència del contingut en estany sobre les amplades es compleix, també, en les cintes tractades tèrmicament.

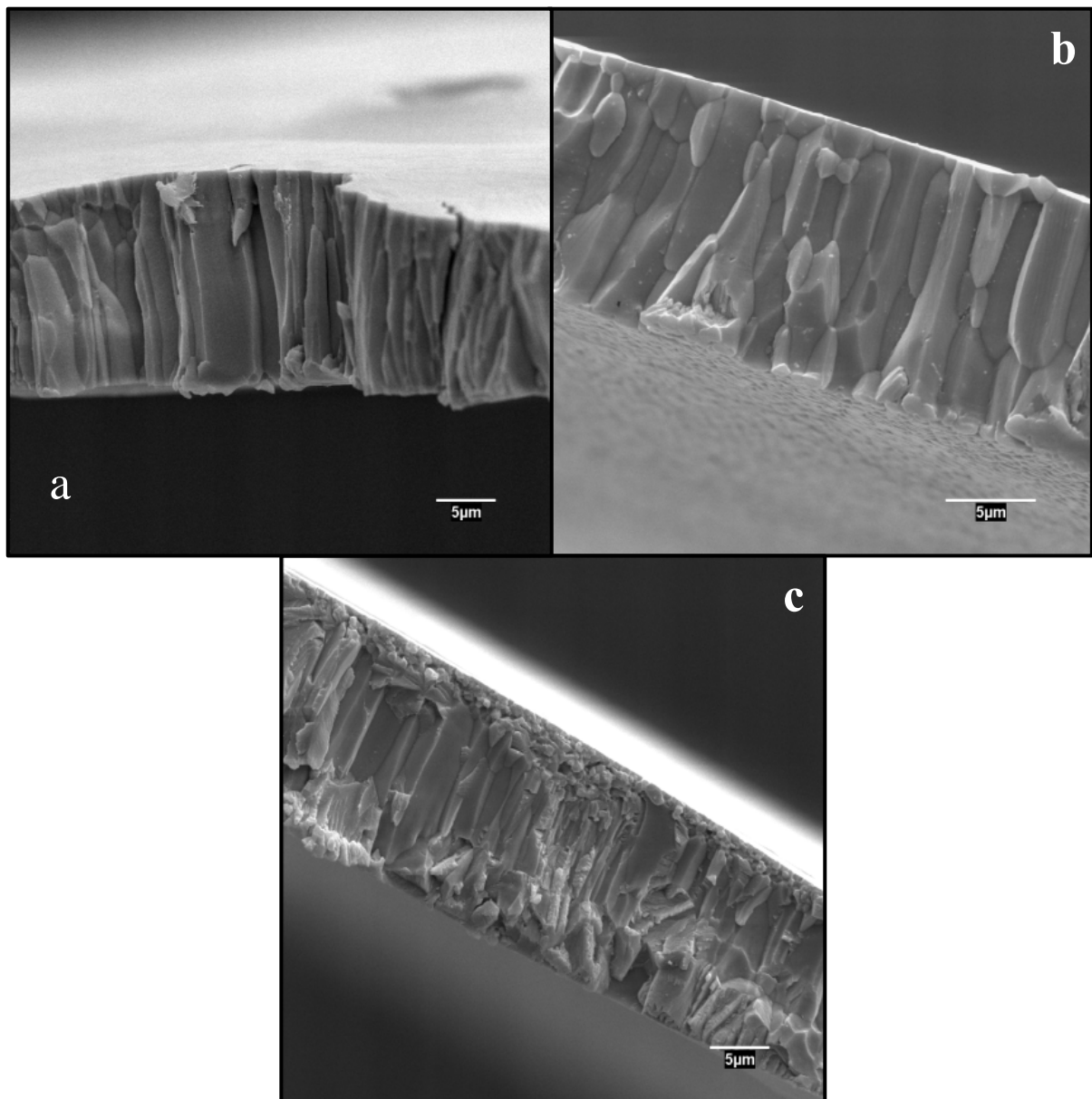
	Martensita	a (Å)	b (Å)	c (Å)	d (Å)
$Sn_5$	14M	43,8	32,73	42,74	--
$Sn_{7,5}$	14M	37,6	31	26	10

**Taula 4. 18.** Amplada de les làmines de les martensites: a) superfície lliure de la cinta sense tractament tèrmic; b) superfície lliure de la cinta amb tractament tèrmic, c) superfície de contacte amb la roda sense tractament tèrmic i d) superfície de contacte amb la roda amb tractament tèrmic.

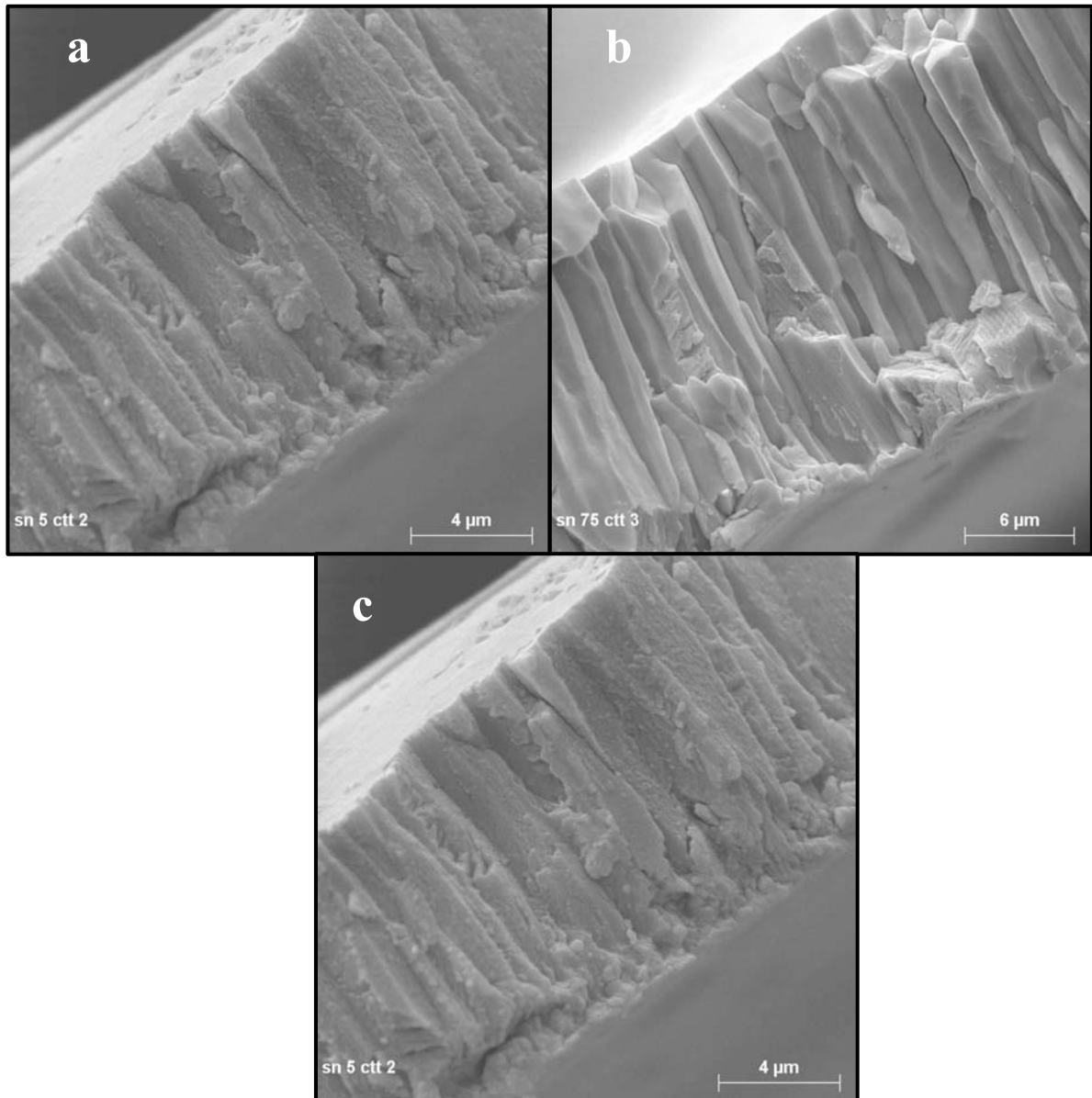
Finalment, algunes de les micrografies obtingudes amb el microscopi electrònic de rastreig de les cintes fracturades (as quenched i as annealed) es representen en les figures 4.42 i 4.43 respectivament

El gruix de cada una de les cintes fracturades es determina a partir de la mitjana dels valors mesurats en varies micrografie. Es constata que els valors varíen entre 10 i 16  $\mu m$ . Per altra banda, el tall transversal mostra el creixement cristal·lí columnar influenciat pel gradient de temperatures entre la superfície en contacte amb la roda freda i la superfície lliure. Els grans columnars creixen perpendiculars a la superfície de contacte amb la roda. A mesura que el creixement cristal·lí s'apropa a la superfície lliure, la mida de gra tendeix a

homogeneïtzar-se. S'observa, a més, que els grans columnars dels aliatges amb estructura martensítica són més definits que els de l'austenita.



**Figura 4.42.** Micrografies de les cintes sense tractament tèrmic (as quenched): a)  $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$ , b)  $Mn_{50}Ni_{42.5}Sn_{7.5}$  i c)  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$ . Escales barres a les micrografies: 5, 5 i 5  $\mu m$  per a), b) i c) respectivament.



**Figura 4. 43.** Micrografies de les cintes amb tractament tèrmic (as annealed): a)  $Mn_{50}Ni_{45}Sn_5$ , b)  $Mn_{50}Ni_{42.5}Sn_{7.5}$  i c)  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$ . Escales barres a les micrografies: 4, 6 i  $4\mu m$  per a), b) i c) respectivament.

Les cintes són mecànicament fràgils i trencadisses al llarg de la direcció normal a la direcció de creixement dels grans columnars [Hernando, 2009].

Si es compara la morfologia de les cintes fracturades entre les cintes sense i amb tractament tèrmic, es visualitza que les darreres presenten una mida de gra més gran que les no tractades tèrmicament. Aquest resultat concorden amb els obtinguts per altres autors [Xuan, 2008].

#### 4.7. Caracterització magnètica de les cintes.

S'ha realitzat la caracterització de la resposta magnètica de les diferents mostres en forma de cinta, especialment de l'aliatge Sn10 que és el que presenta la transformació estructural en un interval de temperatures per sota la temperatura ambient. Les mesures termomagnètiques es porten a terme en els laboratoris del Servicio General de Investigación (SGIker) de la universitat del País Vasc i i en els laboratoris del Departament de Física de la Universitat de Oviedo. Per mesurar les propietats magnètiques de les cintes s'utilitza un magnetòmetre de mostra vibrant (VSM, Versalab de Quantum Design) i el sistema de mesura magnètica PPMS (Physical Property Measurement System, PPMS-9T, model 6000 Platform de la casa comercial Quantum Design Co amb un mòdul magnètic mostra vibrant (vegeu capítol 3).

Les figures 4.44a i 4.44b representen la metodologia emprada per la determinació dels paràmetres característics de la transformació martensítica en presència d'un camp magnètic extern i en funció de la temperatura. En aquest tipus d'experiments la mesura termomagnètica es fa en tres condicions diferents: refredament de la mostra (corba FC, field cooling) fins a 50K en presència del camp magnètic extern, escalfament en presència del mateix camp, fins a una temperatura de 400K (corba FH, field heating) i un procés entre 50 i 400 K sense camp magnètic (corba ZFC zero field cooling). En el procés FC s'observen les temperatures  $M_s$  i  $M_f$  de la transformació austenita martensita sota l'acció del camp magnètic extern. En canvi, en el procés FH es reflecteixen les temperatures  $A_s$  i  $A_f$  de la mateixa transformació. Si s'escalfen i es refreden les mostres amb presència d'un camp magnètic extern s'origina la histèresi.

La figura 4.44a representa la magnetització de la mostra  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$  en funció de la temperatura (al' interval  $50 < T < 400$  K en aplicar a la mostra un camp magnètic extern de 50 Oe). Es mostra tant el procediment de refredament (FC) com l'invers (FH). Com es pot observar a la figura les temperatures característiques de la transformació són lleugerament superiors en el procés de refredament que en el procés invers. A la gràfica s'observa que les temperatures de transformació martensítica no coincideixen en el procés de



refredament (corba FC) amb les obtingudes en el procés d'escalfament (corba FH). S'aprecia una histèresis de 22K, aquest valor és comparable amb els obtinguts per altres autors [Zarnetta, 2010].

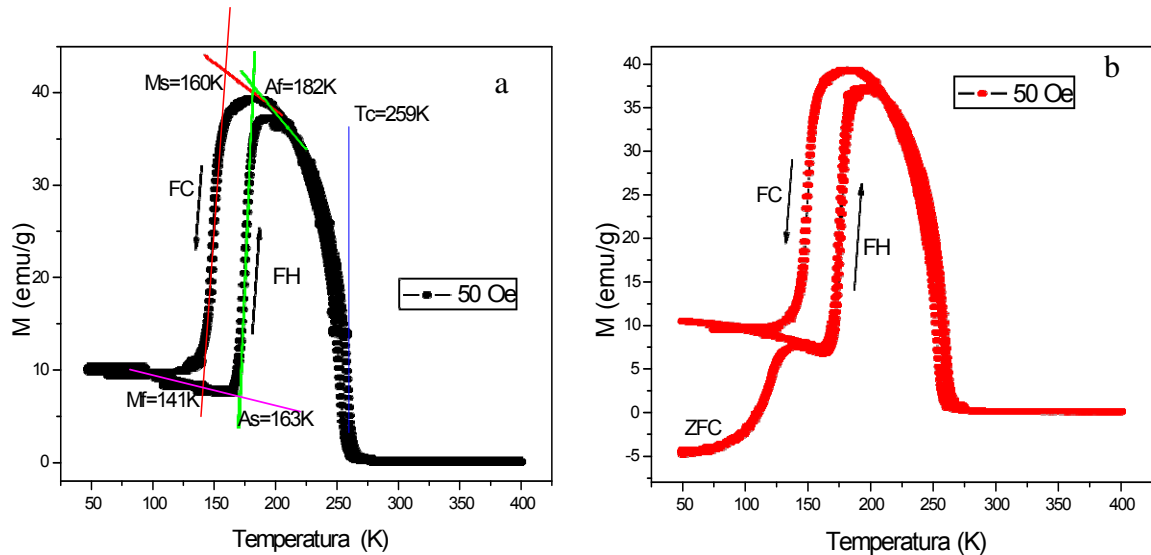
Si considerem la corba FC, entre l'interval de temperatures de 400 a 250K la fase austenita és estable i paramagnètica. En l'interval de temperatures entre  $T_{CA}$  (250K) i  $M_s$  (160K), la fase austenítica és ferromagnètica. El valor màxim de la magnetització de l'austenita és de 40emu/g a la temperatura de 175K. Al disminuir la temperatura per sota de la  $M_s$  (160K), la fase austenita perd la seva estabilitat i la magnetització cau bruscament fins a un valor de 10 emu/g que correspon a la magnetització de la fase martensita. La corba  $M(T)$  indica un valor de  $M_s$  més elevat que l'obtingut per calorimetria (taula 4.21). Quan la mostra s'escalfa, FH, hi ha una disminució de la magnetització de la fase martensita fins arribar a  $A_s$ . A partir d'aquí, apareix un canvi brusc augmentant la magnetització entre  $A_s$  i  $A_f$  associat a la transformació estructural. El valor màxim de la magnetització de la fase austenita és de 38emu/g a la temperatura de 200K. Per temperatures superiors a la  $T_{CA}$ , la magnetització disminueix bruscament per la fase austenita fins arribar a una fase paramagnètica estable a temperatures superiors a 250K.

Es pot observar a la figura 4.44a que el canvi brusc de la magnetització associada al canvi estructural de la transformació martensítica, ho és més que el corresponent a l'associada a la temperatura de Curie (pèrdua del comportament ferromagnètic).

La figura 4.44b representa la comparativa de la magnetització de les cintes amb composició  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$  pel mateix interval de temperatures que la figura 4.44a però amb camp magnètic extern, FC i FH, i sense camp magnètic, ZFC.

El refredament sense camp magnètic mostra uns valors de magnetització similars als obtinguts pel procés FH. La corba ZFC indica unapèrdua del comportament ferromagnètic de la martensita a partir de temperatures inferiors a uns 125K. Una de les representacions típiques per a determinar les temperatures característiques és la representació de la derivada de la magnetització envers la temperatura. A la figura 4.45 esrepresenta  $dM/dT$  en funció de la temperatura per al procés ZFC. Aquest gràfic mostra tres

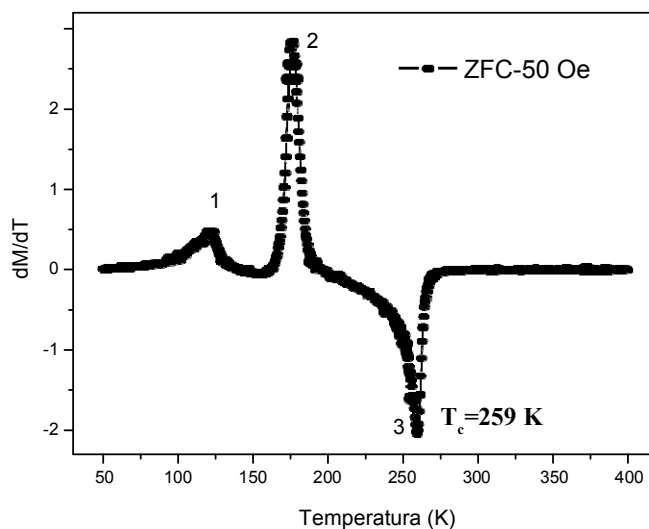
processos ben definits: el primer procés correspon a l'efecte antiferromagnètic a baixa temperatura que té associat la martensita [Vishnoi, 2010], el segon procés és el de la transformació martensítica i el tercer procés correspon a la temperatura de Curie austenítica [Wang, 2009].



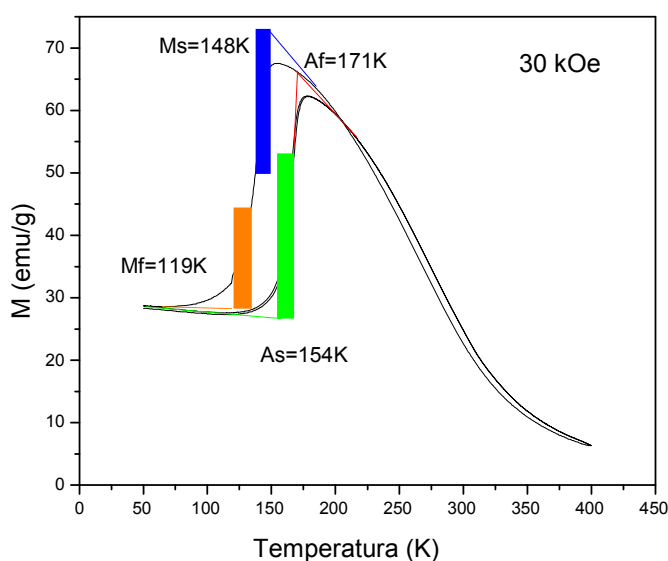
**Figura 4. 44.** a) Magnetització en funció de la temperatura de la mostra Sn10 quan s'aplica un camp magnètic de 50 Oe, b) representació del procés directe, FH, i del invers, FC, en presència del camp magnètic extern i ZFC que és el procés sense camp magnètic.

Per a analitzar la influència del camp magnètic aplicat en la transformació estructural s'han realitzat experiments tot variant el camp magnètic extern aplicat. La figura 4.46 representa la magnetització en funció de la temperatura per la mostra  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$  quan s'aplica un camp magnètic de 30 kOe. Hi ha una lleugera disminució (entre 10 i 23K) en les temperatures de transformació i un lleuger augment de l'interval d'histèresi tèrmica (~ 5K).

Altra mesura termomagnètica típica per determinar les temperatures de transformació sota l'acció d'un camp magnètic és la de les components real i imaginària de la susceptibilitat magnètica en funció de la temperatura, quan l'aliatge analitzat es troba sota l'acció d'un camp magnètic concret. A les figures 4.47 i 4.48 es representa respectivament les components real i imaginària de la susceptibilitat magnètica AC de la mostra Sn10 sota l'acció d'un camp magnètic de 50 Oe.



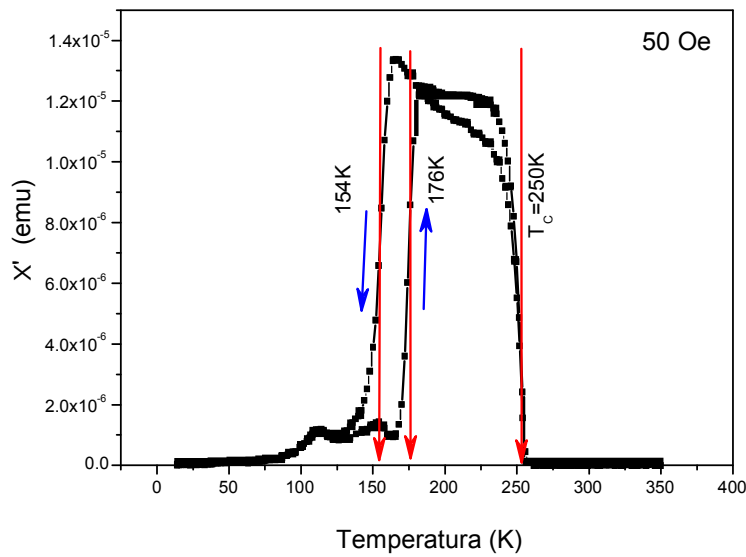
**Figura 4. 45.** Representació de la derivada de la magnetització respecte la temperatura en funció de la temperatura de la mostra Sn10 quan s'aplica un camp magnètic de 50 Oe.



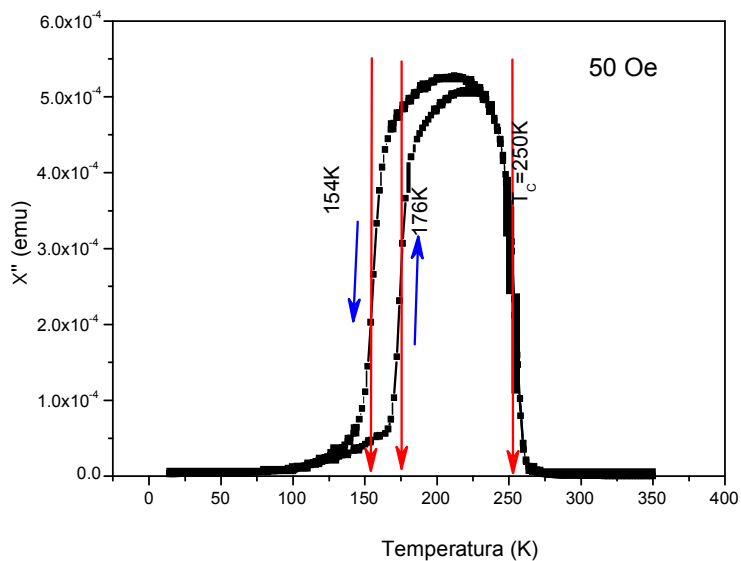
**Figura 4. 46.** Magnetització en funció de la temperatura de la mostra Sn10 quan s'aplica un camp magnètic de 30kOe.

