

ALIATGES MAGNÈTICS NANOCRISTAL·LINS DE BASE FERRO I ALIATGES HEUSLER: PRODUCCIÓ I CARACTERITZACIÓ

Albert Carrillo Berlanga

Per citar o enllaçar aquest document:
Para citar o enlazar este documento:
Use this url to cite or link to this publication:
<http://hdl.handle.net/10803/669074>



<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.ca>

Aquesta obra està subjecta a una llicència Creative Commons Reconeixement-
NoComercial-CompartirIgual

Esta obra está bajo una licencia Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-
CompartirIgual

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-
ShareAlike licence



TESI DOCTORAL

**ALIIATGES MAGNÈTICS NANOCRISTAL·LINS
DE BASE FERRO I ALIIATGES HEUSLER:
PRODUCCIÓ I CARACTERITZACIÓ**

Albert Carrillo Berlanga

2019



TESI DOCTORAL

**ALIATGES MAGNÈTICS NANOCRISTAL·LINS
DE BASE FERRO I ALIATGES HEUSLER:
PRODUCCIÓ I CARACTERITZACIÓ**

Albert Carrillo Berlanga

2019

PROGRAMA DE DOCTORAT EN MEDI AMBIENT

Dirigida per:

Joan Josep Suñol Martínez

Lluïsa Escoda Acero

Tutoritzada per **Joan Josep Suñol Martínez**

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



El Dr. Joan Josep Suñol Martínez i la Dra. Lluïsa Escoda Acero, de la Universitat de Girona

DECLAREM:

Que el treball titulat "Aliatges magnètics nanocristal·lins de base ferro i aliatges Heusler: Producció i caracterització", que presenta l'Albert Carrillo Berlanga per a la obtenció del títol de doctor, ha estat realitzat sota la nostra direcció.

I, perquè així consti i tingui els efectes oportuns, signem aquest document

Signatura

Girona, 4 de juny de 2019

Agraïments

Aquest treball ha estat una tasca que ha tingut lloc durant un llarg període de temps. Durant aquest llarg període de temps han passat moltes coses, he estudiat, treballat i conviscut amb moltes persones que han aportat quelcom a ajudar-me a finalitzar aquest viatge.

Vull donar les gràcies primer de tot i especialment als meus dos directors de tesi, en Joan Josep Suñol i la Lluïsa Escoda. Si no fos per la paciència que han tingut amb mi durant tots aquests anys i per la seva ajuda, això no hauria estat possible. També vull tenir unes paraules per en Gerard Guillament i l'Adrià Ortega. Vam començar el doctorat al mateix temps i vam poder tenir llargues xerrades de com afrontar-ho tot plegat. Ells van acabar fa temps, jo acabo ara, però acabo. Vull agrair a en Josep Massaneda, en Jesús Planella i la Marianna Soler tot el que em van ensenyar i ajudar durant la meva breu etapa de docent a la UdG. Tampoc vull oblidar la meva germana i els meus pares que m'han aguantat tants anys mentre estudiava i que m'han animat a continuar endavant en moments en què jo ja volia llançar la tovallola i, finalment a l'Eva que és la persona que ha hagut d'aguantar més el meu mal humor quan alguna cosa no sortia bé. Ara, després de molt de temps, podré respondre a la seva pregunta de "Ja has acabat el doctorat?" amb un "Sí!".

A tota la gent que he mencionat i a molta d'altra que segur que m'he oblidat i que algun dia m'ho retrauran, dir-vos que aquest treball és, en part, també vostre.

Llista de publicacions

Les següents publicacions deriven del treball dut a terme en aquesta tesi:

- Carrillo, A., Suñol, J.J., Escoda, L. (2013) X-Ray Diffraction Analysis of Magnetic Shape Memory Alloys. Capítol 3 del llibre: X-Ray Diffraction: Structure, Principles and Applications. Nova Science Publishers. Hauppauge (NY), Estats Units d'Amèrica. ISBN: 978-1-62808-593-8.
- Carrillo, A., Escoda, L., Saurina, J., Suñol, J.J. (2018) Structural and magnetic behavior of Fe(Ni,Zr) rich alloys produced by mechanical alloying. AIP Advances 8, 047704. <https://doi.org/10.1063/1.4994144>