A la taula 4.19 hi ha una comparativa dels valors obtinguts amb els prèviament determinats mitjançant calorimetria (DSC). També es mostra el comportament de les temperatures característiques de la transformació així com la histèresi en funció de la intensitat de camp magnètic aplicat i del tipus de mesura feta.





**Figura 4. 47.** Component real de la susceptibilitat magnètica AC en funció de la temperatura de la mostra Sn10 quan s'aplica un camp magnètic de 50 Oe.



**Figura 4. 48.** Component imaginària de la susceptibilitat magnètica AC en funció de la temperatura de la mostra Sn10 quan s'aplica un camp magnètic de 50 Oe.

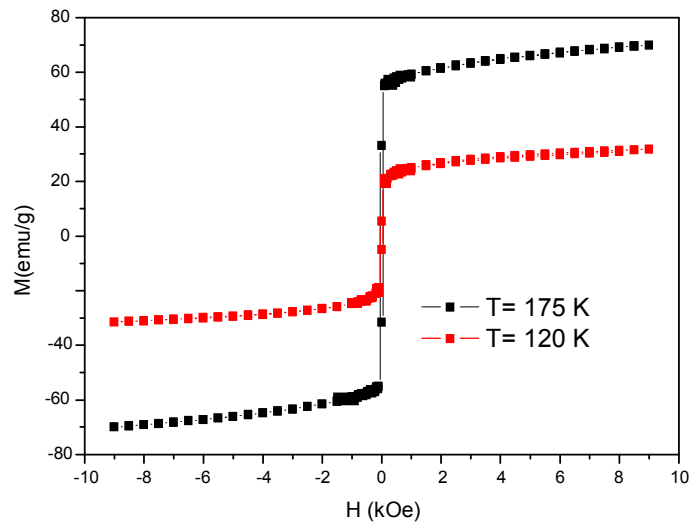
Tal com s'observa en la taula, quan més gran és el camp magnètic menors són les temperatures de transformació martensítica. També s'observa que quan més gran sigui el camp magnètic aplicat més gran és la magnetització. En canvi la temperatura de Curie austenítica no varia significativament. Les diferències a les temperatures determinades a partir de

mesures de susceptibilitat mostren una histèresi idèntica poden provenir de la selecció de les tangents per calcular-les, ja que la histèresi és equivalent.

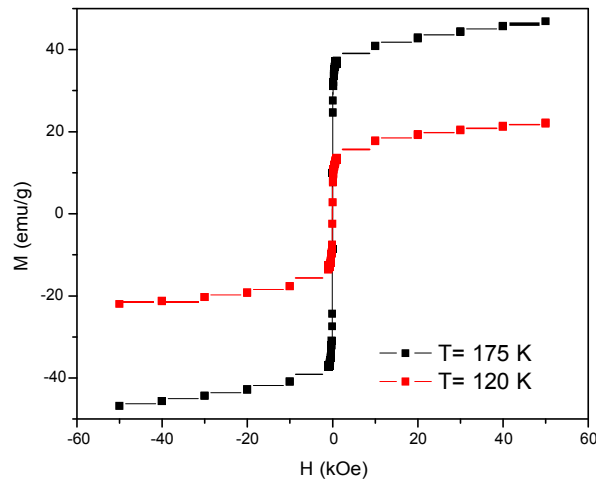
	As(K)	Af(K)	Ms (K)	Mf(K)	$\Delta T(K)$
<b>DSC</b>	166	180	160	147	20
<b>50Oe</b>	163	182	160	141	25
<b>30kOe</b>	154	171	148	119	27
<b>X'</b>	165	183	165	142	22
<b>X''</b>	162	179	156	133	22

**Taula 4.19.** Temperatures inicial i final de les martensites i austenites mesurades mitjançant VSM aplicant diferents intensitats de camp magnètic.

A més, s'han realitzat mesures del cycle d'histèresi a dues temperatures diferents (120 i 175K). Per les mesures calorimètriques i termomagnètiques, a 120K la mostra és martensítica i a 170K austenítica, D'aquesta manera es pot estimar la magnetització de saturació d'ambdues fases.



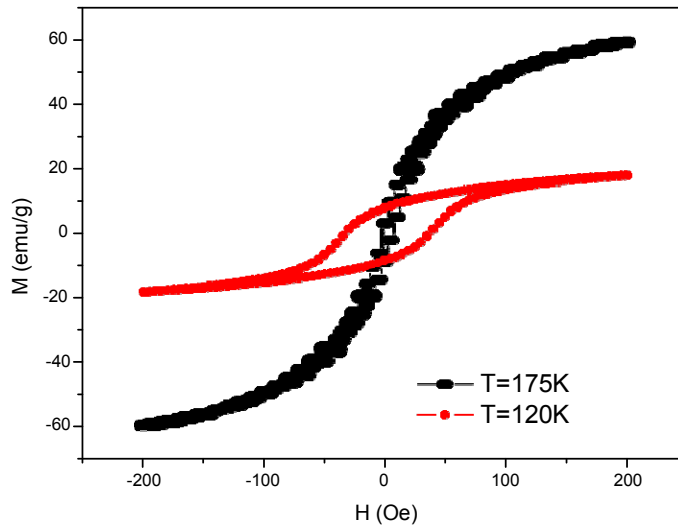
**Figura 4. 49.** Magnetització en funció del camp magnètic aplicat de la mostra Sn10a les temperatures de 120 i de 170 K.



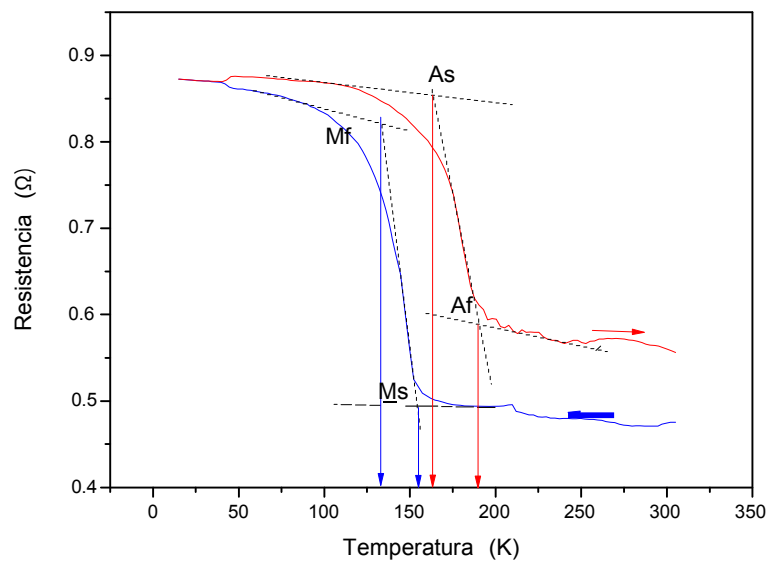
**Figura 4. 50.** Magnetització en funció del camp magnètic aplicat de la mostra Sn10 tractada tèrmicament a les temperatures de 120 i de 170 K.

A les figures 4.49 i 4.50 es representa la magnetització en funció del camp magnètic induït quan s'apliquen camps magnètics externs a la mostra Sn10 en forma de cinta abans i després del tractament tèrmic. Es constata que la resposta termomagnètica és millor a la mostra sense tractament tèrmic. En ambdós gràfics es veu que la magnetització es satura, però amb valors superiors on la temperatura és elevada (zona austenítica).

Per determinar la coercitivitat és adient la realització d'experiments centrats a la zona de baix camp magnètic aplicat. La corba que representa el comportament magnètic induït sota l'acció d'un camp magnètic extern de 200 Oe es representa a la figura 4.51 (mostra Sn10 sense tractament tèrmic). S'observa que la histèresi disminueix quan s'augmenta la temperatura a la qual s'efectua l'experiment. Això està d'acord amb experiments realitzats per altres autors [Nazmunnahar, 2010]. La coercitivitat és de 48 Oe a 120 K i de 5,2 Oe a 175 K.



**Figura 4.51.** Magnetització en funció del camp magnètic aplicat (fins a 200 Oe) de la mostra Sn10a les temperatures de 120 i de 170 K.



**Figura 4.52.** Resistència elèctrica en funció de la temperatura de la mostra Sn10.

La figura 4.52 representa la resistència elèctrica en funció de la temperatura. Es distingeix els canvis associats a les temperatures de la transformació martensítica. Les temperatures de transformació estructural tenen un interval de temperatures més gran quan es mesura la resistència

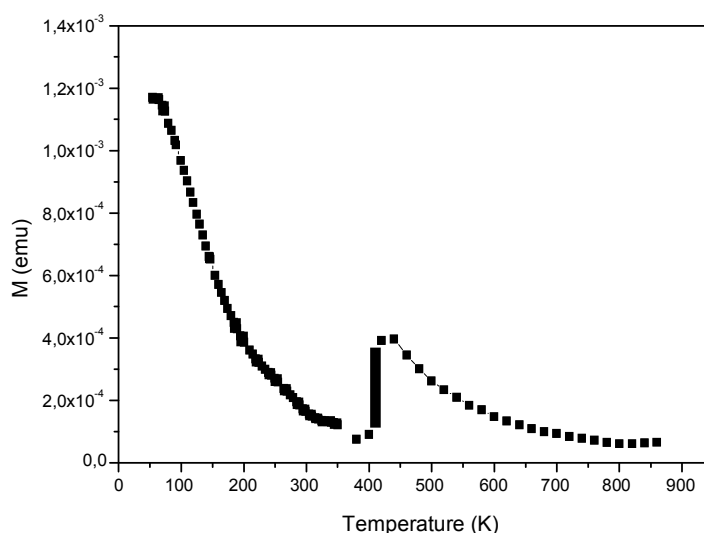
elèctrica (taula 4.20) que en les mesures calorimètriques. Això és conseqüència de què la dinàmica del procés de mesura és més lent en la determinació de la resistència elèctrica de la cinta. No s'observa la temperatura de Curie austenítica que vindria donada per un canvi de pendent al voltant de 250K.

A la figura 4.52 s'observa, també, que la fase martensítica presenta una major resistència elèctrica que la corresponent austenítica. El valor màxim de la resistència elèctrica de la martensita per la mostra Sn10 és de  $0,88\Omega$  per una temperatura al voltant dels 100K.

Tècnica	As(K)	Af(K)	Ms (K)	Mf(K)	$\Delta T(K)$
DSC	166	180	167	150	15
Resistència	163	190	154	133	12

**Taula 4. 20.** Temperatures característiques de la transformació austenita-martensita obtingudes les corbes calorimètriques (DSC) i en la mesura de la resistència elèctrica en funció de la temperatura.

A la figura 4.53 es representa la corba FH de la magnetització de la mostra  $Mn_{50}Ni_{42,5}Sn_{7,5}$  en funció de la temperatura en presència d'un camp magnètic extern de 1T.



**Figura 4.53.** Magnetització en funció de la temperatura per la mostra Sn7,5 quan s'aplica un camp magnètic 1T.

Al voltant de 400K s'observa un canvi bruscat de pendent corresponent al canvi estructural martensita - austenita. Les mostres Sn7,5 i Sn5 tenen les transformacions a temperatura elevada (per sobre 400 i 550 K respectivament). Aquest fet les limita en les seves aplicacions com a actuadors, sensors i, sobre tot, en sistemes de refrigeració magnètica.



## *Capítol 5*

### *Resultats i anàlisi de dades dels aliatges $Mn_{50}Ni_{50-x}In_x$*





## **Capítol 5:**

### ***Resultats i anàlisi de dades dels aliatges $Mn_{50}Ni_{50-x}In_x$ .***

L'estructura d'aquest capítol és similar a la del capítol anterior. També s'analitza la influència de la composició i de la morfologia de l'aliatge sobre la transformació estructural i sobre les seves propietats. La diferència rau en que s'analitzen tres aliatges del sistema Mn-Ni-In (on es varia la concentració de Ni i In). És a dir, l'estany és substituït per l'indi.

#### ***5.1. Aliatges en forma de cinta obtinguts mitjançant solidificació ràpida (melt spinning).***

##### ***5.1.1. Obtenció de les cintes i nomenclatura.***

Les cintes de composició  $Mn_{50}Ni_{50-x}In_x$  s'obtenen a l'igual que les de composició  $Mn_{50}Ni_{50-x}Sn_x$ , del capítol anterior, mitjançant la tècnica de solidificació ràpida de la roda freda (melt spinning). Les cintes provenen d'una peça massissa de composició definida obtinguda per la tècnica de fusió en arc (arc melting). Les condicions de treball han estat les mateixes que les dels aliatges amb estany (vegeu capítol 3).

Les cintes analitzades, en el present capítol, corresponen als aliatges  $Mn_{50}Ni_{50-x}In_x$ , on  $x = 5; 7,5$  i  $10$ .



Aquests aliatges presenten tres característiques específiques:

- a) Les composicions escollides no es corresponen amb l'estequiometria dels aliatges tipus Heusler ( $X_2YZ$ ). La principal diferència es deu a que el contingut d'estany és inferior al 25% estequiomètric, sent compensat per un excés de níquel.
- b) El manganès és l'element majoritari. A la majoria d'articles dels aliatges dels sistemes Ni-Mn-(Ga, In, Sn) l'element majoritari és el níquel.
- c) Les composicions són equivalents a les del sistema Ni-Mn-Sn amb la substitució de l'estany per l'indi.

En les condicions de producció utilitzades, les cintes tenen unes dimensions entre 1 i 2 mm d'amplada, entre 10 i 20  $\mu\text{m}$  de gruix i entre 1 i 10 cm de llargada.

### ***5.2. Anàlisi composicional de les cintes (EDX).***

La composició química de les cintes  $Mn_{50}Ni_{50-x}In_x$  es determina emprant la tècnica d'anàlisi de raigs X per separació (o dispersió) d'energies, EDX (vegeu capítol 3). S'utilitza un mínim de tres troços de cintes per composició i sis adquisicions de dades per a cada cinta, dues per la superfície lliure, dues per la superfície en contacte amb la roda i dues de la zona fracturada per a garantir una composició representativa per a cada aliatge.

L'anàlisi composicional permetrà afinar el valor del paràmetre  $e/a$  en funció de la composició real i no de la nominal inicial. A la taula 5.1 es mostra els electrons dels orbitals més externs emprats per la determinació de la relació  $e/a$ . Aquesta es calcula a partir de la suma del nombre d'electrons dels orbitals 3d i 4s pels àtoms de Ni i Mn, i els orbitals 5s i 5p per l'indi; emprant l'equació 4.1 del capítol anterior.

La taula 5.2 recull la mitjana dels percentatges atòmics per a cada composició, així com, el nombre d'electrons de les capes externes per àtom ( $e/a$ ) que es determina a partir d'aquests valors. S'observa que el paràmetre  $e/a$  disminueix en augmentar el contingut d'indi, fet esperat en ser el de l'indi el nombre d'electrons més petit emprat en el seu càlcul.

Element	Configuració electrònica	Nombre d'electrons de valència
Ni	$3d^84s^2$	10
In	$5s^25p^1$	3
Mn	$3d^54s^2$	7

Taula 5. 1. Electrons externs emprats pel càlcul de la relació e/a.

Aliatge	Mn	Ni	In	e/a
In <sub>5</sub>	$0,525 \pm 0,009$	$0,417 \pm 0,008$	$0,058 \pm 0,003$	8,074
In <sub>7,5</sub>	$0,509 \pm 0,004$	$0,411 \pm 0,004$	$0,080 \pm 0,002$	7,996
In <sub>10</sub>	$0,497 \pm 0,003$	$0,395 \pm 0,007$	$0,108 \pm 0,004$	7,862

Taula 5. 2. Contingut, expressat en tant per u, dels diferents elements a cada mostra i el paràmetre e/a calculat a partir de les composicions determinades mitjançant EDX.

Les composicions atòmiques mostrades a la taula corresponen als valors obtinguts ajustats només als precursors (Mn, Ni, In). S'han obviat les mesures amb contaminació (silici, carboni) per ser presents només en alguns casos i ser minoritàries i superficials. Als aliatges en forma de cinta no es detecta problemes d'oxidació.

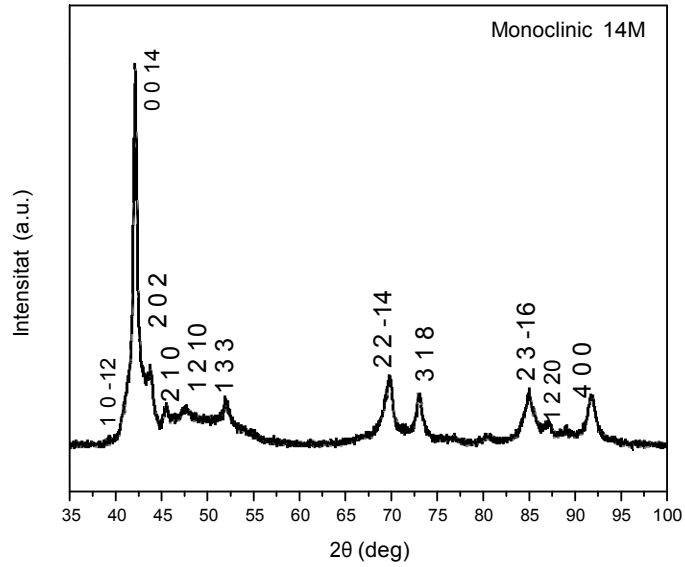
Les composicions de les mostres ajustades als precursors són:  $Mn_{49,7}Ni_{39,5}In_{10,8}$ ,  $Mn_{50,9}Ni_{41,1}In_8$  i  $Mn_{52,5}Ni_{41,7}In_{5,8}$ . No obstant, per simplicitat, al llarg d'aquest capítol es continuen anomenant i formulant amb la seva composició nominal.

### 5.3. Caracterització estructural de les cintes (XRD).

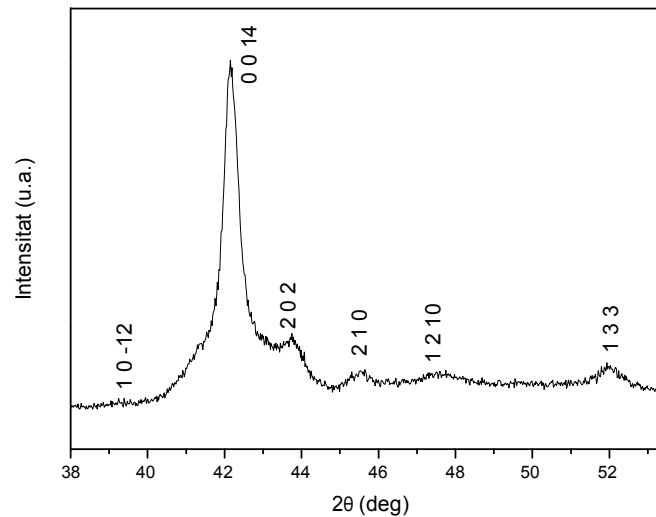
El paràmetres estructurals es determinen a partir de l'ajust dels difractograms obtinguts mitjançant difracció de raigs X. A temperatura ambient per a tots els aliatges i, a baixa temperatura, per a la composició  $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$  degut a què presenta una estructura austenítica a temperatura ambient. Per les adquisicions obtingudes a temperatura ambient s'utilitza l'equip de difracció de pols i per a l'adquisició a baixa temperatura un equip de difracció de monocristall.

La figura 5.1 mostra el difractograma, a temperatura ambient, de la cinta  $Mn_{50}Ni_{45}In_5$  per un interval  $35^{\circ} \leq 2\theta \leq 100^{\circ}$ . Els pics de reflexió corresponen a una

estructura monoclínic modulada 14M. Els paràmetres de cel·la calculats per aquesta estructura són:  $a=4,283 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ,  $b= 5,65 \pm 0,01 \text{ \AA}$  i  $c=30,253 \pm 0,001 \text{ \AA}$  amb un angle  $\beta= 93,66 \pm 0,01^\circ$ .



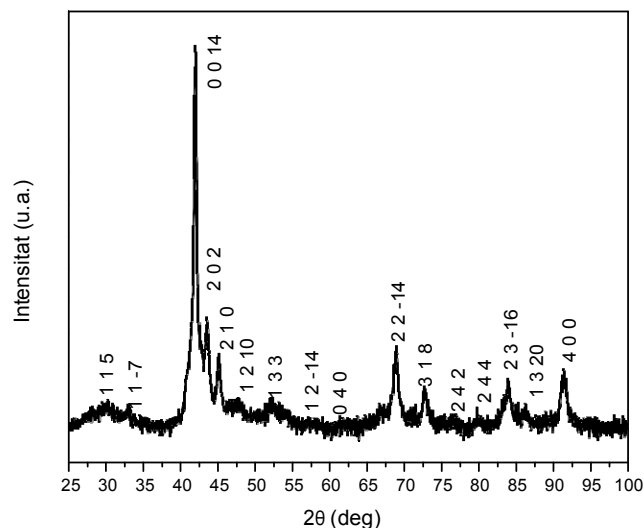
**Figura 5. 1.** Difractograma de raigs X de la mostra  $Mn_{50}Ni_{45}In_5$ . L'estructura martensítica és la modulada monoclínic 14M.



**Figura 5. 2.** Detall figura 5.1 entre els angles  $38^\circ$  i  $53^\circ$

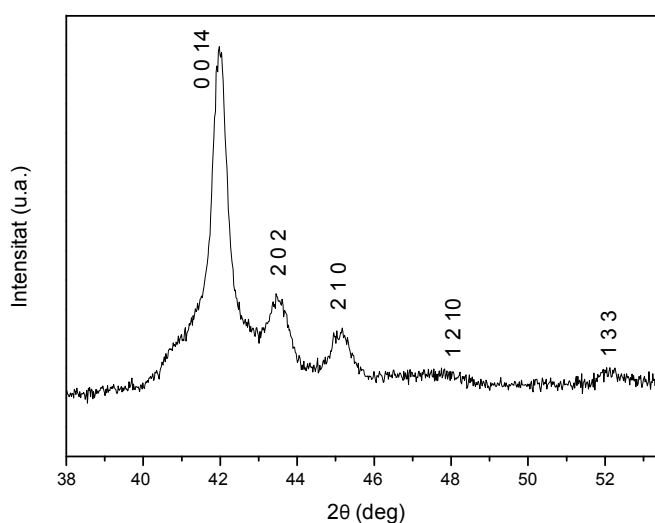
L'estructura martensítica 14M (també anomenada 7M o 7R) ideal es caracteritza per un difractograma amb la presència de sis pics al voltant dels pics de reflexió principals. El paràmetre de distorsió respecte el de la estructura bàsica austenítica original tipus  $L2_1$  es descriu, en forma general, per una estructura ortoròmbica però per aquells aliatges rics en Mn i/o Ni la seva estructura és, en forma general, monoclínic 14M amb una simetria a l'espai  $I2/m$ . L'estructura modulada 14M es representada per una superestructura de set cel·les adjacents al llarg d'un eix cristal·logràfic. Estudis previs suggereixen que en els aliatges rics en Mn, els pics al voltant del pic principal tenen desplaçades les seves posicions respecte un perfecte període de modulació **Error! No s'ha trobat l'origen de la referència.** Aquests desplaçaments es poden donar de forma no isòtropa i, aquest fet, conjuntament amb la seva baixa intensitat fa que no es detectin a la majoria de treballs en que s'obté l'estructura 14M amb tècniques de difracció de raigs X convencionals. Per altra banda, en el present treball els aliatges són rics en Mn i no en Ni i això facilita que s'obtingui a temperatura ambient una estructura cristal·logràfica complexa com la martensítica monoclínic modulada.