Llista d'abreviatures

5M	Estructura martensítica modulada de 5 capes.
7M	Estructura martensítica modulada de 7 capes.
a	Paràmetre de xarxa.
A_f	Temperatura final de la transformació martensita-austenita.
A_s	Temperatura inicial de la transformació martensita-austenita.
B2	Estructura cúbica tipus ClCs (classificació Strukturbericht).
CIF	<i>Crystallographic information file</i> : Fitxer d'informació cristal·logràfica.
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i> : Calorimetria diferencial.
ε	Índex de microdeformacions.
EDX	<i>Energy dispersive X-ray</i> : Tècnica de microanàlisi per dispersió de raigs X.
FC	Mesura termomagnètica en refredament quan s'aplica un camp extern.
FH	Mesura termomagnètica en escalfament quan s'aplica un camp extern.
H_c	Coercitivitat magnètica.
MMF	Materials magnètics amb memòria de forma.
L	Grandària cristal·lina.
$L1_0$	Estructura tetragonal dels aliatges Heusler (classificació Strukturbericht).
$L2_1$	Estructura cúbica dels aliatges Heusler (classificació Strukturbericht).
M_f	Temperatura final de la transformació austenita-martensita.
M_r	Magnetització romanent.
M_s	Temperatura inicial de la transformació austenita-martensita.
M_s	Magnetització de saturació.
ρ	Densitat de dislocacions.
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i> : Microscopia electrònica de rastreig.
T_C	Temperatura de Curie.
VSM	<i>Vibrating sample magnetometry</i> : Magnetometria de mostra vibrant.
X_2YZ	Composició dels aliatges estequiòmètrics tipus Heusler.
ZFC	Mesura termomagnètica en refredament en absència de camp extern.

Índex de figures

1.1	Origen dels moments magnètics atòmics. Poden ésser deguts al moment magnètic orbital L o al moment intrínsec dels electrons (espín) S	5
1.2	Tipus de magnetisme present als diferents elements a temperatura ambient. De color groc els ferromagnètics, blau fosc antiferromagnètics, vermell paramagnètics i blau cel diamagnètics.	6
1.3	Comparació dels moments magnètics d'un material paramagnètic per camp nul i camp aplicat en la direcció z positiva (verticalment). Els moments tendeixen a orientar-se amb el camp.	6
1.4	Comparació dels moments magnètics d'un material diamagnètic per camp nul i camp aplicat en la direcció z positiva (verticalment). Els moments tendeixen a orientar-se en oposició al camp.	7
1.5	Exemplificació del moviment de dominis magnètics en un material ferromagnètic, on la direcció d'un dels dominis coincideix amb la del camp, a mesura que s'augmenta el camp extern. Des de la distribució aleatòria dels dominis (a) fins a la saturació del material amb només un domini existent, el de la direcció del camp \vec{H} (d).	8
1.6	Cicle d'histèresi d'un material ferromagnètic mostrant els punts d'inducció magnètica de saturació B_s , de romanència B_r i el camp coercitiu \vec{H}_c	8
1.7	Cicles d'histèresi d'un material ferromagnètic dur (a) i tou (b)	9
1.8	Disposició dels moments magnètics per a les tres variants del ferromagnetisme amb un camp $\vec{H} = +H_z$	9
1.9	Famílies de materials magnètics nanocristal·lins i amorfs en funció de la seva permeabilitat magnètica i inducció de saturació [11]	11
1.10	Diagrama mostrant el camp coercitiu en funció de la mida cristal·lina. [12]	12
1.11	Cel·la bàsica d'una fase austenita $L2_2$ (Heusler) amb quatre cubs centrats a les cares (fcc) indicats. Els àtoms vermells i verds corresponents a posicions X, els blaus Y i els grocs Z.	16