La cinta amb composició  $Mn_{50}Ni_{42,5}In_{7,5}$  té una estructura martensítica a temperatura ambient formada, també, per una fase monoclínic modulada 14M.



**Figura 5.1.** Diffractograma de raigs X de la mostra  $Mn_{50}Ni_{42,5}In_{7,5}$ . La fase martensítica és la monoclínic modulada 14M.

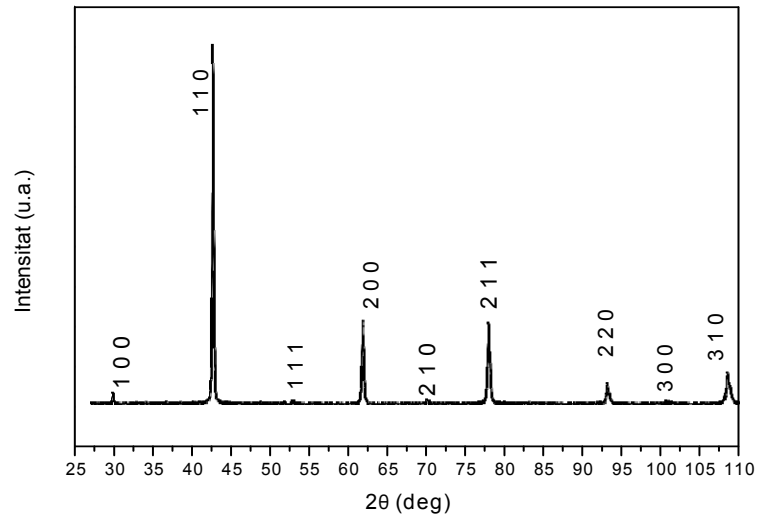
Les posicions angulars dels pics de reflexió es troben lleugerament desplaçades cap a angles inferiors respecte a la monoclínic 14M de la mostra In5. Hi ha lleugers canvis a les relacions en les intensitats de pic entre els aliatges In5 i In7,5. Per exemple, es constata que els pics amb índexs de Miller 2 1 0 i 1 2 0 2 són més intensos (respecte el principal 0 0 14) en l'aliatge amb In7,5. Els paràmetres de cel·la de l'estructura monoclínic 14M de la mostra In7,5 són:  $a=4,286 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ,  $b=5,78 \pm 0,09 \text{ \AA}$  i  $c= 30,116 \pm 0,001 \text{ \AA}$  amb un angle  $\beta= 93,59 \pm 0,03^\circ$ .



**Figura 5.4.** Detall figura 5.3 entre els angles  $38^\circ$  i  $53'5^\circ$

La figura 5.5 mostra el difractograma de la cinta  $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$  a temperatura ambient. Els pics de reflexió corresponen a una estructura B2 amb un lleuger desplaçament angular cap a angles superiors respecte al que correspondria a l'estructura estequiomètrica. Aquest desplaçament es pot justificar per la substitució parcial del manganès per l'indi que té el radi atòmic més gran. L'estructura B2 i la no existència de l'estructura  $L2_1$  es confirma per la no observació de pics de reflexió de superestructura com els 3 1 1 i 5 3 1 [Sánchez, 2010].

La fase B2 obtinguda correspon a una estructura cúbica centrada en las cares amb paràmetre de cel·la  $a=3,007 \pm 0,001 \text{ \AA}$ .



**Figura 5.5.** Difractograma de raigs X de la mostra  $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$ . L'estructura és cubica centrada a les cares tipus B2.

La taula 5.3 recull la relació entre els paràmetres estructurals i la composició en indi dels diferents aliatges a temperatura ambient.

Aliatge	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Estructura
$In_5$	$4,283 \pm 0,001$	$5,65 \pm 0,01$	$30,253 \pm 0,001$	14M
$In_{7,5}$	$4,286 \pm 0,001$	$5,78 \pm 0,09$	$30,116 \pm 0,001$	14M
$In_{10}$	$3,007 \pm 0,001$	--	--	B2

**Taula 5.3.** Paràmetres de cel·la i estructura cristal·lina dels aliatges  $Mn_{50}Ni_{(50-x)}In_x$ .

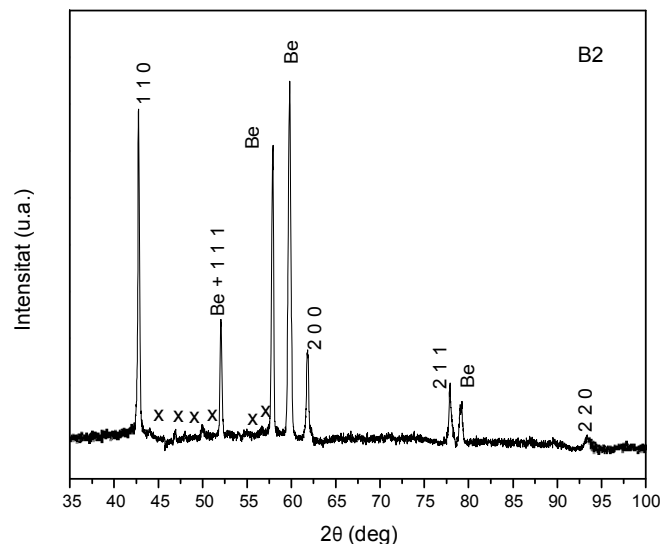
Tal com s'observa a la taula, per a l'estructures 14M els paràmetres a i b de cel·la augmenten amb el contingut d'indi, en canvi el paràmetre c disminueix. Aquests resultats concorden amb els trobats per altres autors per a composicions riques en Ni del sistema Ni-Mn-In [Liu, 2010] [Krenke, 2006]. Si es compara els paràmetres de la estructura austenítica amb els martensítics 14M, el valor del paràmetre de cel·la de l'austenita s'apropa als paràmetres  $b/2$  de les martensites. També es comprova que el paràmetre a de la martensita és proper al valor de la diagonal de la base de l'estructura cúbica i, els paràmetres c de les martensites és el corresponent paràmetre a multiplicar per la modulació, 7, corresponent a la estructura 14M.

L'aliatge  $In_{10}$  és l'únic en que l'estructura cristal·lina a temperatura ambient és austenítica. Per tant, si té la transformació martensítica, aquesta



tindrà lloc a una temperatura inferior a 298K. Aquest fet justifica l'anàlisi estructural a baixa temperatura. Per tal d'intentar detectar si presenta la transformació austenita martensita a baixa temperatura s'ha realitzat un difractograma de la cinta  $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$  a la temperatura de 123K emprant un difractòmetre de monocristall.

El difractograma obtingut es representa a la figura 5.6. En la figura s'observa els pics de reflexió del porta mostres (Be). La intensitat d'aquests pics en comparació amb els de la mostra dificulta la caracterització estructural de l'aliatge. No obstant s'observa una estructura formada per una mescla de dues fases. La principal és una fase austenítica del tipus B2 amb el pic de màxima intensitat 1 1 0 desplaçat cap a angles superiors respecte a l'estructura B2 estequiomètrica. El paràmetre de cel·la de la fase B2 és  $a = 2,995 \pm 0,005 \text{ \AA}$ . La disminució del paràmetre de cel·la a baixa temperatura es deu a l'efecte de la dilatació tèrmica amb la temperatura. Hi ha uns febles pics que poden correspondre a una fase martensítica incipient. Per altra banda, no es detecta la transformació estructural en estat sòlid entre les dues fases cúbiques ( $L2_1$  i B2) . Quan ambdues són presents en un aliatge Heusler, la fase  $L2_1$  és la que és estable a baixa temperatura [Kobayashi 2006].

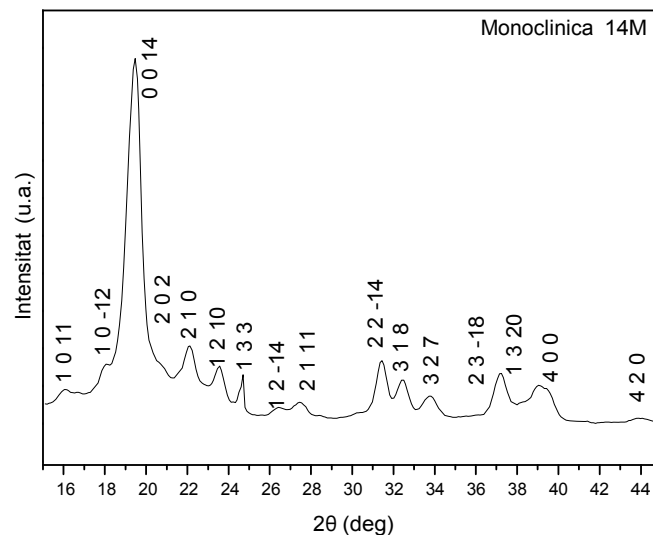


**Figura 5.6.** Difractograma de raigs X de la mostra  $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$  a la temperatura 123K. La fase majoritària a la mostra és la B2.

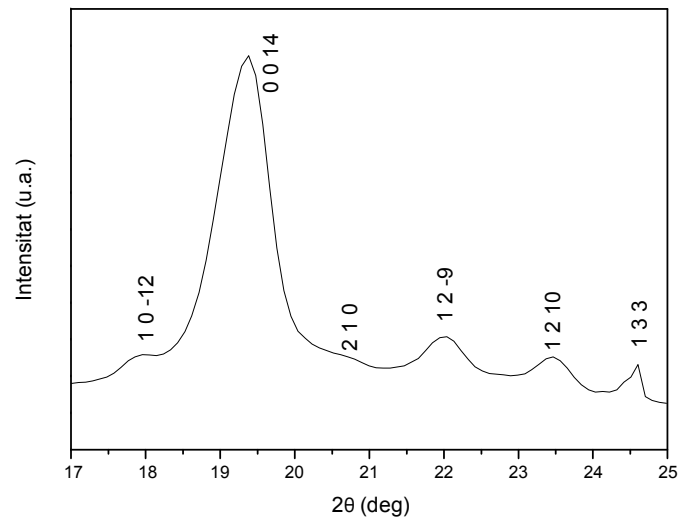
### 5.3.1. Caracterització estructural de les cintes tractades tèrmicament.

De forma anàloga a la realitzada en les mostres amb estany, les cintes del sistema  $Mn_{50}Ni_{50-x}In_x$  són tractades tèrmicament en un procés isotèrmic a 673K durant 30 minuts, seguit d'un procés de refredament dinàmic amb una velocitat de 10K/min. Tot el procés es porta sota atmosfera inert d'argó amb un cabal de 40mL/s. L'equip emprat és un termogravímetre TGA/SDTA 851 de la casa comercial Mettler Toledo (capítol 3). Un cop finalitzat el tractament tèrmic s'analitza l'estructura a temperatura ambient emprant un difractòmetre de monocristall.

La figura 5.7 mostra el difractograma de la cinta amb un contingut d'indi del 5%. Els pics de reflexió corresponen a una estructura monoclínic modulada 14M. Els paràmetres de la fase monoclínic corresponents són:  $a=4,251\pm 0,001\text{\AA}$ ,  $b=5,413\pm 0,04\text{\AA}$  i  $c=29,985\pm 0,001\text{\AA}$  amb un angle  $\beta=93,65\pm 0,02^\circ$ . Aquesta estructura és coincident amb la de la cinta de mateixa composició sense ser tractada tèrmicament, però amb uns paràmetres de cel·la lleugerament inferiors. El tractament tèrmic afavoreix la homogenització del material i la disminució de defectes cristal·logràfics en afavorir la difusió. La figura 5.8 mostra la zona central del difractograma anterior.

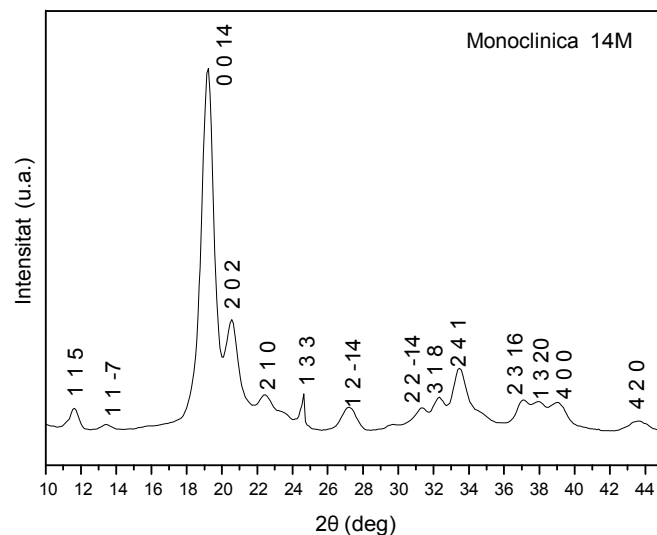


**Figura 5.7.** Difractograma de raigs X de la mostra tractada tèrmicament  $Mn_{50}Ni_{45}In_5$ . L'estructura martensítica correspon a una monoclínic modulada 14M.

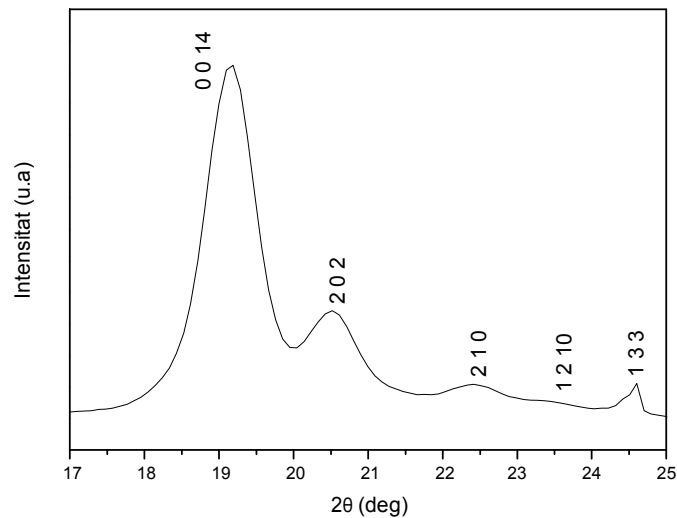


**Figura 5.8.** Detall figura 5.7 entre els angles  $17^{\circ}$  i  $25^{\circ}$ .

La figura 5.9 representa el difractograma de la cinta  $Mn_{50}Ni_{42,5}In_{7,5}$  tractada tèrmicament. Les posicions angulars dels pics i es corresponents índex de Miller coincideixen amb els d'una estructura martensítica del tipus 14M. Els paràmetres de cel·la obtinguts són:  $a=4,260 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ;  $b=5,63 \pm 0,01 \text{ \AA}$  i  $c=29,918 \pm 0,001 \text{ \AA}$  amb un angle  $\beta= 93,57 \pm 0,01^{\circ}$ . L'estructura és, també, coincident amb la trobada per la mateixa composició sense tractar tèrmicament.



**Figura 5.9.** Difractograma de raigs X de la mostra tractada tèrmicament  $Mn_{50}Ni_{42,5}In_{7,5}$ . La fase martensítica correspon a una estructura monoclinica 14M.

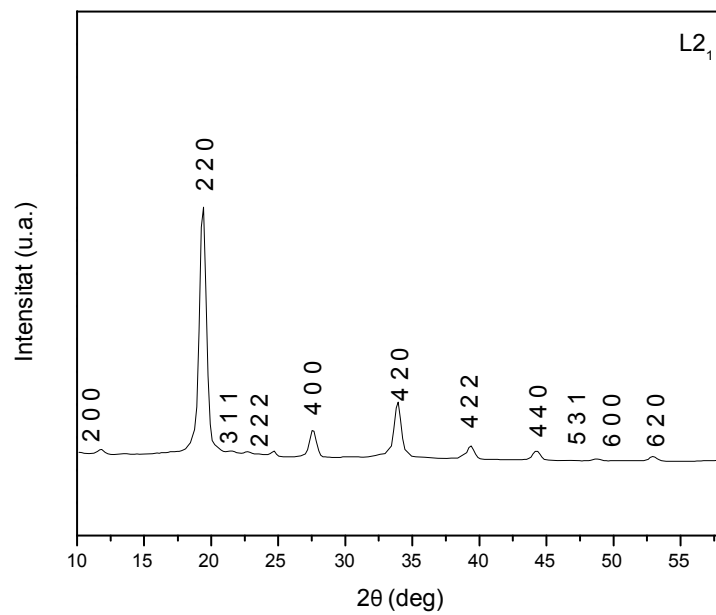


**Figura 5.10.** Detall figura 5.9 entre els angles  $17^\circ$  i  $25^\circ$

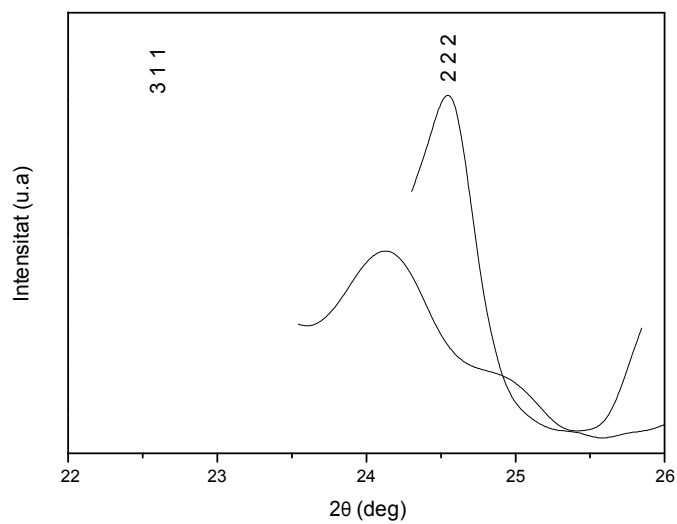
Comparant els dos aliatges amb estructura martensítica a temperatura ambient es detecta que hi ha diferències entre les raons de les intensitats dels pics de difracció. Per exemple, el pic 2 0 2 esdevé més intens en augmentar el contingut en indi (tal com succeeix també a l'aliatge sense tractar tèrmicament).

El difractograma representat a la figura 5.11 pertany a la cinta  $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$  després del tractament tèrmic. El difractograma d'aquesta composició té els pics 3 1 1 i 5 3 1 que indiquen l'existència de la superestructura i, per tant, de la fase  $L2_1$ . El difractograma representat correspon a un interval  $10^\circ < 2\theta < 47^\circ$  i el paràmetre de cel·la obtingut és  $5,96 \pm 0,05 \text{ \AA}$ . En conseqüència el tractament tèrmic ha comportat que l'estructura B2 obtinguda inicialment s'ha transformat a la  $L2_1$  més ordenada (majoritàriament els àtoms d'indi han ocupat les posicions Z de l'estructura i els de níquel es troben en posicions Y i en posicions Z pel contingut en níquel superior a l'estequiomètric).

La figura 5.12 mostra la zona es troba el pic 3 1 1 de l'estructura  $L2_1$ .



**Figura 5.11.** Difractograma de raigs X de la mostra tractada tèrmicament  $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$ . L'estructura és austenita  $L2_1$ .



**Figura 5.12.** Detall figura 5.11 entre els angles  $22^\circ$  i  $26^\circ$

### 5.3.1.1. Comparació estructural de les cintes abans i després del tractament tèrmic.

Si es compara els difractogrames de les cintes  $Mn_{50}Ni_{50-x}In_x$  amb i sense tractament tèrmic, es constata que els pics de reflexió de les mostres amb tractament tèrmic, en general, són més intensos, menys amples i, també, són més nombrosos que els corresponents sense el tractament tèrmic. A més, hi ha una disminució dels valors dels paràmetres de cel·la respecte les mostres sense tractar. Aquest fet està relacionat amb la difusió produïda durant el tractament tèrmic que permet: a) homogeneïtzar microestructuralment l'aliatge i b) disminuir la densitat de defectes cristal·logràfics provocats en el procés de solidificació ràpida de producció dels aliatges [Sánchez, 2010].

Paràmetres	Aliatge	sense tractament tèrmic (as quenched)	amb tractament tèrmic (as annealed)
a (Å)	In <sub>5</sub>	4,283±0,001	4,251±0,001
	In <sub>7,5</sub>	4,286±0,001	4,260±0,001
	In <sub>10</sub>	3,007±0,001	5,96±0,05
b (Å)	In <sub>5</sub>	5,65±0,01	5,413±0,004
	In <sub>7,5</sub>	5,78±0,09	5,63±0,01
	In <sub>10</sub>	-	-
c (Å)	In <sub>5</sub>	30,253±0,001	29,985±0,001
	In <sub>7,5</sub>	30,116±0,001	29,917±0,001
	In <sub>10</sub>	-	-
Estructura	In <sub>5</sub>	14M	14M
	In <sub>7,5</sub>	14M	14M
	In <sub>10</sub>	B2	L2 <sub>1</sub>
Volum (Å <sup>3</sup> )	In <sub>5</sub>	104,85±0,02	98,57±0,02
	In <sub>7,5</sub>	106,58±0,09	102,50±0,08
	In <sub>10</sub>	108,75±0,03	105,90±0,05

**Taula 5. 4.** Comparació dels paràmetres de cel·la, estructures i volums equivalents de les mostres sense tractar i tractades tèrmicament.

A la taula 5.4 es detalla la comparativa dels paràmetres estructurals per les diferents composicions (amb i sense tractament tèrmic). S'observa que les estructures, per a cada una de les composicions, coincideixen amb les estructures de la mateixa composició sense el tractament tèrmic. No obstant, per a totes les mostres, els paràmetres de cel·la són més petits per les mostres tractades tèrmicament (menys defectes afavoreixen uns paràmetres inferiors en

promig). Per a calcular els volums de tal manera que puguin ser comparables, a totes les mostres s'ha considerat el volum associat al nombre d'àtoms equivalent al de l'estructura martensítica tetragonal sense tenir en compte la modulació. Això comporta multiplicar per quatre el volum de la cel·la de l'estructura B2 i dividir per 2 el que correspondria a una estructura  $L2_1$  (vegeu estructures al capítol 2) i en el cas de la modulada 14M dividint per 7. Es constata que: a) en augmentar/disminuir el contingut en indi/níquel augmenta el volum i b) amb el tractament tèrmic disminueix el volum equivalent calculat. El primer efecte és afavorit per la presència de més àtoms d'indi substituint els de níquel (de radi atòmic inferior). El segon efecte està relacionat amb la disminució dels paràmetres de cel·la en les mostres tractades tèrmicament.

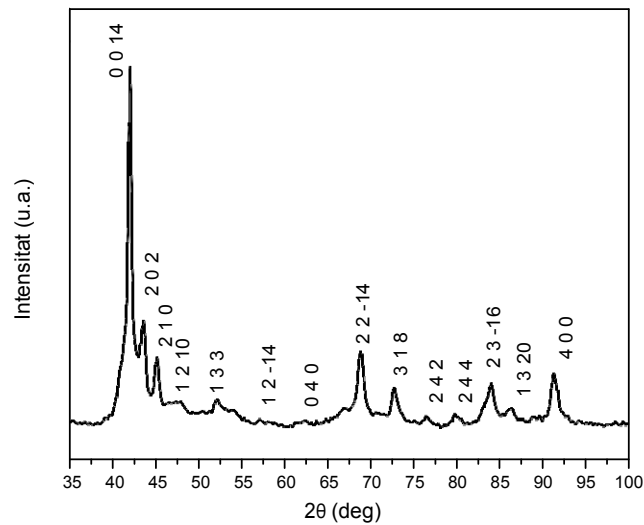
### 5.3.2. Caracterització estructural del massís (XRD).