1.12	Cel·la de la fase austenita $L2_1$ d'una mostra de composició arbitrària vist en 3D i lateralment.	17
1.13	Cel·la de la fase austenita $B2$ de composició arbitrària vista en 3D i lateralment a esquerra i dreta respectivament.	17
1.14	Relació entre les cel·les de la fase austenita $L2_1$ i la martensita $L1_0$ d'una mostra amb composició arbitrària marcades amb línies blaves i vermelles respectivament.	18
1.15	Cel·la de la fase martensita $L1_0$ d'una mostra de composició arbitrària vista en 3D, lateralment i des de dalt.	19
1.16	Cel·la de la fase martensita modulada de set capes ($7M$ o $14M$) d'una mostra de composició arbitrària amb seqüència d'apilament $(5\bar{2})_2$ vista en 3D i lateralment a l'esquerra i la dreta respectivament.	20
1.17	Cel·la de la fase martensita modulada de cinc capes ($5M$ o $10M$) d'una mostra de composició arbitrària amb seqüència d'apilament $(3\bar{2})_2$ vista en 3D i lateralment a l'esquerra i la dreta respectivament.	20
2.1	Esquema del moviment de les partícules dins d'un micromolí planetari. Imatge extreta de Briseghini (2006) [50]	27
2.2	micromolins Pulverisette 7 (esquerra) i SPEX M8000 (dreta) que s'han emprat per a l'aliat mecànic.	28
2.3	Espectre d'emissió de raigs X del coure mostrant les línies $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ i $K\beta$	31
2.4	Espectre d'emissió de raigs X del coure mostrant les línies $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ i $K\beta$	31
2.5	Anells de difracció d'una mostra d'hexaborur de lantani (LaB_6).	32
2.6	Representació gràfica de la llei de Bragg	32
2.7	Difractòmetre Bruker AXS D8 Advance	33
2.8	Perfil de pic gaussià i lorentzià	35
2.9	Perfil de pic pseudo-Voigt ià per diferents valors del pes η de la part gaussiana.	36
2.10	Finestra de treball dels diferents programaris per a dur a terme l'anàlisi de Rietveld	40
2.11	Equip de microscòpia electrònica de rastreig. A la part de davant es pot observar la columna d'acceleració d'electrons.	42
2.12	Magnetòmetre de mostra vibrant de la casa Lake-Shore	43
2.13	Esquema de treball per a l'estudi de les mostres nanocristal·lines en base ferro (dalt) i de les mostres de materials magnètics amb memòria de forma (baix).	44
3.1	Difractograma de la mostra $Fe_{80}Nb_7B_{12}Cu_1$ abans d'ésser mòlta.	49

3.2	Evolució dels patrons de difracció de les mostres de $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ mòltes amb el micromolí: a) P7 i b) SPEX	50
3.3	Difractogrames experimental i calculat de la mostra $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ sense mòlta.	53
3.4	Difractogrames experimental i calculat de la mostra $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ amb 5h de mòlta.	54
3.5	Difractogrames experimental i calculat de la mostra $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ amb 20h de mòlta.	54
3.6	Difractogrames experimental i calculat de la mostra $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ amb 80h de mòlta.	55
3.7	Evolució del paràmetre de cel·la de la fase principal al llarg de la mòlta de la mostra $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$	56
3.8	Evolució de la grandària cristal·lina de la fase principal de la mostra $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ amb la mòlta. (Escala logarítmica)	57
3.9	Evolució de l'índex de microdeformacions de la fase principal de la mostra $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ amb la mòlta.	58
3.10	Evolució de la densitat de dislocacions de la fase principal de la mostra $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ amb la mòlta.	59
3.11	Evolució del percentatge de cada fase de la mostra $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ al llarg de la mòlta.	61
3.12	Forma dels grans nanomètrics després de 80 hores de mòlta de la fase principal de la mostra $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ segons el model de Popa.	61
3.13	Mostra $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ sense mòlta.	62
3.14	Evolució dels patrons de difracció de les mostres de $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ mòltes amb el micromolí: a) P7 i b) SPEX.	64
3.15	Difractogrames experimental i calculat de la mostra $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ sense mòlta.	65
3.16	Difractogrames experimental i calculat de la mostra $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ amb 5h de mòlta.	66
3.17	Difractogrames experimental i calculat de la mostra $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ amb 20h de mòlta.	66
3.18	Difractogrames experimental i calculat de la mostra $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ amb 80h de mòlta.	67
3.19	Evolució del paràmetre de cel·la amb la mòlta de la fase principal de la mostra $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$	68
3.20	Evolució de la grandària cristal·lina amb la mòlta de la fase principal de la mostra $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$	69

3.21	Evolució de l'índex de microdeformacions amb la mòlta de la fase principal de la mostra $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$	70
3.22	Evolució de la densitat de dislocacions amb la mòlta de la fase principal de la mostra $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$	71
3.23	Evolució del percentatge de cada fase de la mostra $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ al llarg de la mòlta.	72
3.24	Forma dels grans nanomètrics després de 80 hores de mòlta de la fase principal de la mostra $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ segons el model de Popa.	73
3.25	Imatges SEM de la mostra $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ al cap de vuitanta hores de mòlta amb el micromolí P7. A l'esquerra una perspectiva general (Barra d'escala: $10\mu\text{m}$) i a la dreta una aglomeració de partícules (Barra d'escala: $2\mu\text{m}$).	74
3.26	Imatges SEM de la mostra $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ al cap de vuitanta hores de mòlta amb el micromolí SPEX. A l'esquerra una perspectiva general (Barra d'escala: $10\mu\text{m}$) i a la dreta una aglomeració de partícules (Barra d'escala: $2\mu\text{m}$).	74
3.27	Imatges SEM de la mostra $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ al cap de vuitanta hores de mòlta amb el micromolí P7. A l'esquerra una visió general (Barra d'escala: $10\mu\text{m}$) i a la dreta una porció augmentada (Barra d'escala: $2\mu\text{m}$).	75
3.28	Imatges SEM de la mostra $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ al cap de vuitanta hores de mòlta amb el micromolí SPEX. Visió a escala de $2\mu\text{m}$	75
3.29	Freqüència de mides de partícula de les mostres de $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ i $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ mòltes amb micromolins P7 i SPEX durant 80 hores.	77
3.30	Corbes DSC de les mostres de $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ i $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ mòltes amb micromolins P7 i SPEX durant 80 hores. \circ i $*$ representen l'inici i el màxim del procés cristal·lí respectivament.	78
3.31	Ajust lineal amb el mètode de Kissinger de les mostres de $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ i $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ mòltes durant 80 hores amb ambdós micromolins.	79
3.32	Cicle d'histèresi de les mostres mòltes durant 80 hores amb ambdós micromolins amb un <i>inset</i> que mostra augmentada la zona central.	82
3.33	Comparativa del moviment dels contenidors en un micromolí tipus <i>shaker</i> (esquerre) i planetari (dreta) [102].	85
3.34	Canvi dels paràmetres en funció de la velocitat angular. A: Energia d'impacte (sense lliscament), B: Freqüència efectiva (mida petita de boles), C: Energia d'impacte (amb lliscament), D: Freqüència efectiva (mida gran de boles) [104]	85

3.35	Relació entre el període i el temps de vol [94]	87
3.36	Fase obtinguda en funció de les condicions de mòlta en un aliatge NiZr [107].	89
3.37	Grandària dels nanocristalls d'una fase rica en Fe mòlta en un micromolí P7 a diferents freqüències de rotació [104].	89
4.1	Patrons de difracció de les mostres $Fe_{75}Co_{10}Nb_6B_9$ i $Fe_{65}Co_{20}Nb_6B_9$ abans de la mòlta	92
4.2	Evolució dels patrons de difracció de les mostres de $Fe_{75}Co_{10}Nb_6B_9$ i $Fe_{65}Co_{20}Nb_6B_9$	94
4.3	Difractogrames experimental i calculat de les mostres Co_{10} i Co_{20} sense mòlta.	96
4.4	Difractogrames experimental i calculat de les mostres Co_{10} i Co_{20} amb 10h de mòlta.	96
4.5	Difractogrames experimental i calculat de les mostres Co_{10} i Co_{20} amb 20h de mòlta.	97
4.6	Difractogrames experimental i calculat de les mostres Co_{10} i Co_{20} amb 40h de mòlta.	98
4.7	Difractogrames experimental i calculat de les mostres Co_{10} i Co_{20} amb 80h de mòlta.	99
4.8	Evolució del paràmetre de cel·la al llarg de la mòlta de la fase principal de les mostres Co_{10} i Co_{20}	100
4.9	Evolució de la grandària cristal·lina de la fase principal de les mostres Co_{10} i Co_{20} al llarg de la mòlta.	101
4.10	Evolució de l'índex de microdeformacions de la fase principal de les mostres Co_{10} i Co_{20} al llarg de la mòlta.	103
4.11	Evolució de la densitat de dislocacions de les mostres Co_{10} i Co_{20} en funció del temps de mòlta.	104
4.12	Evolució del percentatge de cada fase de les mostres Co_{10} i Co_{20} al llarg de la mòlta.	106
4.13	Forma dels grans nanomètrics després de 80 hores de mòlta de les mostres Co_{10} i Co_{20} segons el model de Popa	106
4.14	Imatges SEM de la mostra Co_{10} al cap de vuitanta hores de mòlta. A l'esquerra una perspectiva general (Barra d'escala: $10\mu m$) i a la dreta una aglomeració de partícules (Barra d'escala: $2\mu m$).	107
4.15	Imatges SEM de la mostra Co_{20} al cap de vuitanta hores de mòlta. A l'esquerra una perspectiva general (Barra d'escala: $10\mu m$) i a la dreta una aglomeració de partícules (Barra d'escala: $2\mu m$).	107