Els paràmetres estructurals del massís precursor de les cintes (obtingut per fusió en arc) es determinen a temperatura ambient. Per les adquisicions s'utilitza l'equip de difracció de pols model Smart APEX de la marca Bruker AXS emprant la tècnica convencional de raigs-X, amb una radiació Cu K $\alpha$  (1,54178 Å) i un pas de 0,02.

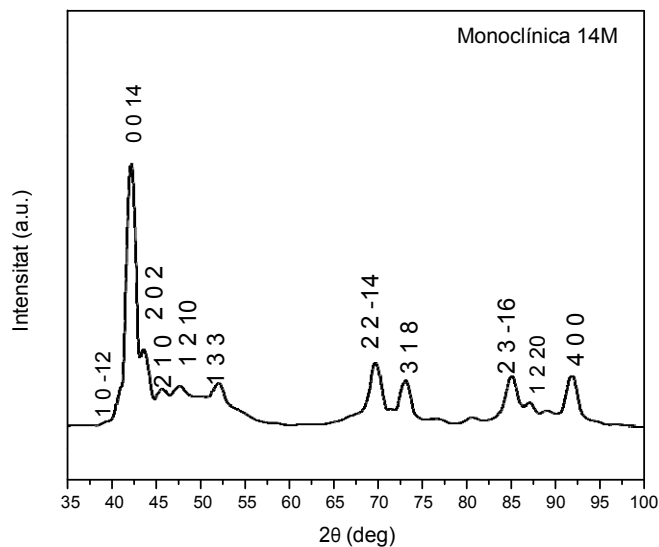
La figura 5.13 mostra el difractograma a temperatura ambient del massís amb composició  $Mn_{50}Ni_{45}In_5$ . En aquest, s'identifica una fase modulada 14M. La fase martensítica 14M representada no té l'estructura típica de les martensites estequiomètriques Ni-Mn-Ga.

Per a la composició  $Mn_{50}Ni_{45}In_5$  els paràmetres són  $a=4,297\pm 0,001\text{Å}$ ;  $b=5,61\pm 0,02\text{Å}$  i  $c=30,441\pm 0,001\text{Å}$  amb  $\beta=93,67\pm 0,01^\circ$ .

El massís amb composició  $Mn_{50}Ni_{42,5}In_{7,5}$  té una estructura martensítica, a temperatura ambient, formada per una de monoclínic modulada 14M típica. Els paràmetres de cel·la de l'estructura modulada són:  $a=4,298\pm 0,001\text{Å}$ ,  $b=5,66\pm 0,08\text{Å}$  i  $c=30,309\pm 0,001\text{Å}$  amb  $\beta=93,67\pm 0,02^\circ$  (vegeu figura 5.14).



**Figura 5.13.** Difractograma de raigs X de la mostra massissa  $Mn_{50}Ni_{45}In_5$ . L'estructura martensítica és monoclínic modulada 14M.

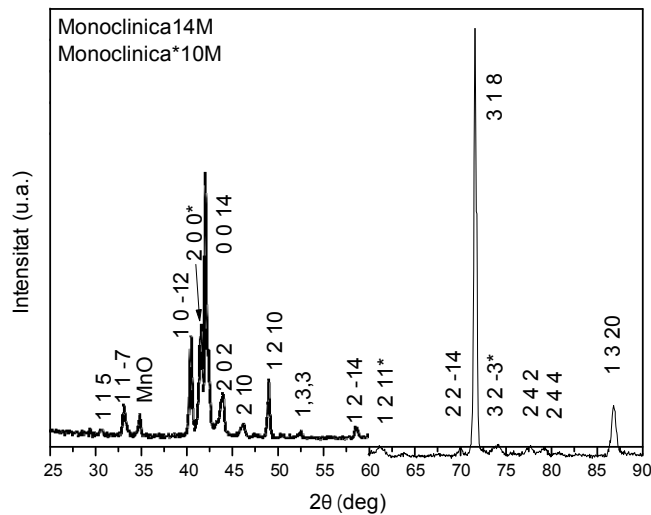


**Figura 5.14.** Difractograma de raigs X de la mostra massissa  $Mn_{50}Ni_{42.5}In_{7.5}$ . L'estructura martensítica és monoclínic modulada 14M.

Cal remarcar que l'estructura martensítica obtinguda és la mateixa que s'ha obtingut en forma de cinta. Els pics són més amples, indicant-ne probablement una no completa homogeneïtat del material. A més, les raons en les intensitat dels pics difereixen lleugerament, essent en tot cas el pic principal

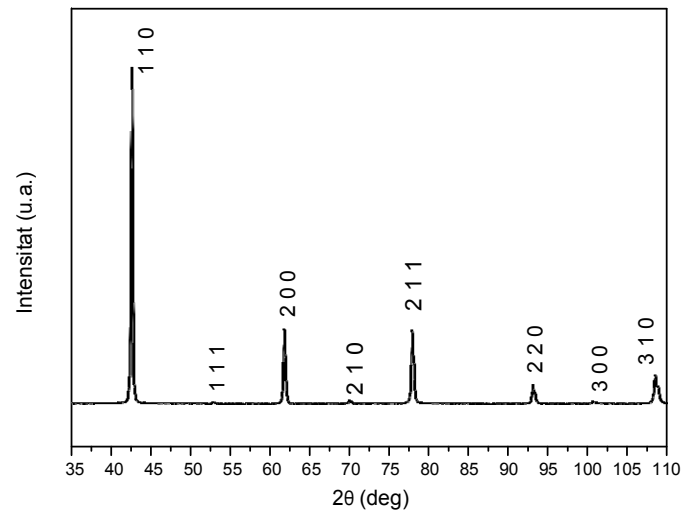


el 0 0 14. A les mostres massisses s'han detectat problemes d'oxidació i d'homogeneïtat. Si no es completa un bon processat, és probable que s'obtingui més d'una fase i que quedin zones riques en manganès que són de fàcil oxidació. En aquests casos, el que cal és repetir el procés d'obtenció del massís fins a tenir un material homogeni amb una fase ben definida. A tall d'exemple, la figura 5.15 mostra un difractograma obtingut per a l'aliatge amb In7,5 en forma massissa quan no s'ha realitzat un bon processat. Es detecta la presència de varies fases i el comportament clarament anisòtrop (el pic principal és el 3 1 8).



**Figura 5. 15.** Difractograma de raigs X de la mostra  $Mn_{50}Ni_{42,5}In_{7,5}$ . S'observa que aquesta mostra té una estructura principal martensítica modulada 14M i dues fases minoritàries.

La figura 5.16 mostra el difractograma del massís  $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$  a temperatura ambient. Es pot apreciar que la fase present és la B2, la mateixa que a la mostra de la mateixa composició en forma de cinta. El valor del paràmetre de cel·la obtingut és  $a=3,002 \pm 0,003\text{Å}$ .



**Figura 5.16.** Difractograma de raigs X de la mostra massissa  $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$ . L'estructura és l'austenita B2.

La taula 5.5 recull els efectes del contingut d'indi sobre els paràmetres estructurals dels aliatges a temperatura ambient. Si es comparen els paràmetres de les martensites, la substitució del níquel per l'indi origina una lleugera compressió a la direcció de la modulació mentre el paràmetre b augmenta lleugerament.

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Estructura
$In_5$	$4,297 \pm 0,001$	$5,61 \pm 0,02$	$30,441 \pm 0,001$	14M
$In_{7,5}$	$4,298 \pm 0,001$	$5,66 \pm 0,08$	$30,309 \pm 0,001$	14M
$In_{10}$	$3,002 \pm 0,003$	$3,002 \pm 0,003$	$3,002 \pm 0,003$	B2

**Taula 5. 5.** Paràmetres de cel·la i l'estructura cristal·lina de les mostres massisses.

La tendència en aquests resultats està en concordança amb els obtinguts per altres autors que han analitzat composicions similars riques en níquel [Krenke, 2005].

### 5.3.2.1. Comparativa dels paràmetres estructurals de massís i cintes.

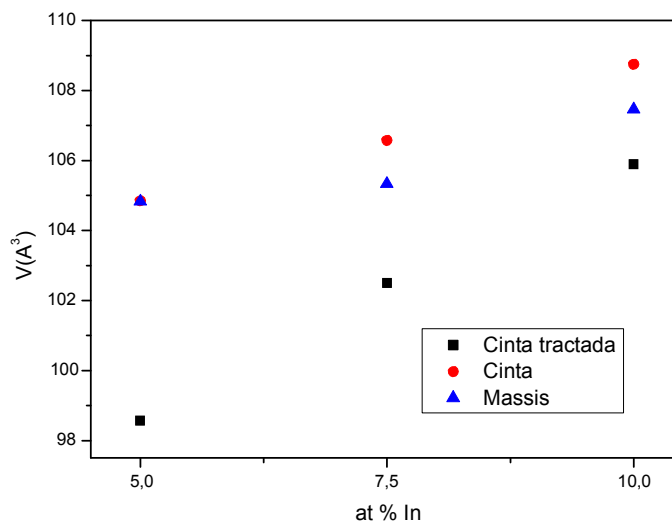
Si es realitza la comparació dels difractogrames de les cintes de composició  $Mn_{50}Ni_{50-x}In_x$  amb els massissos de la mateixa composició, s'observa una correspondència entre l'estructura i la composició semblant per ambdós tipus d'aliatges. Per exemple, l'estructura 14M apareix tant en el massís com en la cinta per a les composicions  $Mn_{50}Ni_{42,5}In_{7,5}$  i  $Mn_{50}Ni_{45}In_5$  i l'estructura austenítica B2 per a la composició  $Mn_{50}Ni_{45}In_{10}$ .

A la taula 5.6 es resumeix els valors dels paràmetres de cel·la per a cada una de les composicions i per a cada de les estructures obtingudes a temperatura ambient. Per al càlcul d'un volum comparatiu s'ha utilitzat el mateix criteri que en les altres taules (càlcul del volum equivalent al que correspondria a la martensita tetragonal). En aquest cas el volum de la modulada 14M s'ha dividit per 7 i el de la B2 s'ha multiplicat per 4.

Paràmetres	Mostres	Cintes	Massís
a (Å)	In <sub>5</sub>	4,283±0,001	4,297 ± 0,001
	In <sub>7,5</sub>	4,286±0,001	4,298 ± 0,001
	In <sub>10</sub>	3,007±0,001	2,995 ± 0,003
b (Å)	In <sub>5</sub>	5,65±0,01	5,61 ± 0,02
	In <sub>7,5</sub>	5,78±0,09	5,66 ± 0,08
	In <sub>10</sub>	-	-
c (Å)	In <sub>5</sub>	30,253±0,001	30,441 ± 0,001
	In <sub>7,5</sub>	30,116±0,001	30,309 ± 0,001
	In <sub>10</sub>	-	-
Estructura	In <sub>5</sub>	14M	14M
	In <sub>7,5</sub>	14M	14M
	In <sub>10</sub>	B2	B2
Volum (Å <sup>3</sup> )	In <sub>5</sub>	104,85±0,02	104,83±0,02
	In <sub>7,5</sub>	106,58±0,09	105,33±0,09
	In <sub>10</sub>	108,75±0,03	107,46±0,08

**Taula 5. 6.** Comparació dels paràmetres de cel·la, estructures i volums equivalents de les cintes i massissos per a cada un dels aliatges.

A la figura 5.17 es mostra la variació del volum equivalent en funció del contingut en indi per a les diferents mostres. Si comparem els valors obtinguts, s'observa un lleuger augment del volum de les cintes sense tractar tèrmicament respecte al massís. Aquest fet es pot justificar per la major difusió i homogeneïtzació de la cinta envers el massís durant el procés d'obtenció. En els tres tipus de mostres (massís, cinta, cinta tractada tèrmicament) s'evidencia l'augment en el volum equivalent en augmentar/disminuir el contingut en indi/níquel, fet afavorit pel menor radi atòmic del níquel. Els valors més petits són els de les cintes tractades.



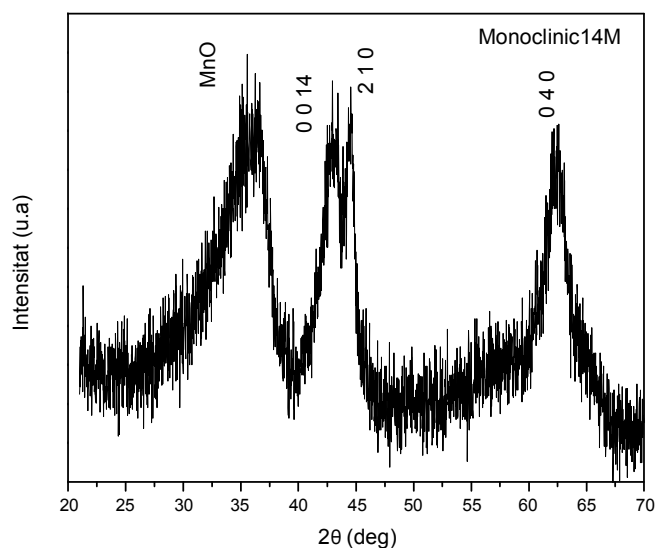
**Figura 5.17.** Volums equivalents en funció de la composició en indi de les mostres massissa, cinta i cinta tractada tèrmicament.

### 5.3.3. Caracterització estructural de les cintes molturades.

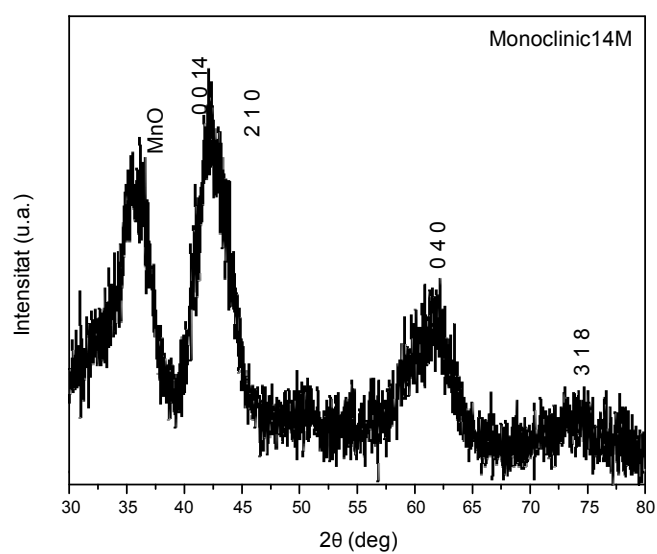
Les condicions de molturació han estat les mateixes que les dels aliatges de la família Mn-Ni-Sn. Les cintes  $Mn_{50}Ni_{50-x}In_x$  són molturades durant 4 hores. Tot el procés es porta sota atmosfera inert d'argó. Per a la mòlta mecànica s'utilitza el molí planetari Pulverisette 7 de la casa Fritsch amb les mateixes condicions de treball que pels aliatges amb estany: 400 revolucions per minut, temps total de mòlta dividit en cicles de 10 minuts de mòlta i 5 minuts de pausa, una relació aproximada en massa de 7 a 1 i mòlta en atmosfera d'argó.

La caracterització estructural es realitza a temperatura ambient. Per les adquisicions s'utilitza l'equip de difracció de pols model Smart APEX de la marca Bruker AXS emprant la tècnica convencional de raigs-X, usant una radiació  $Cu K\alpha$  ( $1,54178\text{\AA}$ ) i un pas de 0,02 en un interval angular  $20^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ .

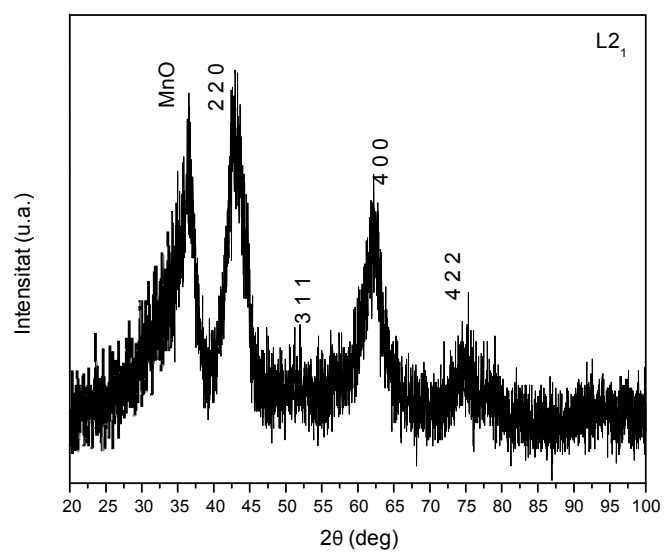
Les figures 5.18, 5.19 i 5.20 mostren els difractograms de les cintes molturades amb  $x=5, 7,5$  i  $10\%$  en In respectivament, a temperatura ambient, per un interval  $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$ . El difractograma presenta un soroll de fons relatiu important que dificulta l'anàlisi de dades, així com pocs pics per a la seva caracterització. La molturació produeix: a) l'augment de les microdeformacions, b) la desordenació de les estructures presents i c) l'augment de la raó superfície/volum. Malgrat els pocs pics presents, per les posicions angulars dels pics de reflexió es pot deduir que aquestes estructures són per a les dues primeres ( $In_5$  i  $In_{7,5}$ ) estructures monoclíiques de modulació 14M i per a l'última ( $In_{10}$ ) una estructura cúbica centrada a les cares. S'aprecia també la presència d'almenys un pic corresponent al procés d'oxidació. L'òxid trobat seria un òxid ric en manganès. Aquesta oxidació pot tenir el seu origen en l'obtenció o bé pel procés d'emmagatzematge. En ser la mòlta mecànica realitzada en atmosfera inert, probablement l'oxidació es veu afavorida per l'augment a la raó superfície volum.



**Figura 5. 18.** Diffractograma de raigs X de la mostra en pols  $Mn_{50}Ni_{45}In_5$ . L'estructura martensítica és monoclíica 14M amb la presència d'un òxid.



**Figura 5. 19.** Difractograma de raigs X de la mostra en pols  $Mn_{50}Ni_{42.5}In_{7.5}$ . L'estructura martensítica és monocílica 14M amb la presència d'un òxid.



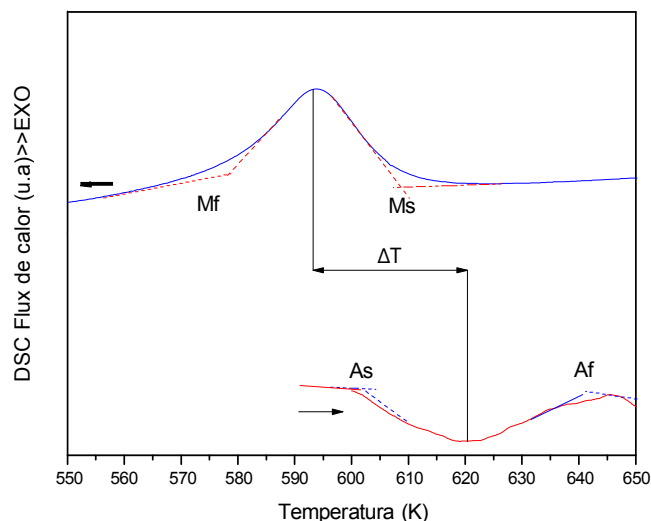
**Figura 5. 20.** Difractograma de raigs X de la mostra en pols  $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$ . L'estructura és austenítica L2<sub>1</sub> amb la presència d'un òxid.

## 5.4. Caracterització tèrmica

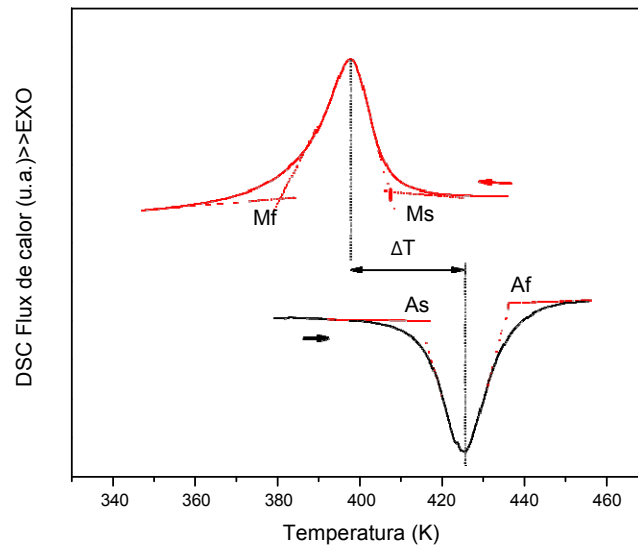
### 5.4.1. Temperatures de transició.

Per a l'estudi calorimètric i la determinació de les temperatures característiques de la transformació reversible austenita-martensita de les tres mostres es té en compte quina és la fase detectada a temperatura ambient. En el cas de  $Mn_{50}Ni_{45}In_5$  i  $Mn_{50}Ni_{42,5}In_{7,5}$  la fase és martensítica i, per tant, si la transformació és present ho és a temperatures per sobre l'ambient. En el cas de l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$  la fase és austenítica i la transformació, si és present, ho és a temperatures per sota l'ambient. Per a mesures per sobre temperatura ambient s'utilitza el calorímetre diferencial de rastreig (DSC), model DSC 822 de la casa comercial Mettler Toledo i per a les mesures a baixa temperatura el calorímetre diferencial de rastreig model DSC Q 2000 de la casa comercial TA Instruments. Les mostres són sotmeses a processos cíclics d'escalfament i refredament.

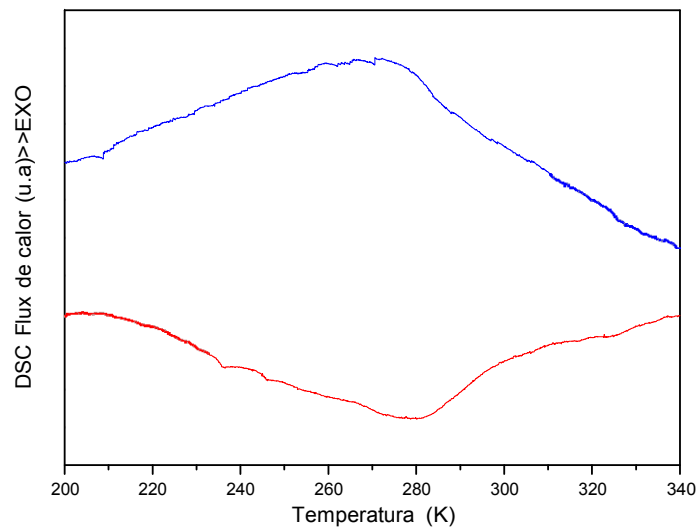
Les figures 5.21, 5.22 i 5.23 recullen les corbes calorimètriques corresponents als aliatges de les cintes amb  $x=5$ , 7,5 i 10% en In respectivament.



**Figura 5. 21.** Corbes calorimètriques de l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{45}In_5$ .



**Figura 5. 22.** Corbes calorimètriques de l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{42,5}In_{7,5}$ .



**Figura 5. 23.** Corbes calorimètriques de l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$ .

A les corbes calorimètriques dels aliatges amb In5 i In7,5 es constata la presència d'un procés cíclic amb la presència d'histèresi tèrmica. El mètode aplicat per l'obtenció de les temperatures característiques de les transformacions és el mateix que el que s'empra pels aliatges  $Mn_{50}Ni_{50-x}Sn_x$ .