4.16	Distribució de la mida de gra després de 80 hores de mòlta de les mostres de $\text{Fe}_{75}\text{Co}_{10}\text{Nb}_6\text{B}_9$ i $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{20}\text{Nb}_6\text{B}_9$	108
4.17	Ajust lineal amb el mètode de Kissinger de les mostres $\text{Fe}_{75}\text{Co}_{10}\text{Nb}_6\text{B}_9$ i $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{20}\text{Nb}_6\text{B}_9$ mòltes durant 80h.	109
4.18	DSC de les mostres de $\text{Fe}_{75}\text{Co}_{10}\text{Nb}_6\text{B}_9$ i $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{20}\text{Nb}_6\text{B}_9$ mòltes durant 80 hores. \circ i $*$ representen l'inici i el màxim del procés cristal·lí respectivament.	110
4.19	Moments magnètics del Fe i el Co en aliatges binaris de diferents composicions (A partir de [124]) (esquerre). Magnetització de saturació d'aliatges $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ com a funció de la composició (A partir de [125] (dreta)). . .	111
4.20	Magnetització de saturació d'aliatges amorfs i nanocristal·lins de base Fe o Fe-Co [128].	112
4.21	Cicle d'histeresi de les mostres de $\text{Fe}_{75}\text{Co}_{10}\text{Nb}_6\text{B}_9$ i $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{20}\text{Nb}_6\text{B}_9$ mòltes durant 80 hores.	112
4.22	Evolució de les components reals i imaginària de la susceptibilitat magnètica de les mostres $\text{Fe}_{75}\text{Co}_{10}\text{Nb}_6\text{B}_9$ i $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{20}\text{Nb}_6\text{B}_9$ per diferents freqüències	114
4.23	Comparativa entre els paràmetres de xarxa de $\text{Fe}_{85}\text{Nb}_6\text{B}_9$, $\text{Fe}_{75}\text{Co}_{10}\text{Nb}_6\text{B}_9$ i $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{20}\text{Nb}_6\text{B}_9$	117
4.24	Comparativa entre les grandàries cristal·lines de $\text{Fe}_{85}\text{Nb}_6\text{B}_9$, $\text{Fe}_{75}\text{Co}_{10}\text{Nb}_6\text{B}_9$ i $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{20}\text{Nb}_6\text{B}_9$	117
4.25	Comparativa entre els índex de microdeformacions de $\text{Fe}_{85}\text{Nb}_6\text{B}_9$, $\text{Fe}_{75}\text{Co}_{10}\text{Nb}_6\text{B}_9$ i $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{20}\text{Nb}_6\text{B}_9$	118
4.26	Comparativa entre els paràmetres de xarxa de $\text{Fe}_{85-x}\text{Co}_x\text{Nb}_6\text{B}_9$ i $\text{Fe}_{85-x}\text{Ni}_x\text{Nb}_6\text{B}_9$, $x=10,20$	118
4.27	Comparativa entre els índex de microdeformacions de $\text{Fe}_{85-x}\text{Co}_x\text{Nb}_6\text{B}_9$ i $\text{Fe}_{85-x}\text{Ni}_x\text{Nb}_6\text{B}_9$, $x=10,20$	119
4.28	Comparativa entre els índex de microdeformacions de $\text{Fe}_{85-x}\text{Co}_x\text{Nb}_6\text{B}_9$ i $\text{Fe}_{85-x}\text{Ni}_x\text{Nb}_6\text{B}_9$, $x=10,20$	120
4.29	Pastilla (diàmetre 10 mm).	121
4.30	Coercitivitat en funció de la temperatura dels aliatges $\text{Fe}_{85}\text{Nb}_6\text{B}_9$, $\text{Fe}_{75}\text{Co}_{10}\text{Nb}_6\text{B}_9$ i $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{20}\text{Nb}_6\text{B}_9$ molturats durant 80 hores i compactats.	122
5.1	Patró de difracció teòric d'una mostra de fase austenita amb una estructura $L2_1$, composició estequiomètrica $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Sn}_{25}$ i un paràmetre de xarxa de 6.0074\AA	126
5.2	Comparació dels patrons de difracció teòrics de dues mostres de fase austenita amb estructures $L2_1$ i $B2$ amb paràmetres de xarxa de 6.0074\AA i 3.0036\AA respectivament i amb composició estequiomètrica $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Sn}_{25}$	127