En canvi, a la mostra In10 es present a temperatures lleugerament inferiors a l'ambient una transformació reversible sense histèresi aparent. És la de transformació magnètica de ferromagnetisme a paramagnetisme. Aquest procés també podria correspondre a una feble transformació estructural de la fase B2 a la fase també austenítica  $L2_1$  en disminuir la temperatura, però aquest fet no s'ha detectat en el difractograma de raigs X a baixa temperatura. La temperatura de Curie detectada és de 277 K, lleugerament per sota l'ambient.

La taula 5.7 recull els resultats de l'anàlisi calorimètrica per les diferents composicions. A la taula, es mostra les temperatures característiques de la transició martensítica inicial i final,  $M_s$  i  $M_f$ , i les de la transició austenítica inicial i final,  $A_s$  i  $A_f$ , així com l'amplada en temperatures de la histèresi,  $\Delta T$ , definida com la diferència entre les temperatures corresponents a les posicions dels pics del procés directe i invers.

Mostra	$M_s(K)$	$M_f(K)$	$A_s(K)$	$A_f(K)$	$\Delta T(K)$
In <sub>5</sub>	607	578	602	641	27
In <sub>7,5</sub>	408	431	364	435	28

**Taula 5. 7.** Temperatures inicial i final dels processos de transformació directe i inversa obtingudes a partir de les corbes calorimètriques en funció del contingut d'indi.

#### 5.4.2. Paràmetres termodinàmics.

A partir de les corbes calorimètriques obtingudes es poden determinar diferents paràmetres termodinàmics com ara els valors de la variació d'entalpia,  $\Delta H$ , i de la variació d'entropia,  $\Delta S$ , al voltant dels canvis estructurals. Aquests es determinen integrant des de la línia de base corregida les dades obtingudes en la corba calorimètrica i emprant les expressions 3.1 i 3.2 introduïdes al capítol 3.

Tal com es pot observar a la taula 5.8, la variació d'entalpia i d'entropia de la transformació austenita - martensita augmenten a mesura que augmenta el percentatge d'indi de l'aliatge i en conseqüència quan disminueix la relació e/a. La influència de la concentració d'electrons dels orbitals més externs amb

l'entropia en les transformacions martensítics, en les estructures tipus Heusler, està àmpliament detallada en la bibliografia [Wu, 2011]. Per altra banda, les variacions d'entalpia i d'entropia són majors en el procés d'escalfament que en el procés invers, probablement per la relaxació de les tensions internes de la mostra que es veuen reduïdes per difusió durant l'escalfament.

	$\Delta H(\text{J/mol})$		$\Delta S(\text{J/molK})$	
	Escalfament (endo)	Refredament (exo)	Escalfament	Refredament
$In_5$	986	946	1,60	1,59
$In_{7,5}$	1336	1270	2,96	2,84

**Taula 5. 8.** Relació entre el contingut de In i les variacions d'entalpia i entropia de la transformació austenita – martensita dels aliatges  $Mn_{50}Ni_{50-x}In_x$  amb  $x = 5$  i  $7,5$ .

La temperatura  $T_0$  és la temperatura d'equilibri termodinàmic entre les fases austenítica i martensítica. Es calcula emprant l'equació 3.3. En concret aquesta temperatura és de 624K per a l'aliatge  $In_5$  i de 471,5K per a l'aliatge  $In_{7,5}$ .

Altre paràmetre termodinàmic és la capacitat calorífica a pressió constant. Per a l'estudi del comportament de la capacitat calorífica en funció de la temperatura per la transformació martensita – austenita s'utilitza el calorímetre diferencial de rastreig model DSC Q 2000 de la casa comercial TA Instruments. Les mostres són sotmeses a processos cíclics d'escalfament i refredament amb una velocitat d'escalfament controlada de 3K/min.

De forma anàloga a la realitzada pels aliatges del sistema Mn-Ni-Sn s'ha procedit a la determinació de la capacitat calorífica utilitzant el mateix mètode amb velocitat d'escalfament - refredament constant. Els valors de  $C_p$  obtinguts son similars als obtinguts a la bibliografia [Podgornykh, 2011].

A la taula 5.9 es recull els valors obtinguts per la capacitat calorífica abans i després de la transició austenita - martensita. La capacitat calorífica corresponent a la fase martensítica es menor, per una determinada composició, que el valor obtingut per la fase austenítica, encara que la  $\Delta C_p$  per ambdues

fases [Cesari, 2005]. També, a la bibliografia, aquesta diferència del valor  $C_p$  entre la fase austenita i martensita és justificada considerant la diferència en l'ordenació magnètica i comportament electrònic d'ambdues fases [Herrero, 2003] [Babita, 2009]. Chernenko en el seu treball [Chernenko, 2008] mostra que l'aportació dels fonons és més gran per la fase austenita per un ampli interval de valors de la relació e/a. Aquest fet està en concordança amb els valors obtinguts de  $C_p$ , que són més grans per la fase austenita que per la corresponent martensita en les composicions analitzades que presenten la transformació estructural austenita-martensita. És a dir, els aliatges  $In_5$  i  $In_{7,5}$ .

	<b>Cp M(J/K g-atom) a T(K) Martensita</b>	<b>Cp A(J/ Kg-atom) a T(K) Austenita</b>
<b><math>In_5</math></b>	11,34 a 570	11,95 a 680
<b><math>In_{7,5}</math></b>	10,87 a 375	11,23 a 461

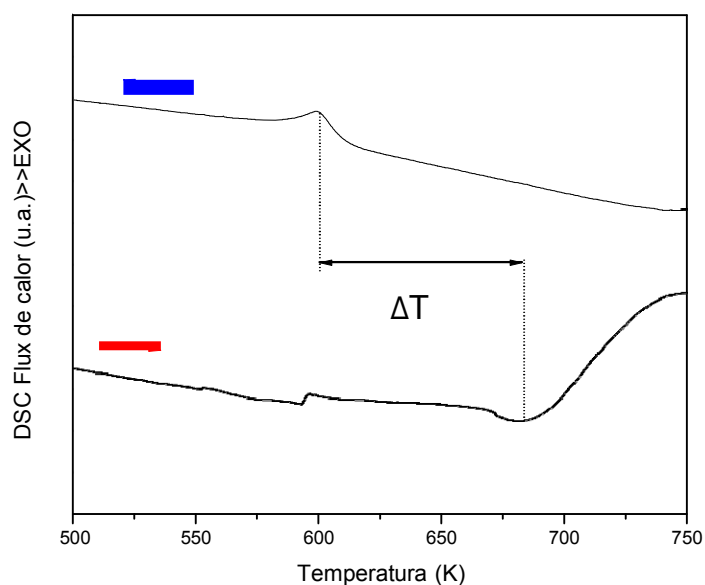
**Taula 5.9.** Relació entre el contingut de In i les  $C_p$  abans i després de la transformació martensítica.

Els valors de la capacitat calorífica són lleugerament superiors a la mostra amb menys indi, fet esperable en comparar-se valors de la mateixa estructura cristal·logràfica i essent la calor específica de l'indi inferior a la del níquel. Per altra banda, a partir dels valors de  $C_p$  obtinguts es determinen els valors de la variació d'entalpia de la transformació martensita amb l'objectiu de comparar aquests valors amb els obtinguts mitjançant el calorímetre model DSC 822 de la casa comercial Mettler Toledo. Els valors obtinguts són inferiors en un percentatge entre un 2 i un 5% tant per la transformació directa com la inversa. Aquestes diferències són similars a les obtingudes per altres autors [Alapati, 2009] i a les mostres amb estany analitzades en el capítol anterior d'aquesta tesi. La variació pot ser deguda als aparells utilitzats, als programari, calibratge i disseny de l'experiment.

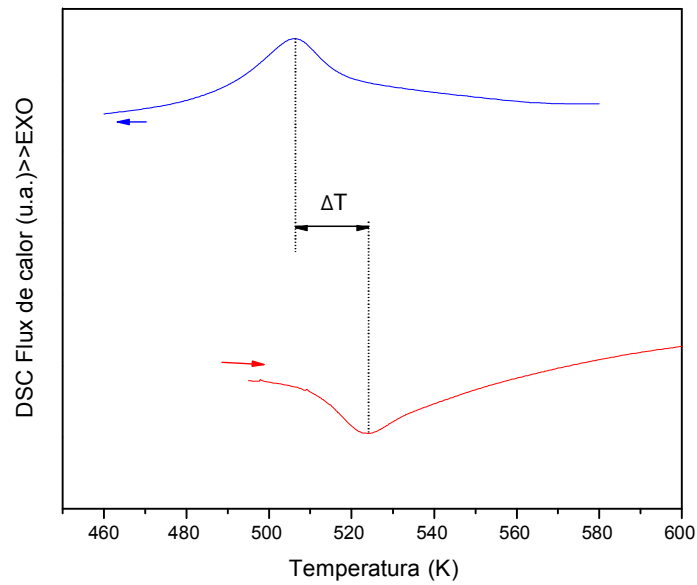
### 5.4.3. Comparativa calorimètrica de les cintes abans i després del tractament tèrmic.

També s'ha procedit a realitzar la caracterització tèrmica de les cintes després de ser sotmeses al tractament tèrmic descrit a l'apartat de caracterització estructural. Les figures 5.24, 5.25 i 5.26 recullen les corbes calorimètriques corresponents als aliatges de les cintes tractades tèrmicament (recuit) amb  $x=5$ , 7,5 i 10% en In respectivament.

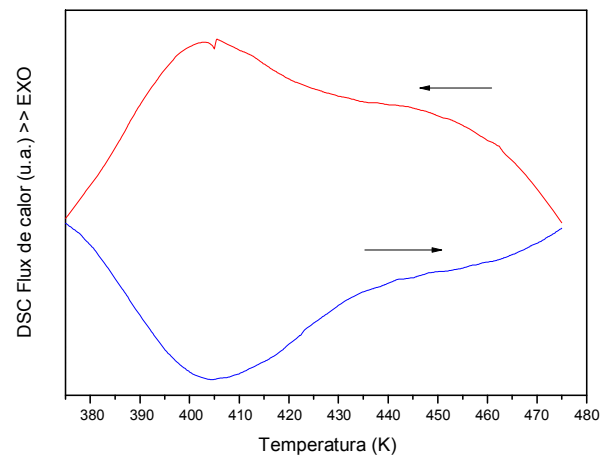
Els dos aliatges que conserven l'estructura martensítica després del tractament tèrmic, In5 i In7,5, presenten la transformació estructural austenita-martensita per sobre de temperatura ambient. Per altra banda, l'aliatge In10 mostra la transformació reversible no histerètica entre el comportament ferromagnètic i el paramagnètic. La principal diferència amb la mostra In10 sense tractar i tractada tèrmicament és que abans/després del tractament tèrmic la fase estable a temperatura ambient és la fase paramagnètica/ferromagnètica i, per tant, la transformació magnètica es detecta a una temperatura inferior/superior a l'ambient. A la cinta recuita la temperatura de transformació es situa entorn els 405K.



**Figura 5. 24.** Corbes calorimètriques de l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{45}In_5$  obtingut en forma de cinta després del tractament tèrmic.



**Figura 5. 25.** Corbes calorimètriques de l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{42,5}In_{7,5}$  obtingut en forma de cinta després del tractament tèrmic.



**Figura 5. 26.** Corbes calorimètriques de l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$  obtingut en forma de cinta després del tractament tèrmic.

A la taula 5.10 s'observa que les temperatures de transformació del procés són superiors en les tractades tèrmicament respecte les de les no tractades per a cada una de les dues composicions (In5 i In7,5). El volum

equivalent (calculat a partir dels difractogrames de raigs X) era inferior en les mostres tractades, fet que comporta una major densitat i una major interacció dels moments magnètics. Probablement aquests millor ordre atòmic i major interacció magnètica afavoreixen una major estabilitat en temperatura de la fase martensítica.

	Sense tractament tèrmic				Amb tractament tèrmic			
	As(K)	Af(K)	Ms(K)	Mf(K)	As(K)	Af(K)	Ms(K)	Mf(K)
In <sub>5</sub>	602	641	607	578	667	728	669	725
In <sub>7,5</sub>	464	485	458	431	510	547	522	488

**Taula 5. 10.** Comparació de les temperatures característiques del procés de transició austenita martensita de les cintes sense i amb tractament tèrmic.

Altres paràmetres a tenir en compte és la histèresi tèrmica. Per als aliatges In<sub>5</sub> i In<sub>7,5</sub> els valors eren de 27 i 28 K. En canvi, després del tractament tèrmic l'interval ha augmentat considerablement per a l'aliatge In<sub>5</sub> (fins a 75K) mentre s'ha vist reduït per a l'aliatge In<sub>7,5</sub> (fins a 16 K). Altre temperatura característica és la d'equilibri termodinàmic,  $T_0$ . El seu valor és de 669 K i de 534,5 K per a les mostres  $Mn_{50}Ni_{45}In_5$  i  $Mn_{50}Ni_{42,5}In_{7,5}$  respectivament.

Els valors calculats de la variació d'entropia i d'entalpia es mostren a la taula 5.11. Aquests són inferiors als obtinguts per les mostres sense tractar. Un procés de recuit pot produir un augment en les variacions entròpiques, però també una disminució.

	Sense tractament tèrmic				Amb tractament tèrmic			
	$\Delta H_h$ J/mol	$\Delta H_c$ J/mol	$\Delta S_h$ J/molK	$\Delta S_c$ J/molK	$\Delta H_h$ J/mol	$\Delta H_c$ J/mol	$\Delta S_h$ J/molK	$\Delta S_c$ J/molK
In <sub>5</sub>	986	946	1,60	1,59	464	450	0,68	0,75
In <sub>7,5</sub>	1336	1270	2,96	2,84	515	536	0,96	1,00

**Taula 5. 11.** Comparació de les entalpies i entropies sense tractament i tractades tèrmicament pels diferents aliatges  $Mn_{50}Ni_{50-x}In_x$  amb  $x=5$  i  $7,5$  at. %.

#### 5.4.4. Caracterització tèrmica dels aliatges en forma de massís.

##### 5.4.4.1. Temperatures de transició.

Per a l'estudi calorimètric i la determinació de les temperatures característiques de la transició estructural (austenita – martensita) o de la magnètica (ferromagnetisme - paramagnetisme) les mostres són sotmeses a processos cíclics d'escalfament i refredament amb una velocitat d'escalfament,  $\beta$ , de 10K/min. Els resultats obtinguts de l'anàlisi estructural indiquen que pels aliatges In5 i In7,5 la transformació estructural hauria de tenir lloc a temperatures superiors a l'ambient mentre que per l'aliatge In10 a temperatura inferior.

A les figures 5.27 i 5.28 es visualitzen, respectivament, els processos de transformació martensítica pels aliatges  $Mn_{50}Ni_{50-x}In_x$  ( $x=5$  i  $7,5$ ) en funció de la temperatura. A la figura 5.29 la transformació magnètica per a l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$ .

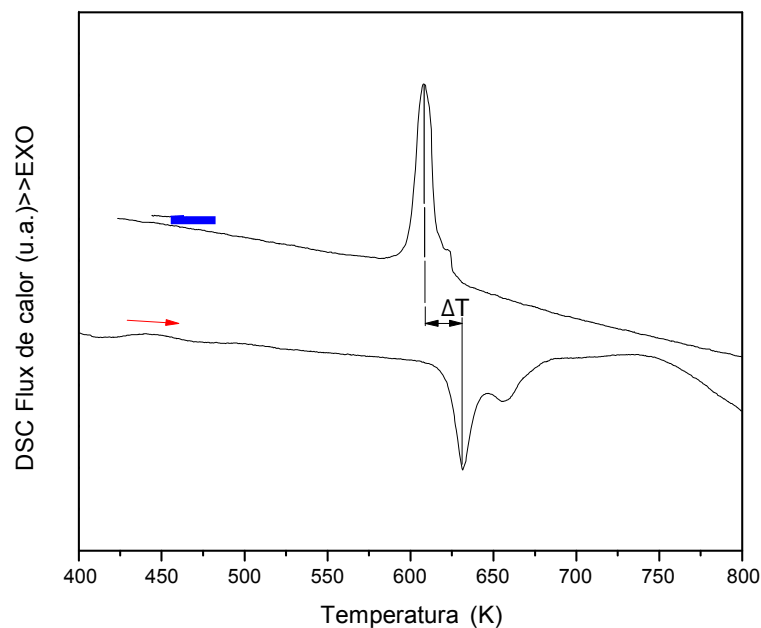


Figura 5.27. Corbes calorimètriques de l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{45}In_5$  obtingut en forma massissa.

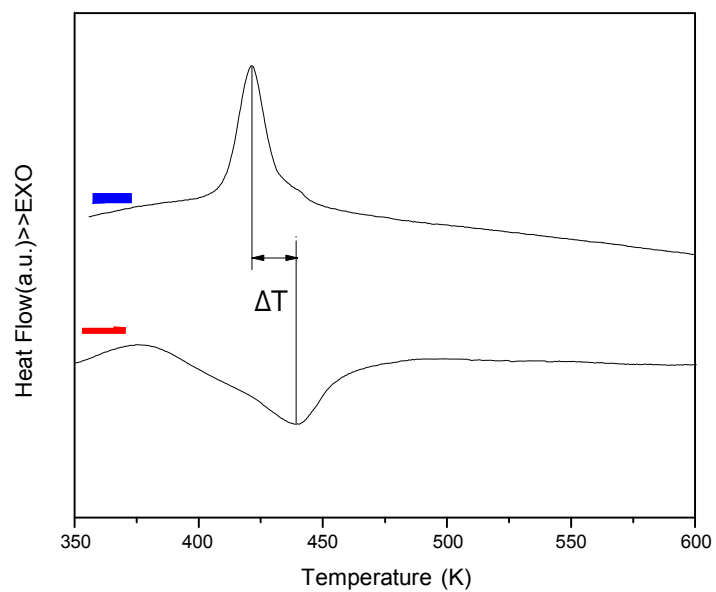


Figura 5.28. Corbes calorimètriques de l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{42.5}In_{7.5}$  obtingut en forma massissa.

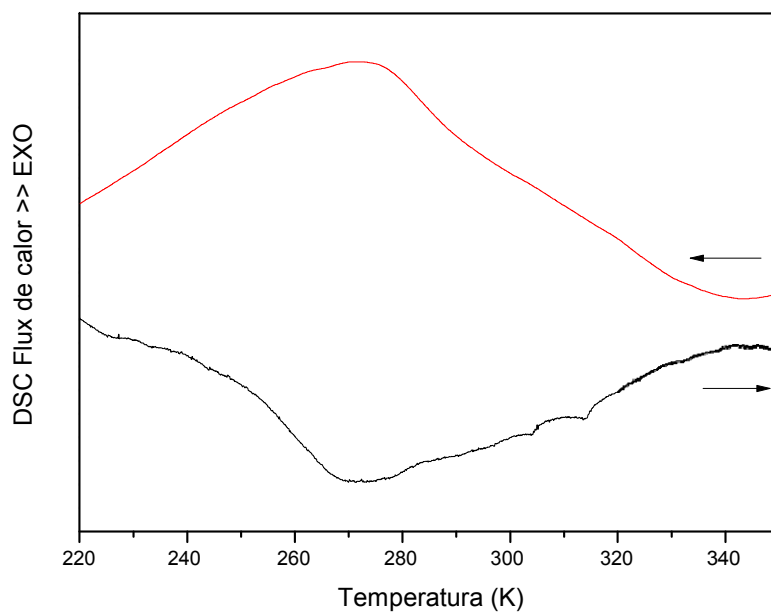


Figura 5.29. Corbes calorimètriques de l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$  obtingut en forma massissa.



La taula 5.12 recull els resultats de l'anàlisi calorimètrica per les composicions que presenten la transformació austenita – martensita.

	Ms(K)	Mf(K)	As(K)	Af(K)	$\Delta T(K)$
In5	675	625	625	700	9
In7,5	435	400	378	480	18

**Taula 5. 12.** Temperatures característiques de la transició martensítica determinades per DSC en funció del contingut d'indi.

Es constata que quan s'augmenta el percentatge d'indi disminueixen les temperatures. Aquests resultats obtinguts són comparables amb els obtinguts per altres autors en aliatges de composicions similars riques en Ni [Krenke, 2005]. La temperatura de Curie detectada a la mostra In10 és d'uns 272 K.

#### 5.4.4.2. Variacions d'entalpia i entropia del procés de transformació martensítica

Tal com s'observa a la taula 5.13, la variació d'entalpia i d'entropia de la transformació austenita - martensita disminueixen a mesura que augmenta el percentatge d'indi de l'aliatge i en conseqüència quan disminueix la raó e/a. La influència de la concentració d'electrons dels darrers orbitals amb l'entropia en les transformacions martensítiques en les estructures tipus Heusler està àmpliament detallada a la bibliografia i es constata que tant pot augmentar com disminuir [Wu, 2011] [Krenke, 2005].

La variació d'entalpia és lleugerament major en el procés d'escalfament que en el procés invers. Això és conseqüència a que l'energia dels enllaços martensítics és més gran que en els enllaços austenítics.

La variació d'entropia augmenta a mesura que s'incrementa la temperatura de la transformació i amb l'augment del paràmetre e/a. Un factor que pot contribuir a la variació de la transformació en la variació de l'entropia amb el contingut d'indi (e/a) està relacionat amb els paràmetres de cel·la. Si els corresponents a l'estructura martensítica no s'allunyen dels equivalents

corresponents a l'austenita, caldria esperar una disminució de la variació d'entropia de la transformació. Un petit valor de  $\Delta S$  implica, també, una major diferència en la histèresi [Liu, 2010]. Un altre factor que influeix en la  $\Delta S$  és el comportament magnètic, això ha estat argumentat en aliatges Ni-Mn-Ga on l'aparent dependència de la variació d'entropia amb e/a, s'explica per la contribució magnètica que es fonamenta en la diferència del camp magnètic abans i després de la temperatura de la transformació  $M_s$ . La variació d'entropia,  $\Delta S$ , és un paràmetre que depèn del grau d'ordenació estructural i magnètica.

In (e/a)	$\Delta H$ (J/mol)		$\Delta S$ (J/molK)	
	Escalfament (endo)	Refredament (exo)	Escalfament	Refredament
In <sub>5</sub> (8,074)	6947	6539	10,12	9,53
In <sub>7,5</sub> (7,996)	4193	3776	9,16	8,26

Taula 5. 13. Relació entre el contingut d'indi i les variacions d'entalpia i entropia de la transformació estructural.

#### 5.4.4.3. Comparativa DSC massís – cintes.

La taula 5.14 recull les dades de les temperatures de transició tant dels aliatges en forma de cinta com per els massís per les diferents composicions. La taula 5.15 recull els valors de les entalpies i entropies.

	Cinta				Massís			
	As(K)	Af(K)	Ms(K)	Mf(K)	As(K)	Af(K)	Ms(K)	Mf(K)
In <sub>5</sub>	602	633	607	578	625	700	675	625
In <sub>7,5</sub>	464	485	458	430	378	480	435	400

Taula 5. 14. Comparació de les temperatures característiques de les cintes i del massís.

	Cinta				Massís			
	$\Delta H_h$ J/mol	$\Delta H_c$ J/mol	$\Delta S_h$ J/molK	$\Delta S_c$ J/molK	$\Delta H_h$ J/mol	$\Delta H_c$ J/mol	$\Delta S_h$ J/molK	$\Delta S_c$ J/molK
In <sub>5</sub>	986	946	1,60	1,59	6947	6539	10,12	9,53
In <sub>7,5</sub>	1336	1270	2,96	2,84	4193	3776	9,16	8,26

Taula 5. 15. Comparació de les entalpies i entropies de les cintes i del massís.

Els valors de la variació d'entalpia i d'entropia dels massís són superiors als corresponents valors obtinguts per les mostres obtingudes per solidificació ràpida. Nogenys més, les cintes són interessants per la seva morfologia que les fa utilitzables en geometries diferents a les del massís. El volum equivalent calculat a partir dels paràmetres de cel·la és lleugerament més petit en els massissos que en les cintes sense tractar tèrmicament, però no respecte els de les cintes tractades. Aquests fets indiquen que, possiblement, el factor de l'ordre i desordre magnètic predomina respecte el grau d'empaquetament atòmic.

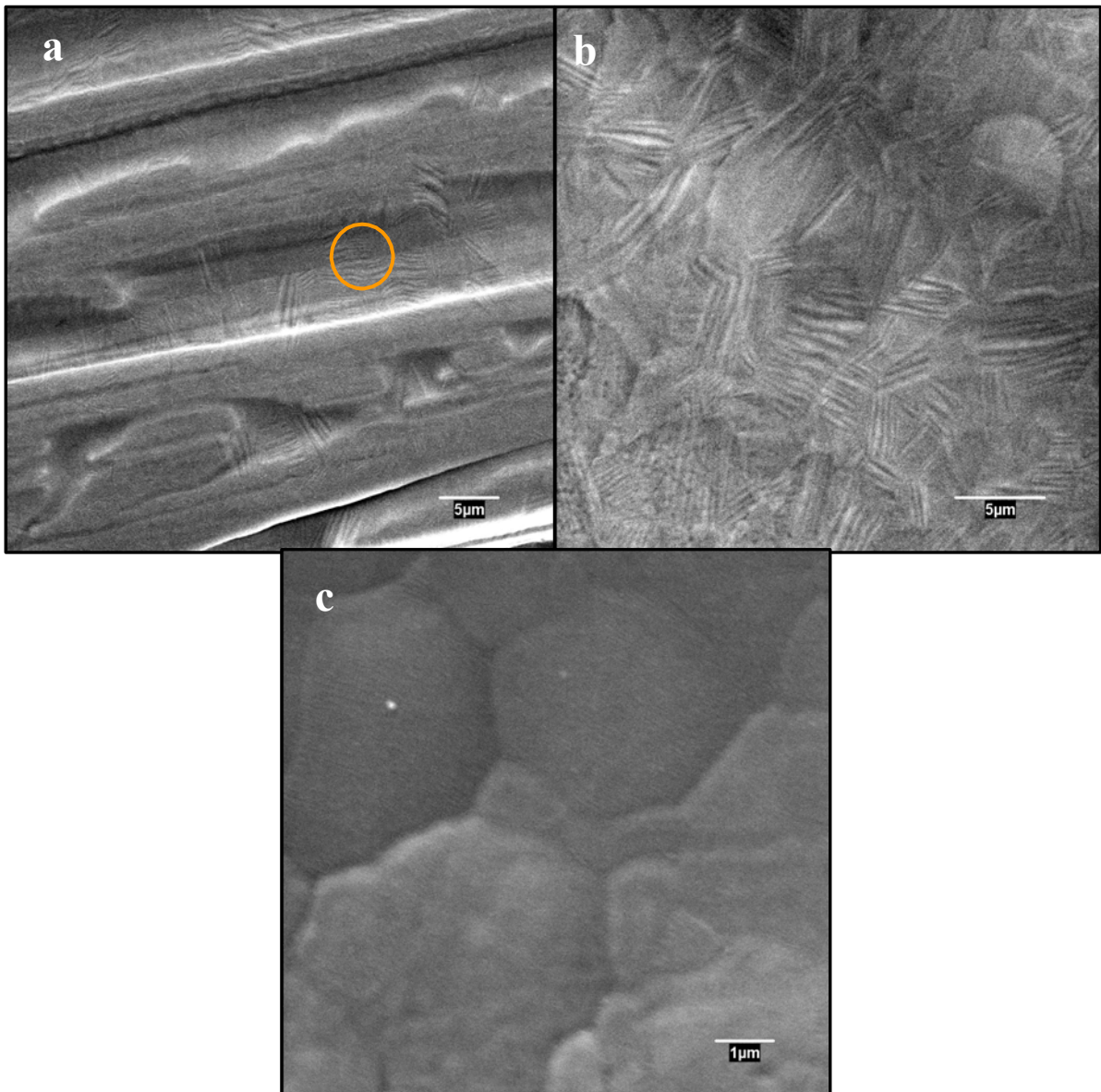
### ***5.5. Caracterització morfològica de les cintes.***

L'anàlisi morfològica per microscòpia electrònica de rastreig es porta a terme amb el SEM (Scanning electron microscopy) Zeiss DSM 960 dels Serveis Tècnics de Recerca de la UdG. Aquest microscopi té una resolució de 25 a 4nm i treballa en un interval d'augment de 4x a 300.000x i pot treballar amb un voltatge d'acceleració dels electrons entre 0,49 i 30 kV. Per a l'observació, les mostres es recobreixen amb or per tal d'optimitzar la seva conductivitat.

Com en el cas dels aliages amb estany es preparen varies mostres per a ser observades, corresponents a les tres zones característiques: superfície de la cinta lliure (cara brillant), superfície en contacte amb la roda (cara mate) i finalment, la corresponent a la fractura transversal de la cinta. Totes les provetes es treballen amb un voltatge d'acceleració de 20kV i una distància de treball de 25mm. El mateix procediment es porta a terme en la cintes tractades tèrmicament.

Les microestructures cristal·lines, a temperatura ambient, de les dues fases monoclíiques 14M (corresponents a les mostres  $In_5$  i  $In_{7,5}$ ) i de la cubica centrada a les cares (corresponent a la mostra  $In_{10}$ ), s'observen en la figura 5.30. Aquestes micrografies corresponen a la superfície lliure de la cinta per les mostres sense tractament tèrmic. Les micrografies a i b mostren la microestructura martensítica dels aliatges  $Mn_{50}Ni_{45}In_5$  i  $Mn_{50}Ni_{42,5}In_{7,5}$ . La martensita es caracteritza per la presència de zones de plaques planes i estretes. La disposició dels plans es veu millor en els aliatges  $Mn_{50}Ni_{42,5}In_{7,5}$  (b).

A la micrografia b, a més d'observar les fronteres de gra, també es visualitzen, clarament, unes línies paral·leles que són les fines plaques apilades (típiques de les estructures martensítiques) en cada gra i que no traspassen les seves fronteres. Aquesta disposició no es veu amb tanta claredat a la micrografia, a, on no obstant apareix en determinades regions (cercle). La mida de gra per l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{45}In_5$  es troba entre 1,53 i 3,84 $\mu m$  i per l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{42,5}In_{7,5}$  entre 2,08 i 8,34 $\mu m$ .



**Figura 5.30.** Micrografies a, b i c corresponents a les composicions  $Mn_{50}Ni_{50-x}In_x$  on x en a) és 5, en b) és 7,5 i en c) és 10 de les cintes sense tractament tèrmic i per la cara brillant (superfície lliure). Escales barres a les micrografies: 5, 5 i 1  $\mu m$  per a), b) i c) respectivament.

Per tant, la visualització morfològica de la martensita en els aliatges  $Mn_{50}Ni_{45}In_5$  i  $Mn_{50}Ni_{42,5}In_{7,5}$  corrobora els resultats obtinguts a partir dels difractogrames de raigs X. Les morfologies de les martensites 14M semblen ser iguals, no obstant les amplades de les làmines (o agulles) són diferents.

La micrografia c correspon a la microestructura de l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$  amb una estructura cúbica centrada a les cares del tipus  $L2_1$ . La mida de gra per l'aliatge oscil·la entre 0,92 i 4,23 $\mu$ m. S'observa en l'interior de cada gra una microestructura subcristal·lina originada per la distribució força aleatòria dels àtoms en els darrers estadis de la solidificació.

Les micrografies corresponents a la superfície en contacte amb la roda dels aliatges en el moment de la seva producció es mostren a la figura 5.31. En les micrografies a i b s'observen els plecs característics de les martensites modulades (14M segons la difracció de raigs X), mentre que a la c no hi és present (austenita segons la difracció de raigs X).

Si es compara la figura 5.31 (micrografies de la superfície en contacte amb la roda) i la figura 5.30 (corresponent a la superfície lliure), s'observa que la mida de gra de les primeres és inferior a les obtingudes a partir de la superfície lliure (taula 5.16). Aquestes resultats concorden amb els obtinguts per altres autors [Hernando, 2009].

Aliatge	lliure ( $\mu$ m)	contacte ( $\mu$ m)
$In_5$	1,53-3,84	0,77-3,85
$In_{7,5}$	2,08-8,34	0,5-4,17
$In_{10}$	0,92-4,32	0,5-4,17

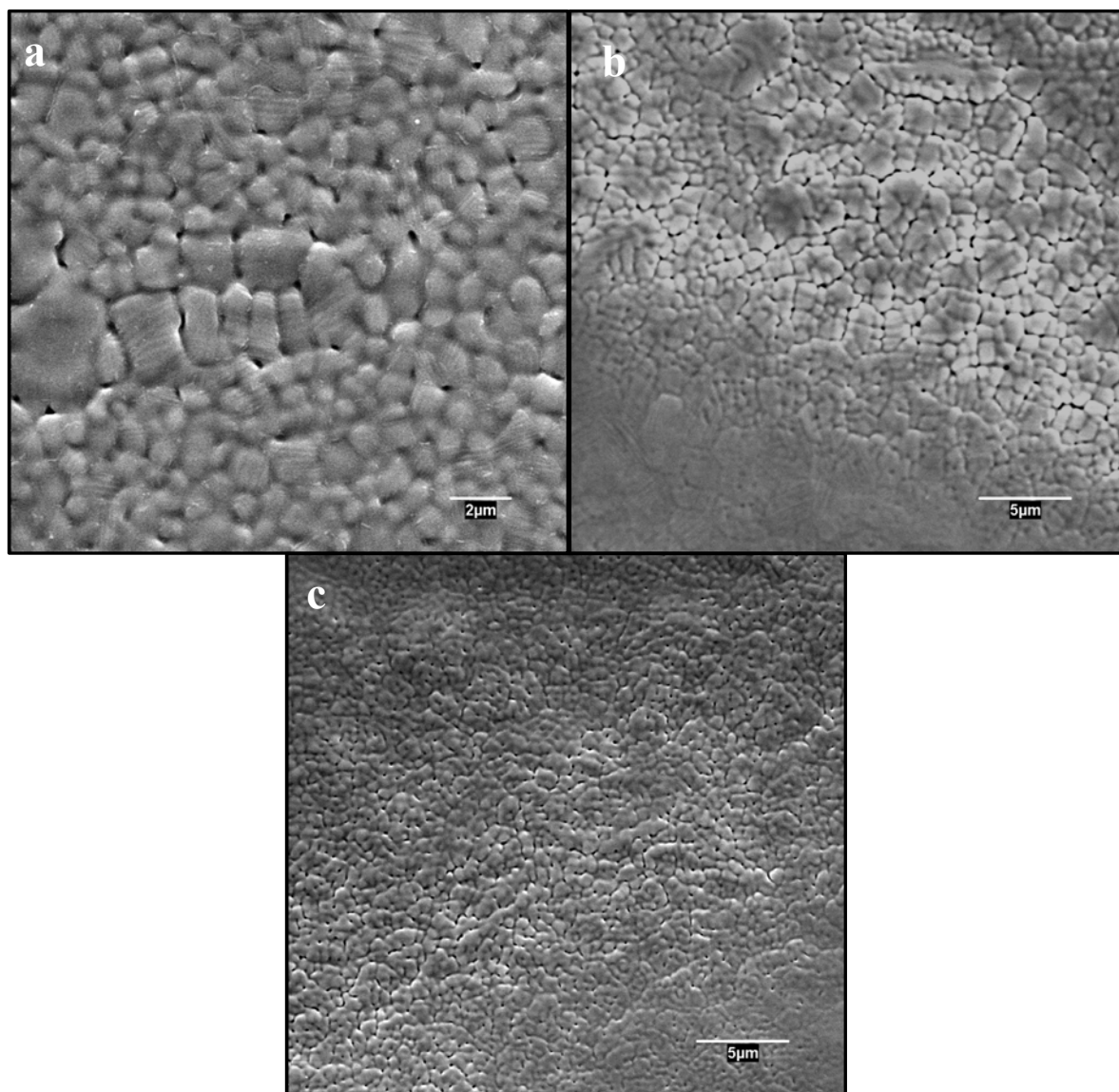
**Taula 5. 16.** Interval de les mides de gra de les cintes. a) superfície lliure de la cinta sense tractament tèrmic i b) superfície de contacte amb la roda sense tractament tèrmic.

La taula 5.17 recull els valors mesurats a partir de les micrografies de l'amplada de les làmines per les martensites 14M de les cintes a la superfície lliure i a la superfície en contacte amb la roda. En la taula es mostra que a l'augmentar el percentatge d'indi en l'aliatge l'amplada de les agulles es fa més petita; fet es compleix de forma similar en les cintes tractades tèrmicament.



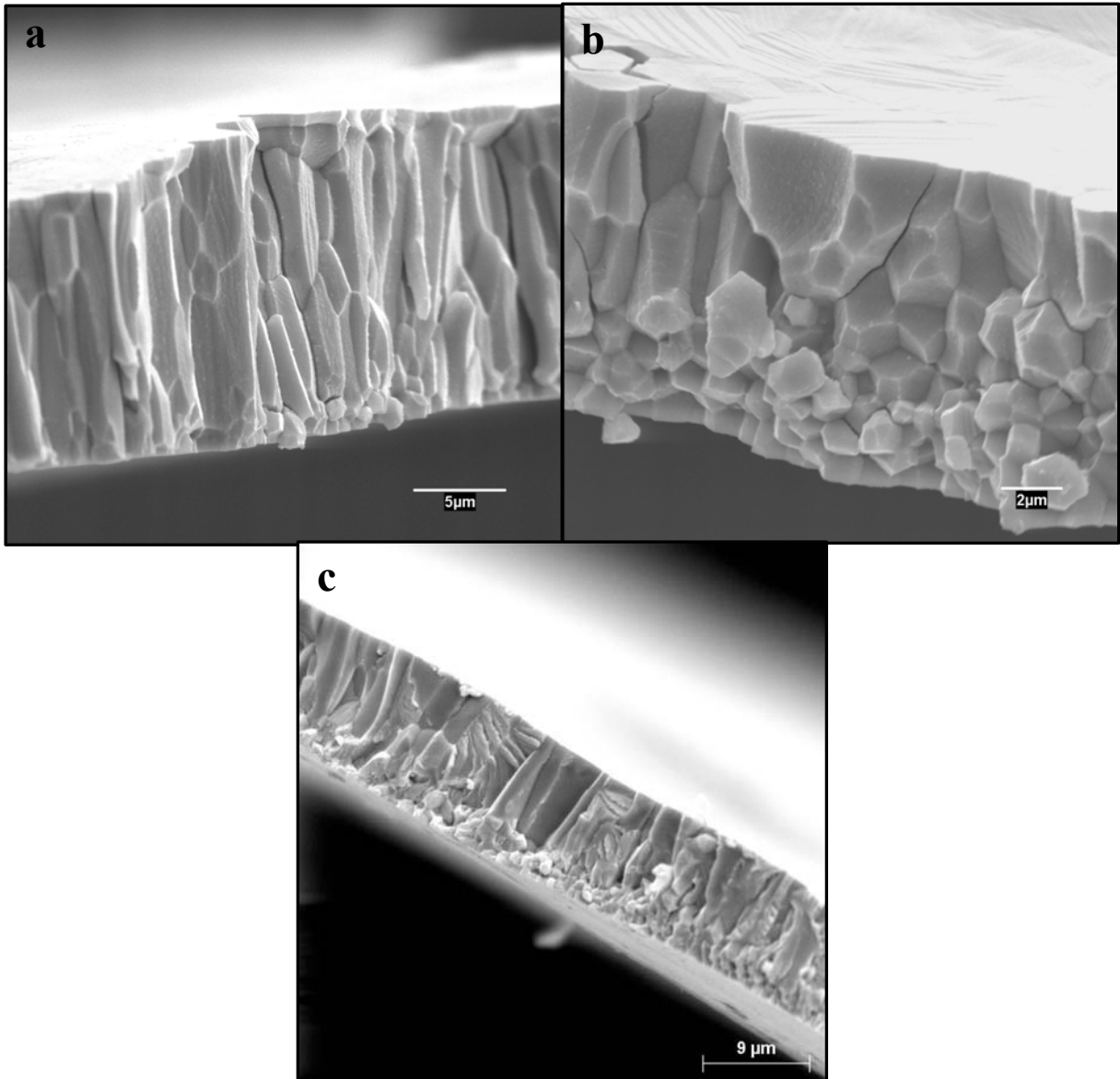
In	Martensita	Lliure (Å)	Contacte (Å)
In <sub>5</sub>	14M	0,57	0,23
In <sub>7,5</sub>	14M	0,37	-

**Taula 5. 17.** Mida de ll'amplada de les làmines de les martensites. a) superfície lliure de la cinta sense tractament tèrmic i b) superfície de contacte amb la roda sense tractament tèrmic.



**Figura 5.31.** Micrografies a, b i c corresponents a les composicions  $Mn_{50}Ni_{50-x}In_x$  on x en a) és 5, en b) és 7,5 i en c) és 10 de les cintes sense tractament tèrmic en la cara de contacte amb la roda. Escales barres a les micrografies: 2, 5 i 5  $\mu m$  per a), b) i c) respectivament.

Finalment les micrografies obtingudes amb el microscopi electrònic de rastreig les cintes fracturades no tractades (as quenched), es representa en les micrografies de la figura 5.32.



**Figura 5.32.** Micrografies de les cintes sense tractament tèrmic (zona fracturada) a)  $Mn_{50}Ni_{45}In_5$ , b)  $Mn_{50}Ni_{42.5}In_{7.5}$  i c)  $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$ . Escales barres a les micrografies: 5, 2 i 9  $\mu m$  per a), b) i c) respectivament.

Aquesta figura representa la fractura típica a diferents augments per les tres composicions analitzades. L'amplada de les cintes oscil·la entre 8 i 20  $\mu m$ .

Inclús quan les mostres es produeixen amb un velocitat elevada de refredament, les cintes obtingudes són totalment cristal·lines amb uns cristalls columnars perpendiculars a la superfície de contacte amb la roda. Això és una conseqüència d'un procés de cristal·lització ràpida. En totes les micrografies s'observa clarament que en la superfície de contacte amb la roda es formen uns petits grans més equiaxials corresponents a l'inci de la solidificació.

Les cintes són mecànicament fràgils i trencadisses al llarg de la direcció normal a la direcció de creixement dels grans columnars [Hernando, 2009].

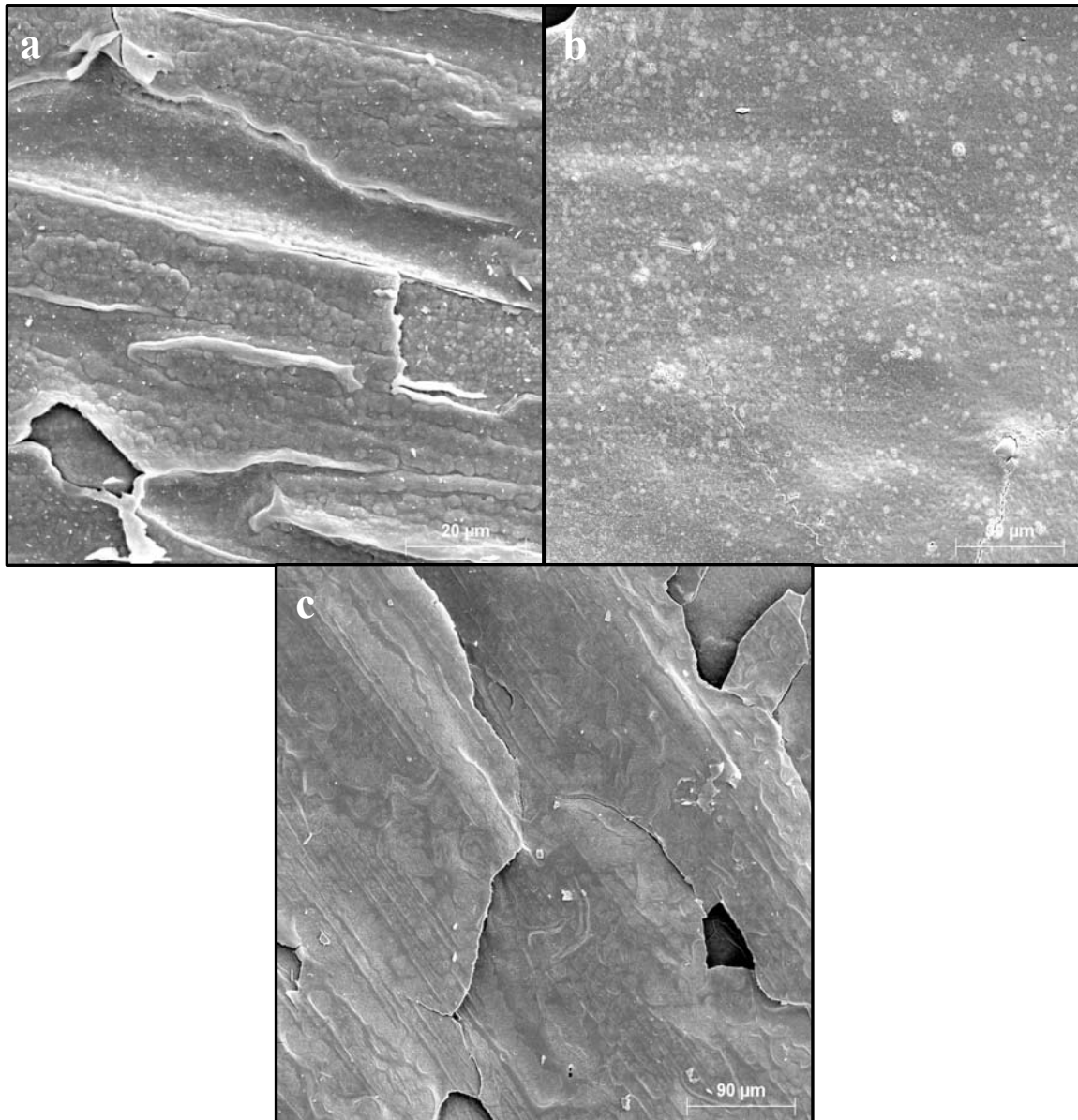
També s'ha realitzat el mateix conjunt de micrografies per a les cintes tractades tèrmicament. Si es compara la morfologia de les cintes fracturades de les cintes tractades tèrmicament per les diferents composicions, no s'observen tan clarament les plaques característiques de les estructures martensítiques, sobretot a la superfície lliure (vegeu figura 5.33). Les darreres zones solidificades han format entorns ben definits amb alçades relatives lleugerament diferents que durant el tractament tèrmic per difusió tendeixen a equilibrarse suavitzant els contorns i dificultant l'observació de la zona martensítica. Per tant, tampoc es pot portar a terme la mesura de la mida de gra. Aquest fet està relacionat amb què les mostres no varen ser sotmeses prèviament a un procés de pulit de la superfície per tal de modificar al mínim la morfologia real de les cintes després de cada procés.

La figura 5.34 mostra les micrografies de les cintes tractades tèrmicament a la superfície en contacte amb la roda. En aquests cas, si que és possible determinar les mides dels grans (austenític o martensític) per a cada aliatge (taula 5.18).

Mostres	contacte ( $\mu\text{m}$ )
$In_5$	0,45-1,80
$In_{7,5}$	0,25-0,5
$In_{10}$	0,5-1,50

**Taula 5. 18.** Interval de les mides de gra de les cintes en la superfície de contacte amb la roda amb tractament tèrmic

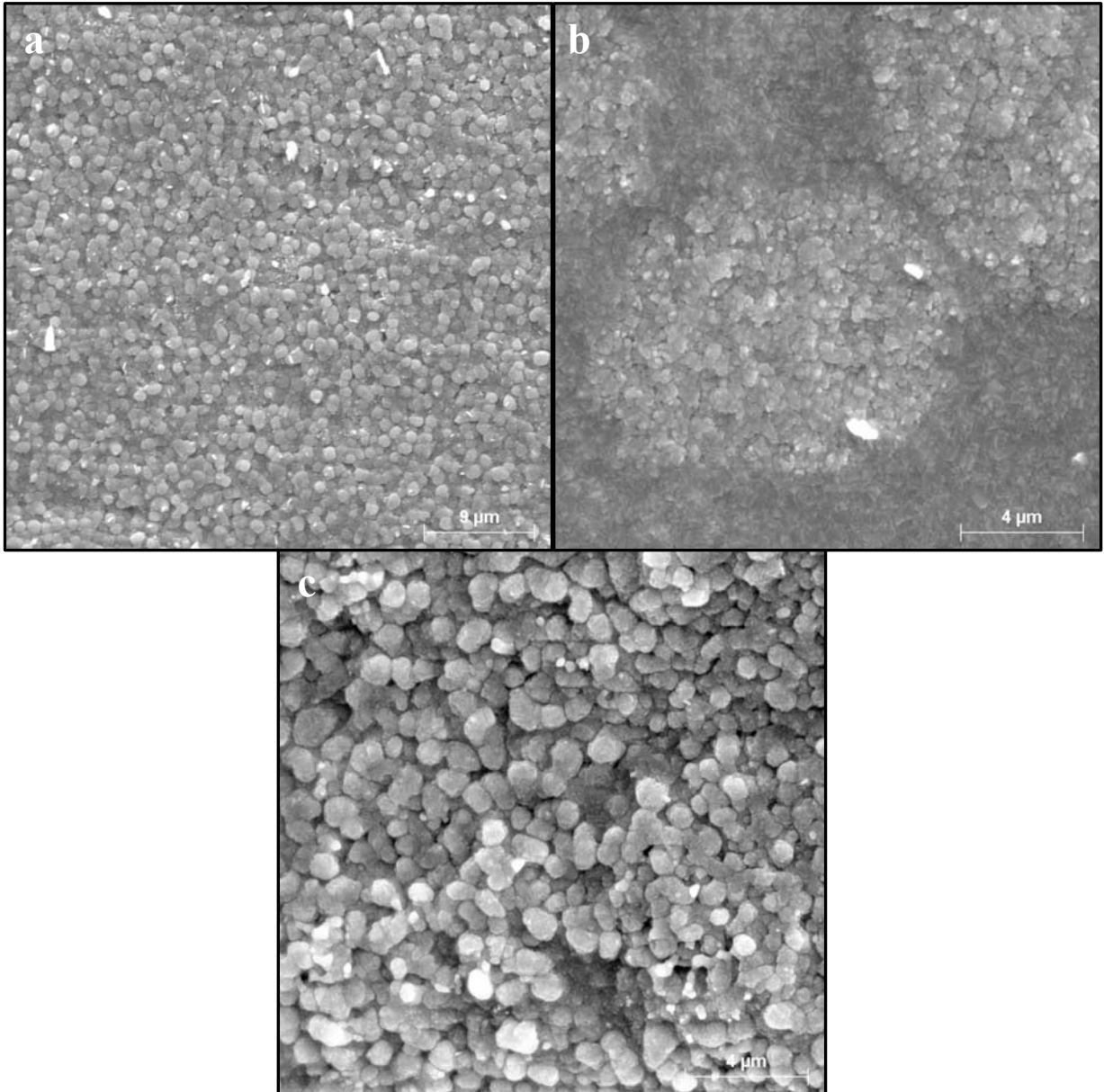




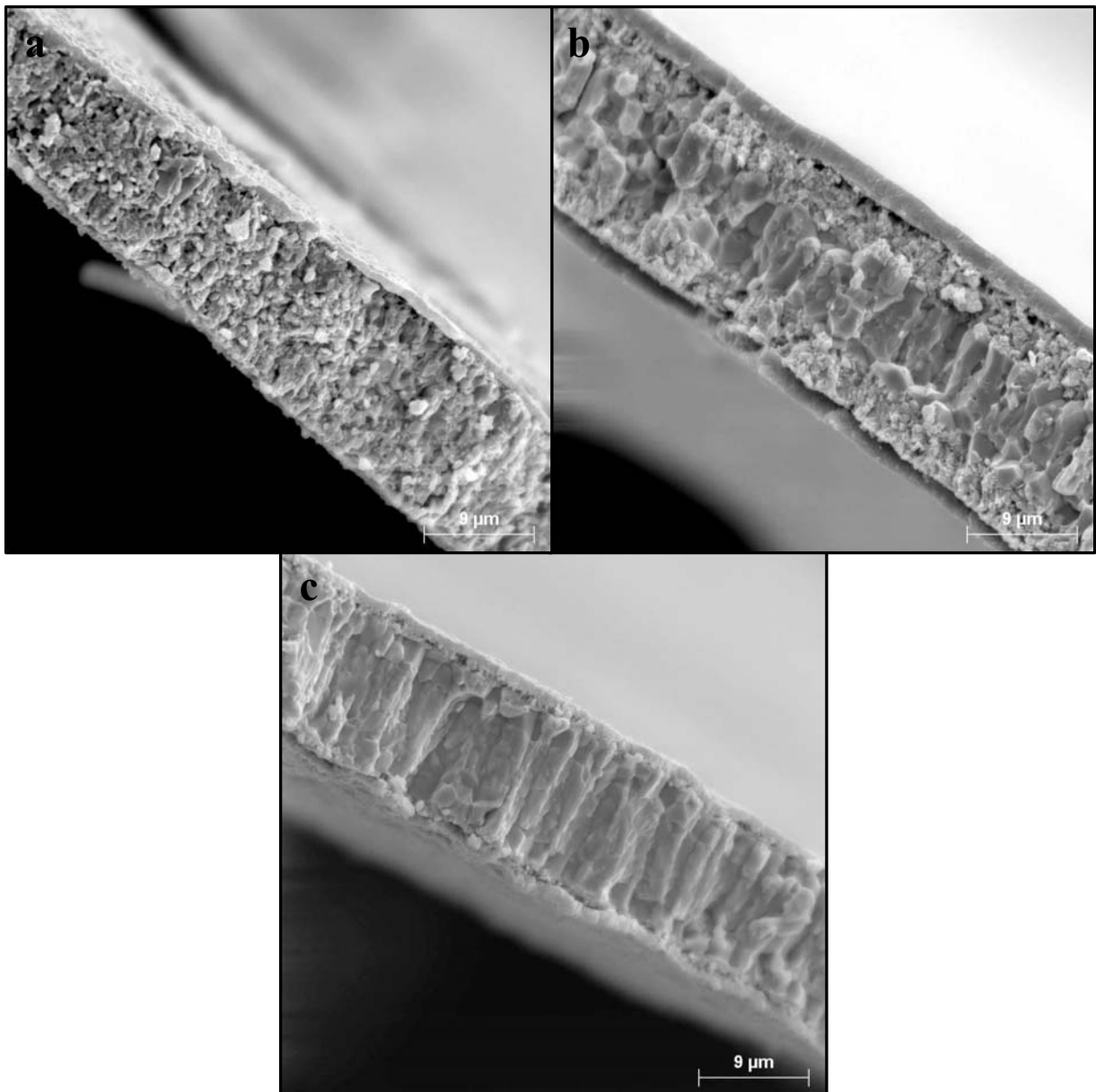
**Figura 5. 33.** Micrografies a, b i c corresponents a les composicions  $Mn_{50}Ni_{50-x}In_x$  on x en a) és 5, en b) és 7,5 i en c) és 10 de les cintes amb tractament tèrmic i per la cara brillant (superfície lliure). Escales barres a les micrografies: 20, 60 i 90  $\mu m$  per a), b) i c) respectivament.

Finalment les micrografies obtingudes (amb el microscopi electrònic de rastreig) de les cintes fracturades amb tractament tèrmic es mostren a la figura 5.35. El gruix de cada una de les cintes fracturades es determina a partir de la corresponent micrografia. Els valors oscil·len entre 8-20 $\mu m$ . Tal com es pot observar en ambdues figures, el tall transversal mostra el creixement cristal·lí influenciat pel gradient de temperatures entre la superfície en contacte amb la roda freda i la superfície lliure. En aquestes micrografies no s'observa tant

clarament la distribució columnar dels grans com les de no tractament tèrmic. Aquest fet potser degut a què durant el tractament tèrmic intervé un procés de difusió que suavitza els contorns i pot afavorir una certa recristal·lització depenent de la temperatura de tractament [González, 2012].



**Figura 5.34.** Micrografies a, b i c corresponents a les composicions  $Mn_{50}Ni_{50-x}In_x$  on x en a) és 5, en b) és 7,5 i en c) és 10 de les cintes amb tractament tèrmic en la cara de contacte amb la roda. Escales barres a les micrografies: 9, 4 i 4  $\mu m$  per a), b) i c) respectivament.



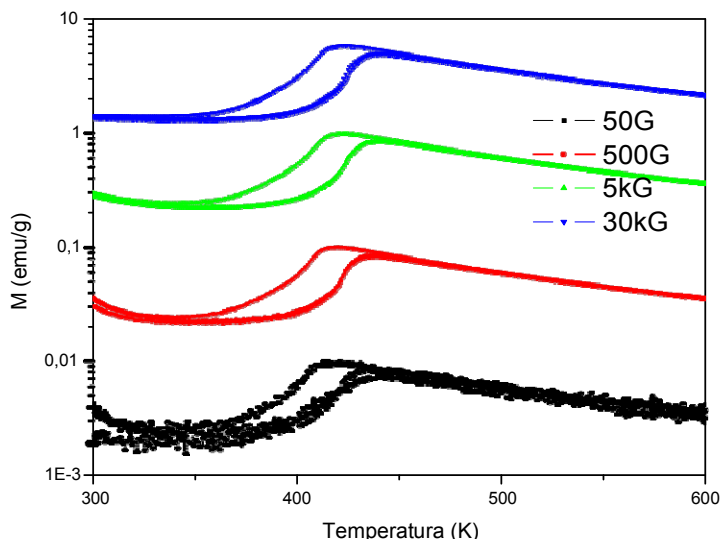
**Figura 5. 35.** Micrografies de les cintes amb tractament tèrmic (zona fracturada) a)  $Mn_{50}Ni_{45}In_5$ , b)  $Mn_{50}Ni_{42.5}In_{7.5}$  i c)  $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$ . Escales barres a les micrografies: 9, 9 i 9  $\mu m$  per a), b) i c) respectivament.

### **5.6. Caracterització magnètica de les cintes.**

Les mesures de caracterització magnètica es porten a terme en els laboratoris del Servicio General de Investigación (SGIker) de la Universitat del País Basc. Per a mesurar les propietats magnètiques de les cintes s'utilitza el Physical Property Measurement System (PPMS-9T) amb el model 6000

Platform de la casa comercial Quantum Design Co amb un mòdul magnètic de vibració de la mostra. La tècnica emprada per la determinació de diferents propietats magnètiques en funció de la temperatura és la de magnetometria de mostra vibrant (VSM).

La figura 5.36 mostra la magnetització de la mostra  $Mn_{50}Ni_{42,5}In_{7,5}$  en funció de la temperatura en presència de camps magnètics d'intensitats 50 Oe, 500 Oe, 5 kOe i 30kOe. S'observa que les temperatures de la transició martensítica gairebé no depenen del camp magnètic extern aplicat. En canvi el valor de magnetització augmenta quan s'aplica un camp magnètic major. La histèresi és major quan s'aplica camps magnètics majors. Això està d'acord amb experiments realitzats per altres autors [Nazmunnahar, 2010].



**Figura 5. 36.** Representació de la magnetització en funció de la temperatura de la mostra  $In_{7,5}$  quan s'aplica un camp magnètic 50Oe, 500Oe, 5kOe i 30kOe.

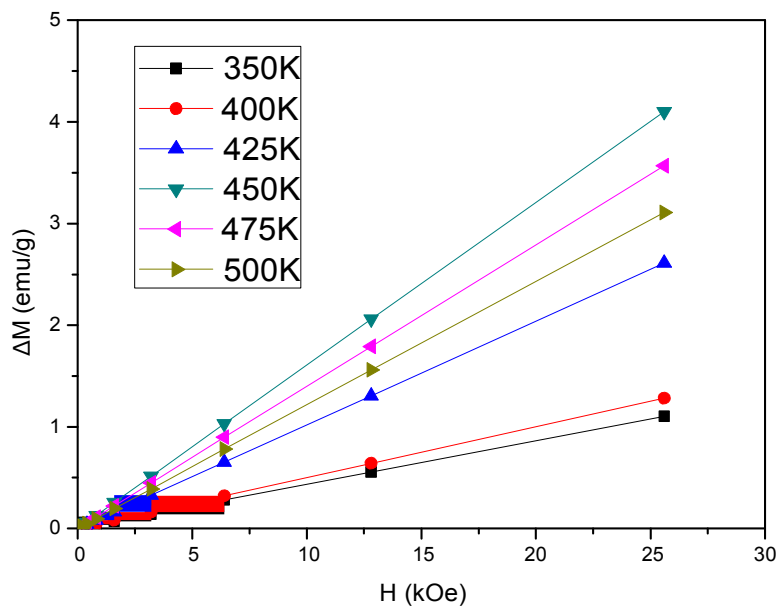
La taula 5.19 mostra els valors de les temperatures característiques de la transformació estructural de la mostra sota els diferents camps magnètics externs i els valors de la mostra tractada i sense tractar obtinguts per calorimetria quan no actua cap camp. Els valors obtinguts amb ambdues tècniques són similars (excepte en el cas de la mostra amb tractament tèrmic). L'aplicació d'un camp magnètic extern provoca un lleuger augment de les temperatures de transformació. Nogensmenys, es constata que la

transformació estructural de la mostra és més sensible al tractament tèrmic que a l'aplicació de camps magnètics externs.

H(Oe) In7,5	Ms(K)	Mf(K)	As(K)	Af(K)	$\Delta T(K)$
Sense tractament tèrmic	408	381	404	435	28
Amb tractament tèrmic	522	488	510	547	17
50 Oe	407	378	402	436	21
500 Oe	413	375	402	431	21
5k Oe	412	381	404	435	19
30k Oe	417	383	405	431	19

**Taula 5.19.** Valors de les temperatures de transformació martensítica de la mostra en mesures calorimètriques i quan s'aplica un camp magnètic 50 Oe, 500Oe, 5kOe i 30kOe

La figura 5.37 mostra els valors de la diferència en la magnetització de les fases austenita i martensita,  $\Delta M$ , en funció del camp magnètic,  $M(H)$ , a diferents temperatures d'isoterma: 350, 400, 425, 450, 475 i 500 K.

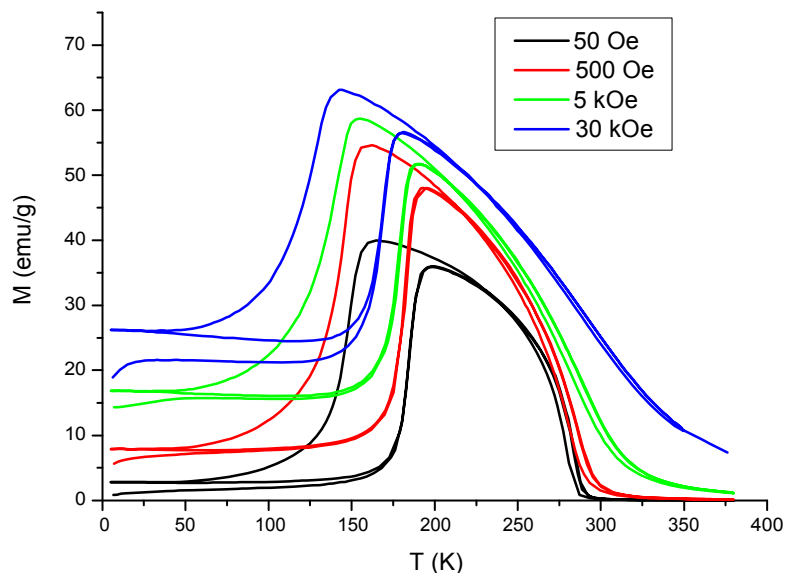


**Figura 5. 37.** Representació de la diferència en la magnetització de les fases austenita i martensita en funció del camp magnètic a diferents temperatures d'isoterma.



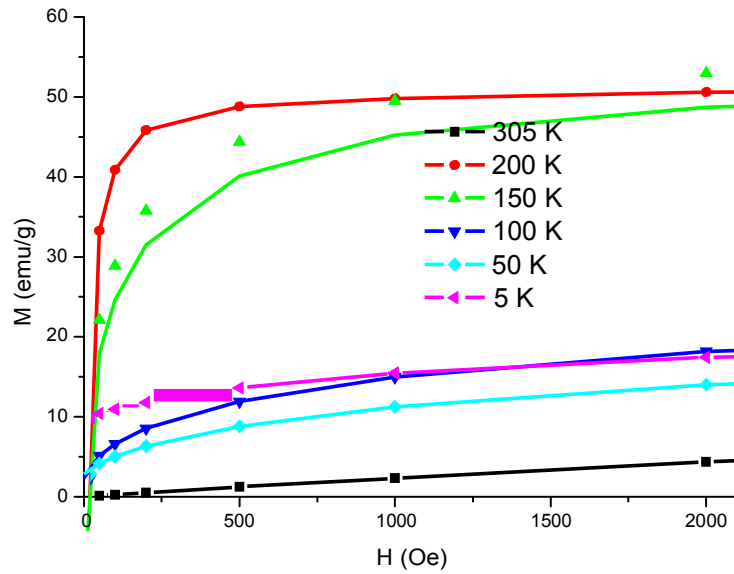
El valor màxim s'obté a 450 K per a tots els camps magnètics externs aplicats. Fet esperable en no variar gaire les temperatures de transformació amb el camp magnètic extern.

La figura 5.38, corresponent a l'aliatge  $In_{10}$ , mostra la magnetització en funció de la temperatura a diferents camps magnètics externs aplicats. Les temperatures de transformació d'aquest aliatge es desplacen a baixes temperatures en augmentar el valor del camp magnètic aplicat. Pel camp més baix (50 Oe) la temperatura d'inici de la transformació austenita – martensita es troba entorn 148 K. Aquest fet concorda amb la difracció d'aquesta mostra a una temperatura de 123 K, on la fase majoritària és l'austenita i hi ha uns pics febles associats a la fase martensítica.

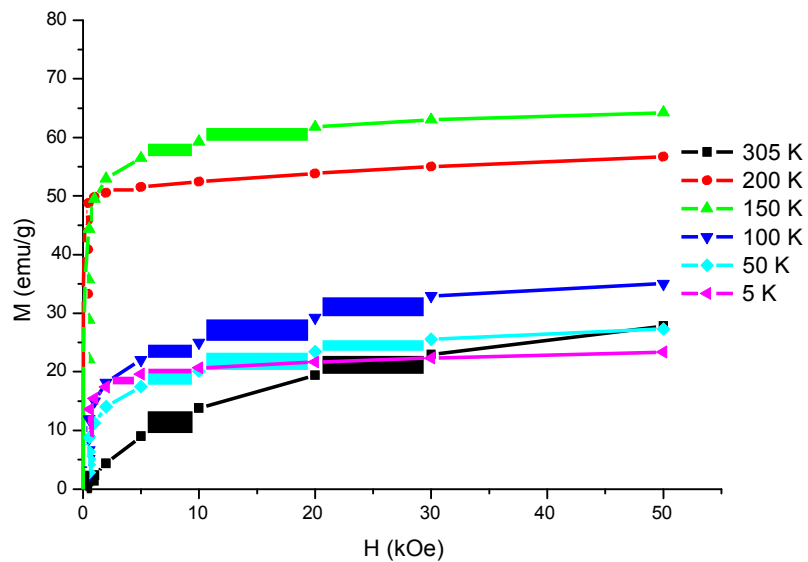


**Figura 5. 38.** Representació de la magnetització en funció de la temperatura de la mostra  $In_{10}$  quan s'aplica un camp magnètic 50Oe, 500Oe, 5kOe i 30kOe.

Les figures 5.38 i 5.39 mostren els valors de la magnetització en funció del camp magnètic,  $M(H)$ , a diferents temperatures d'isoterma: 5, 50, 100, 150, 200 i 305 K. En desplaçar-se força les temperatures de transformació en funció del camp magnètic, el valor més gran de la magnetització no es dona sempre a la mateixa temperatura d'isoterma.

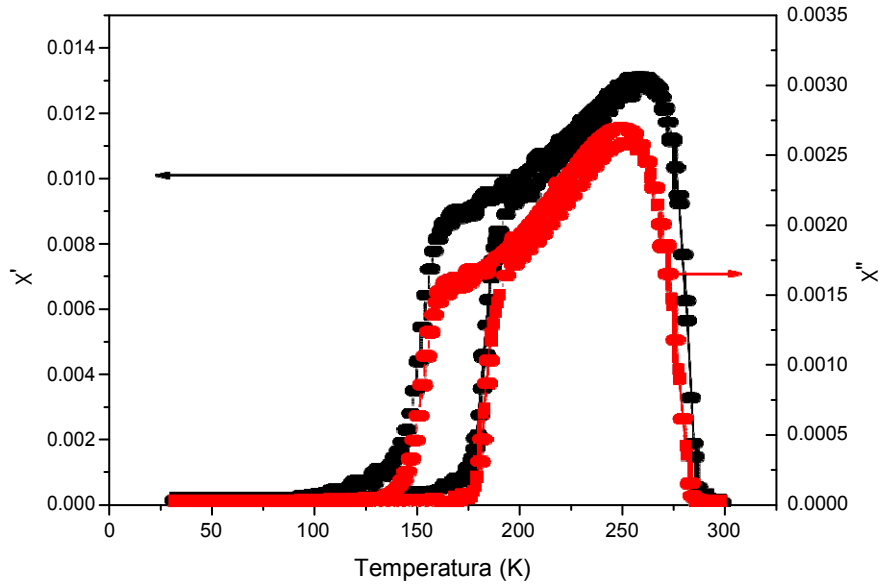


**Figura 5. 39.** Representació de la magnetització (fins a 2000 Oe) en funció del camp magnètic a diferents temperatures d'isoterma.



**Figura 5. 40.** Representació de la magnetització (fins a 50 kOe) en funció del camp magnètic a diferents temperatures d'isoterma.

Com l'aliatge és magnèticament tou i hi ha un canvi important de la magnetització sota l'aplicació d'un camp baix (50 Oe) s'ha procedit a mesurar les components de la susceptibilitat magnètica AC (figura 5.41).



**Figura 5. 41.** Components de la susceptibilitat dinàmica en funció de la temperatura (camp extern de 50 Oe).

Les temperatures de transformació es troben en l'interval de temperatures entre 150 i 185 K. La temperatura de Curie es troba entorn 270 K, valor concordant amb el detectat en les mesures calorimètriques.





## *Capítol 6*

### *Conclusions*

## 1.1. *Conclusions generals*

El desenvolupament d'aquesta tesi s'ha fonamentat en la producció i caracterització de materials magnètics amb memòria de forma (FSMA) dels sistemes Mn-Ni-Sn i Mn-Ni-In i s'ha centrat particularment l'estudi dels aliatges en forma de cinta.

S'han produït dues famílies d'aliatges de composicions  $Mn_{50}Ni_{50-x}Sn_x$  i  $Mn_{50}Ni_{50-x}In_x$  ( $x= 5; 7,5$  i  $10\%$  atòmic) i amb diferents geometries (massís, cinta, pols). Les tècniques de producció emprades han estat: fusió en forn d'arc, solidificació ultra-ràpida mitjançant roda freda i mòlta mecànica.

La caracterització dels aliatge s'ha dut a terme tant a nivell macroscòpic (caracterització tèrmica i mecànica lligades a la transformació) com a nivell microscòpic (estructura, defectes, mitjançant difracció de raigs X i microscòpia electrònica). També, per les cintes, s'ha realitzat l'anàlisi de la resposta magnètica en la zona de transició i l'anàlisi química semi-quantitativa mitjançant microanàlisi químic.

Els resultats obtinguts en aquest estudi, interpretats de forma general, permeten concloure que els aliatges produïts, en forma de cinta i massís, es comporten, en general, com aliatges magnètics tipus Heusler no estequiomètrics amb presència de la transformació estructural austenita - martensita.

Aquest treball ha contribuït, doncs, al desenvolupament de nous aliatges FSMA amb composicions diferents a les referenciades normalment en la bibliografia (riques en Ni). La majoria d'aquests aliatges es poden emprar en l'àmbit industrial on es necessiti la transformació de l'energia tèrmica en mecànica. Per altra banda, únicament els aliatges de composició  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$ ,  $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$  i  $Mn_{50}Ni_{42,5}In_{7,5}$  poder ser aplicats en aquelles aplicacions on es necessiti la transformació de l'energia magnètica en mecànica. Els dos primers a temperatures per sota de la temperatura ambient i el darrer per sobre de 400K.

Dels resultats experimentals del treball s'obtenen les següents conclusions:

- ◆ La transformació austenita - martensita dels aliatges rics en Mn,  $Mn_{50}Ni_{50-x}Sn_x$  i  $Mn_{50}Ni_{50-x}In_x$  és altament dependent de la composició química de l'aliatge. Conclusions pels aliatges en forma de cinta:
  - El grau d'ordre de l'estructura cristal·lina, així com els paràmetres de cel·la, augmenten a mesura que augmenta la composició d'estany i d'indi respectivament de l'aliatge. Els volums de cel·la són lleugerament inferiors pels aliatges amb estany que pels aliatges amb indi.
  - La mida de gra és major pels aliatges amb estany que amb indi. No obstant ambdós segueixen el mateix comportament: la mida de gra és menor en la superfície de contacte amb la roda que en la superfície lliure. No es pot definir una relació entre l'augment en In o Sn i la mida de gra.
  - La temperatura de la transformació es desplaça cap a temperatures més baixes a mesura la composició d'estany o níquel augmenta. Essent la temperatura  $A_s$  de 166K per  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$  i 364K per  $Mn_{50}Ni_{42,5}In_{7,5}$ . L'aliatge  $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$  presenta una transformació a temperatura ambient sense histèresi.
  - Per tots els aliatges on hi és present la transformació estructural, les temperatures característiques augmenten en augmentar el paràmetre e/a. En el cas de les mostres amb estany la relació és lineal.
  - Els aliatges  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$  i  $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$  presenten un feble comportament magnètic amb una lleugera disminució de la temperatura de transformació i un

augment de la histèresi a mesura que augmenta el camp magnètic extern aplicat. Per l'aliatge  $Mn_{50}Ni_{42,5}In_{7,5}$  s'observa que les temperatures de la transició martensítica no depenen gaire del camp magnètic extern aplicat. La diferència principal rau en què la histèresi és major quan s'aplica camps magnètics majors. La histèresi és inferior pels aliatges amb indi que amb estany.

- En els aliatges  $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$  ,  $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$  i  $Mn_{50}Ni_{42,5}In_{7,5}$  el valor de la magnetització augmenta quan s'aplica un camp magnètic major. Aquesta és superior per les mostres amb indi que per les d'estany. La magnetització augmenta a mesura que augmenta el percentatge d'indi. No obstant la histèresi segueix un comportament contrari.
- Malgrat la fragilitat de les cintes, a les mostres amb estany ha estat possible realitzar mesures dilatomètriques. Les temperatures de transformació són similars a les obtingudes per calorimetria.
- ◆ Per altra banda, un tractament isotèrmic a la temperatura de 673K durant 30 minuts, seguit d'un procés dinàmic de refredament a 10K/min origina modificacions en les propietats estructurals i tèrmiques de les cintes:
  - L'estructura de la cel·la fonamental per una determinada composició no varia si es compara amb els aliatges abans del tractament tèrmic. No obstant, els paràmetres de cel·la i la mida de gra disminueixen per les cintes tractades tèrmicament. La difusió, afavorida pel tractament tèrmic, redueix la densitat de defectes cristal·logràfics i el volum.
  - La mesura dels grans columnars en la cinta fracturada indica un efecte contrari del tractament

tèrmic sobre la mida d'aquest tipus de gra. En general, és més petita la mida de gra pels aliatges  $Mn_{50}Ni_{50-x}In_x$  que pels aliatges  $Mn_{50}Ni_{50-x}Sn_x$  ambdós tractats tèrmicament.

- Les temperatures de la transició martensítica es desplacen cap a temperatures més elevades en les cintes tractades tèrmicament. No obstant, els valors de les entalpies i de les entropies de la transformació són més petites per aquests aliatges.
  - En els aliatges del sistema Mn-Ni-In les temperatures de transformació són més sensibles al tractament tèrmic (augmenten més) que a l'aplicació d'un camp magnètic extern.
- ◆ També s'ha comprovat que la geometria de les mostres, influeix directament sobre les propietats tèrmiques i estructurals de la transició martensítica:
- Els espectres de difracció dels aliatges massissos (bulks) mostren un grau d'ordenació estructural i d'homogeneïtzació inferior als espectres de les cintes per una mateixa composició. Encara que s'observa una correspondència entre la modulació i la composició semblant per ambdós tipus d'aliatges.
  - Per totes les composicions, el volum equivalent més petit és el de la cinta tractada tèrmicament on la difusió induïda durant el recuit ha afavorit una millor reordenació atòmica i una reducció dels defectes cristal·logràfics.
  - El volum de la cel·la cristal·lina per a cada aliatge  $Mn_{50}Ni_{50-x}Sn_x$  és inferior per la cinta que per l'homòleg en forma de massís, indicant un major nombre de defectes cristal·lins en aquests darrers

aliatges. Aquest comportament és invers en les mostres  $Mn_{50}Ni_{50-x}In_x$ .

- La molta de les cintes produeix: un l'augment de les microdeformacions presents a la mostra, i una disminució important del grau d'ordenació així com un augment de la raó superfície/volum comparant amb el precursor. Aquest darrer efecte facilita l'oxidació de la pols de forma similar al massís. No obstant, l'ordenació romanent es pot relacionar amb estructures similars a les homòlogues en forma de cinta.
- En els aliatges en forma de pols no s'aprecia amb claredat cap transformació reversible austenita martensita, la mòlta mecànica produeix canvis estructurals i microestructurals que inhibeixen la transformació.
- Les variacions d'entalpia i d'entropia són majors en les cintes no tractades pels aliatges amb estany i en els massissos en els aliatges amb indi.

**Bibliografia**

[Alapati, 2009] Alapati, S.B, Brantley, W.A., Iijima, M., Schrieker, S.R., Nusstein, J.M., Li, U.M. and Svec, T.A. Micro-XRD and temperature-modulated DSC investigation of nickel-titanium rotary endodontic instruments. Dental Materials, 2009. p. 1221-1229. Vol. 25.

[Babita, 2009] Babita, I., Ram, S., Gopalan R. and Chandrasekaran V. Dynamic inverse-magnetocaloric and martensite transition in Ni<sub>49</sub>Mn<sub>38</sub>Sn<sub>13</sub> nanocrystals in low magnetic fields. Philosophical Magazine Letters, 2009. p. 399-407. Vol. 89.

[Benjamin, 1992] Benjamin, J.S. Proc. of the Novel powder Metall. world congr. San Francisco, USA., 1992. p. 155.

[Bradley, 1934] Bradley, J., and Rodgers J.W. The crystal structure of the Heusler alloys Proceeding of The Royal Society of London. Mathematical and Physical Sciences Series A, 1934. p. 144. Vol. A(852).

[Carrillo, 2012] Carrillo, A. Structural analysis of magnetic shape memory alloys. Master Thesis, Universitat de Girona, 2012.

[Cesari, 2005] Cesari, E., Chernenko, V.A., Font, J. and Muntasell. ac technique applied to Cp measurements in Ni-Mn-Ga alloys. Thermochemica Acta, 2005. p. 153-156. Vol. 433.

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

[Chernenko, 2008] Chernenko, V.A., Fujita, A., Besseghini, S. and Pérez-Landazabal, J.I. Low-temperature specific heat of Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008. p. 156-159. Vol. 320.

[Coll, 2010] Coll, R., Escoda, L., Saurina, J., Sánchez-Llamazares, J.L., Hernando, B. and Suñol, J.J. Martensitic transformation in Mn-Ni-Sn Heusler alloys. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010. p. 905-909, Vol. 99.



---

**[Coll, 2013]** Coll, R., bonastre, J., Suñol, J.J., Escoda, L. and Hernando, B. Martensitic transformation in Mn-Ni-Sn Heusler alloys. Materials Science Forum, 2013. p. 468-472, Vol. 738-739.

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

**[Flor, 2005]** Flor, S. Simulación numérica y correlación experimental de las propiedades mecánicas en las aleaciones con memoria de forma. Universitat Politècnica de Catalunya, 2005. Tesis Doctoral.

**[Gaffet, 1991]** Gaffet, E. Phase transition induced by ball milling in germanium. Mater. Sci. Eng. A, 1991. p. 161-169. Vol. 136.

**[Gilman, 1983]** Gilman, P.S. and Benjamin, J.S. Mechanical alloying. Ann. Rev. Mater. Sci, 1983. p. 279. Vol. 13.

**[Golub, 2004]** Golub, V. O., Vovk, A.Y., Malkinski, L., O'Connor, C.J., Wang, Z., and Tang, J. Anomalous magnetoresistance in NiMnGa thin films. J. Appl. Phys., 2004. p. 3865-3869, Vol. 96.

**[Gonzalez, 2012]** Gonzalez, L., García, J., Nazmunnahar, M., Rosa, W.O., Escoda, L.I., Suñol, J.J., de la Prida, V.M., Koledov, V.V., Shavrov, V.G. and Hernando, B. Magnetic field and annealing influence on the martensitic transition in Ni<sub>45,8</sub>Mn<sub>42,6</sub>In<sub>11,6</sub> shape alloy ribbons. Solid State Phenomena, 2012. p. 307-310. Vol. 190.

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

**[Hernando, 2009]** Hernando, B., Sánchez Llamazares, J.L., Santos, J.D., Sánchez, M.L., Escoda, L.I., Suñol, J.J., Vaiga, R., García C. and Gonzalez, J. Grain oriented NiMnIn Heusler alloys ribbons produced by melt spinning: Martensitic transformation and magnetic properties. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2009. p. 763-768. Vol. 21.

[Herrero, 2003] Herrero, J. Estudio calorimétrico del magnetismo de las aleaciones CeNi<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub> (x=0.15, 0.4 y 0.9). Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2003.

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

[Kainuma, 2006b] Kainuma, R., Imano, Y., Ito, W., Sutou, Y., Morito, H., Okamoto, S., Kitakami, O., Oikawa, A., Fujita, T., Kanomata, K. and Ishida, K. Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation. Nature, 2006. p. 957 - 960. Vol. 439.

[Kitell, 1993] Kittell. 1993. Introducción a la física del estado sólido. Ed. Reverté, 1993.

[Khovailo, 2002] Khovailo, V.V., Oikawa, K., Abe, T., and Takagi, T. Entropy change at the martensitic transformation in ferromagnetic shape memory alloys Ni<sub>2+x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Ga. Journal of Applied Physics, 2002. p. 10. Vol. 93.

[Kobayashi, 2006] Kobayashi, K., Kainuma R. and Ishida K. Phase separation and stability of L<sub>21</sub>-type phase in Co<sub>2</sub>(Cr<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)(Ga<sub>1-y</sub>Al<sub>y</sub>) alloys. Materials Transactions 2006, p. 20-24. Vol. 47.

[Kohl, 2006] Kohl, M., Krevet, B., Ohtsuka, M., Brugger, D. and Liu, Y. Ferromagnetic Shape Memory Microactuators. Materials Transactions, 2006. p. 639-644. Vol. 47 n°3.

[Krenke, 2005] Krenke, T., Acet, M., Wassermann, E.F., Moya, X., Mañosa, L.I., and Planes, A. Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-Sn alloys. Physical Review B, 2005. 014412 Vol. 72.

[Krenke, 2006] Krenke, T., Acet, M., Wassermann, E.F., Moya, X., Mañosa, L.I. and Planes, A. Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-In alloys. Physical Review B, 2006. 174413. Vol. 73.

[Krenke, 2007] Krenke, T., Moya, X., Aksoy, S., Acet, M., Entel, P., Mañosa, L., Planes, A., Elerman, Y., Yücel, Y. and Wassermann, E.F.

---

Electronic aspects of the martensitic transition in Ni-Mn based Heusler alloys.

Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007. p. 2788-2789. Vol. 310.

**[Li 2012]** Li, Z., Zhang, Y., Esling, C., Zhao, X., and Zuo, L. Evidence for a monoclinic incommensurate superstructure in modulated martensite. Acta Materialia 2012, p. 6982-6990. Vol. 60.

**[Liu, 2010]** Liu, Z., Wu, Z., Yang, H., Liu, Y., Liu, E., Zhang, H. and Wu, G. Thermal and stress-induced martensitic transformations in quaternary Ni<sub>50</sub>Mn<sub>37</sub>(In,Sb)<sub>13</sub> ferromagnetic shape memory alloys. Intermetallics. 2010. p. 1690-1694. Vol. 18.

**[Lou, 2008]** Lou, H., Zhu, Z., Ma, L., Xu, S., Zhu, X., Jiang, C., Xu, H., and Wu, G. Effect of site preference of 3d atoms on electronic structure and half metallicity of Heusler alloy Mn<sub>2</sub>YAl. Journal of Physics D: Appl.Phys., 2008. 055010. Vol. 41.

**[Lutterotti, 2000]** Lutterotti, L. Maud CSD. Newsletter (IUCr), 2000. Vol. 24.

**[Mañosa, 2001]** Mañosa, L., Planes, A., Zarestky, J., Lograsso, T., Schlagel, D. L. and Stassis, C. Photon softening Ni-Mn-Ga alloys. Physical Review B. 2001. 024305. Vol. 64.

**[Marcos, 2002]** Marcos, J. , Planes, A., Mañosa, L., Casanova, F., Batlle, X., Labarca, A. and Martínez, B. Magnetic field induced entropy change and magnetoelasticity in Ni-Mn-Ga alloys. Physical Review B, 2002. p. 224413. Vol. 66.

**[Marioni, 2004]** Marioni, M.A., O'Handley, R.C., Allen, S.M., Hall, S.R., Paul, D.I., Richard, M.L., Feuchtwange, J., Peterson, B.W., Chambers, J.M. and Tachapiesancharoenkij. The ferromagnetic shape-memory effect in Ni-Mn-Ga. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 200, p 41-45. Vol. 290-291.

**[Masdeu, 2009]** Masdeu, F. Estudi termo i magneto-mecànic d'aliatges amb memòria de forma ferromagnètics Ni-Fe-Ga. Tesi doctoral. Universitat de les Illes Balears, 2009.

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

- [Moya, 2006] Moya, X., Mañosa, L., Planes, A., Krenke, T., Acet, M., and Wassermann, E. Martensitic transition and magnetic properties in Ni-Mn-X alloys. Materials Science and Engineering A, 2006. p. 911-915. Vol. 438-440.
- [Nazmunnahar, 2010] Nazmunnahar, A. Structural, Magnetic, magnetocaloric and spin transfer properties in new Co- and Ni-based bulk and ribbon Heusler alloys. Thesis University of the Basque Country, 2013.
- [Ni, 2006] Ni, Q-Q., Zhang, R., Natsukiand, T. and Iwamoto, M. Stiffness and vibration characteristics of SMA/ER3 composites with shape memory alloy short fibers. Composite Structures, 2006. p. 502-507. Vol. 79.
- [Nispoli, 2012] Nispoli, A., Villa, E. and Besseghini, S. Thermomechanical properties of snake-like NiTi wires and their use in miniature devices. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2012. P. 39-47. Vol. 109.
- [Oikawa, 2006] Oikawa, K., Ito, W., Imano, Y., Sutou, Y., Kainuma, R., Ishida, K., Okamoto, S., Kitakami, O. and Kanomata, T. Effect of magnetic field on martensitic transition of Ni<sub>46</sub>Mn<sub>41</sub>In<sub>13</sub> Heusler alloy. Appl. Phys. Lett., 2006. p. 122507. Vol. 88.
- [Podgornykh, 2011] Podgornykh S.M., E G Gerasimov E.G, N V Mushnikov N.V. and Kanomata T. Heat capacity of the Ni<sub>50</sub>Mn<sub>37</sub>(In<sub>0.2</sub>Sn<sub>0.8</sub>)<sub>13</sub> alloy. 2nd Int. Symp. on Advanced Magnetic Materials and Applications (ISAMMA 2010) IOP Publishing Journal of Physics: Conference Series 266 (2011) 012004
- [Prasanna, 2013] Prasanna A.A. and Ram S. Local strains, calorimetry, and magnetoresistance in adaptive martensite transition in multiple nanostrips of Ni<sub>39+x</sub>Mn<sub>50</sub>Sn<sub>11-x</sub>(x<2) alloys. Science and Technology of Advanced Materials 2013, 015004 Vol 14.
- [Ranjan, 2006] Ranjan, R., Banik, S., Barman, S.R., Kumar, U., Mukhipadhyay, P.K. and Pandey, D. Powder x-ray diffraction study of thermoelastic martensitic transition in Ni<sub>2</sub>Mn<sub>1.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>. Physical Review B, 2006. p. 224443. Vol. 74.
- [Rietveld, 1967] Rietveld, H. M. Line profiles of Neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. Acta Cryst, 1967. p. 151. Vol. 22.

[Righi, 2008] Righi, L., Albertini, F., Villa, E., Paoluzi, A., Calestani, G., Chernenko, V., Besseghini, S., Ritter, C. and Passaretti, F. Crystal structure of 7M modulated Ni–Mn–Ga martensitic phase. Acta Materialia , 2008. p. 4529–4535. Vol. 56.

[Roisnel 2001] Roisnel, T. and Rodríguez-Carvajal, J. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis. Programari informàtic. Université de Rennes.

[Sánchez, 2010] Sánchez,T., Sánchez Llamazares,J.L. , Hernando, B., Santos,J.D., Sánchez,M.L., Perez,M.J., Suñol,J.J., SatoTurtelli, R. and Grössinger, R. Anneling Effect on Matensitic Transformation and Magneto-Structural Propperties of Ni-Mn-In Melt Spun Ribbons. Materials Science Forum, 2010. p. 81-87. Vol. 635.

[Seda, 2010] Seda, M. Magnetic interactions in martensitic Ni-Mn based Heusler systems. PhD thesis. Fakultät Duisburg-Essen, 2010.

[Sozinov, 2002] Sozinov, A. Likhachev, A.A., Lanska, N. and Ullakko K. Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase. Applied Physics Letters, 2002. p.1746-1748. Vol 80.

[Suh, 2006] Suh, D.W., Oh, C-S., Nam Han, H. and Kim,S-J. Dilatometric analysis of austenite descomposition considering the effect of non-isotropic volum change. Acta Materiala, 2007. p. 2659-2669. Vol. 55.

[Suryanarayana, 2001] Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science, 2001, p. 1-184. Vol. 46.

[Sutou, 2004] Sutou, Y., Imano, N., Koeda, N., Omori, T., Kainuma, R., Ishida, K. and Okinawa K. Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X=In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys. Appl. Phys. Letters. 2004, p. 4358, Vol. 85.

[Tian, 2011] Tian, B., Chen, F., Tong, Y:X:, Li, L., Zheng, Y.F., Liu, Y. and Li, Q.Z. Phase transition of Ni-Mn-Ga alloy powders prepared bu vibration ball milling. Journal of Alloys and Compounds, 2011. P. 4563-4568, Vol. 509.

[Tong, 1974] Tong H.C. and Wayman. Characteristic temperatures and other properties of thermoelastic martensites. Acta Metall., 1974. p. 887. Vol. 22.

- [Ullakko, 1996] Ullakko, K., Huang, J.K., Kantner,C., O'Handley,R.C. and Kokorin,V.V. Large magnetic field induced strains in Ni<sub>2</sub>MnGa single crystals. Appl.Phys.Letters.. 1996, p.1966. Vol. 69.
- [Ullakko, 1997] Ullakko, K., Huang,J.K., Kokorin,V.V.and O'Handley R.C. 1997. Magnetically controled shape memory effect in Ni<sub>2</sub>MnGa intermetallics. Scripta Mater., 1997. P. 1133-1138. Vol. 36.
- [Vishnoi, 2010] Vishnoi, R, and Kaur,D,. B. Structural and magnetic properties of magnetron sputtered Ni-Mn-Sn ferromagnetic shape memory alloy thin film. Journal of Applied physics, 2010. 193907. Vol. 107.
- [Wang, 2009] Wang, J., Jiang,C., Techapiesancharoenke,R., Bono, D., Allen,S.M. and O'Handley, R. C. Anomalous magnetizations in melt spinning Ni-Mn-Ga. Journal of Applied Physics, 2009. p. 023923. Vol. 106.
- [Wu, 2003] Wu, S.K. and Yang,S.T. Effect of composition on transformation temperatures of Ni-Mn-Ga shape memory alloys. Materials Letters, 2003. p. 4291-4296. Vol. 57.
- [Wu, 2011] Wu, Z. , Liu, Z., Yang, H., Liu, Y. and Wu, G. Martensitic and magnetic transformation behaviors in Mn<sub>50</sub>Ni<sub>42-x</sub>Sn<sub>8</sub>Co<sub>x</sub> polycrystalline alloys. Appl. Phys., 2011. p. 385403. Vol. 44.
- [Xuan, 2008] Xuan, H.C., Deng, Y.,Wang, D.H.,Zhang, C.L., Han Z.D. and Du,Y.W. Effect of annealing on the martensitic transformation and magnetoresistance in Ni-Mn-Sn ribbons. Appl. Phys, 2008. p. 215002. Vol. 41.
- [Zarnetta, 2010] Zarnetta, R., Takashashi,R., Young,Marcus L., Savan,A., Rahim,Y.FM, Frenzel,J., Brunken,H., Chu,YS.,Srivastava,V.,James,RD., Takeuchi,I., Eggeler,G., and Ludwig,A. Identification of quaternary shape memory alloys with near-zero thermal hysteresis and unprecedented functional stability. Advanced Funcional Materials, 2010. p. 1917-23. Vol. 20.