5.3	Patró de difracció teòric d'una mostra de fase martensita amb estructura $L1_0$, composició no estequiomètrica $Ni_{50}Mn_{45}Sn_5$ i paràmetres de xarxa $a=7.6073\text{\AA}$ i $c=6.9877\text{\AA}$	128
5.4	Patró de difracció teòric d'una mostra de fase martensita amb una estructura ortoròmbica no modulada, composició estequiomètrica $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ i paràmetres de xarxa $a=5.9\text{\AA}$, $b=5.7\text{\AA}$ i $c=5.5\text{\AA}$	129
5.5	Difractogrames experimental i calculat d'una mostra de fase austenita amb estructura $L2_1$ amb composició no estequiomètrica $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$	131
5.6	Imatges SEM de la mostra $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$ en forma d'encenall amb vista lateral i lateral-superficial a esquerra i dreta respectivament.	132
5.7	Difractogrames experimental i calculat d'una mostra de fase austenita amb estructura $B2$ amb composició no estequiomètrica $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$	133
5.8	Difractogrames experimental i calculat d'una mostra de fase martensita amb estructura $L1_0$ amb composició no estequiomètrica $Ni_{50}Mn_{45}In_5$	135
5.9	En negre, el difractograma experimental d'una mostra d'estructura modulada de fase martensita de cinc capes ($5M$ or $10M$) amb una composició no estequiomètrica $Ni_{50}Mn_{35.5}In_{14.5}$. En vermell, la superposició del difractograma teòric d'una estructura ortoròmbica de la mateixa composició no estequiomètrica.	138
5.10	Difractograma experimental d'una mostra de composició no estequiomètrica $Mn_{50}Ni_{42.5}Sn_{7.5}$ que presenta una fase martensita amb estructura modulada de set capes ($7M$ o $14M$).	141

Índex de taules

1.1	Elements ferromagnètics a temperatura ambient i la seva temperatura de Curie T_C corresponent.	10
1.2	Composició dels aliatges que s'estudien indicant el grup al qual pertanyen.	22
3.1	Grandària de les partícules i puresa dels precursors de les mostres. . . .	47
3.2	Reflexions presents en el difractograma de la mostra $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ i fase a què corresponen.	51
3.3	Paràmetres de refinament Rietveld per a l'ajust de la mostra $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ mòlta amb el micromolí P7. A 0h, bcc-Fe, a 5h, 20h i 80h, solució sòlida fase bcc-Fe.	52
3.4	Paràmetres de refinament Rietveld per a l'ajust de la mostra $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ mòlta amb el micromolí SPEX. A 0h, bcc-Fe, a 5h, 20h i 80h, solució sòlida fase bcc-Fe.	52
3.5	Paràmetre de cel·la de la fase principal en funció del temps de mòlta de la mostra $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$	55
3.6	Grandària cristal·lina de la fase principal de la mostra $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ a diferents temps de mòlta.	56
3.7	Índex de microdeformacions de la fase principal de la mostra $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ a diferents temps de mòlta.	57
3.8	Vector de Burgers en funció de l'estructura cristal·logràfica.	58
3.9	Densitat de dislocacions de la fase principal de la mostra $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ a diferents temps de mòlta.	59
3.10	Percentatge de fase de la mostra $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ mòlta amb el micromolí P7 (5h, 20h i 80h, solució sòlida amb estructura bcc-Fe).	60
3.11	Percentatge de fase de la mostra $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ mòlta amb el micromolí SPEX (5h, 20h i 80h, solució sòlida amb estructura bcc-Fe).	60
3.12	Reflexions presents en el difractograma de la mostra $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ i fase a què corresponen.	62
3.13	Paràmetres de refinament Rietveld per a l'ajust de la mostra $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ mòlta amb el micromolí P7.	65

3.14	Paràmetres de refinament Rietveld per a l'ajust de la mostra $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ mòlta amb el micromolí SPEX.	65
3.15	Paràmetre de cel·la en funció del temps de mòlta de la fase principal de la mostra $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$	68
3.16	Grandària cristal·lina de la fase principal de la mostra $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ per diferents temps de mòlta.	69
3.17	Índex de microdeformacions de la fase principal de la mostra $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ per diferents temps de mòlta.	70
3.18	Densitat de dislocacions de la fase principal de la mostra $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ a diferents temps de mòlta.	71
3.19	Percentatge de fase de la mostra $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ mòlta amb el micromolí P7.	71
3.20	Percentatge de fase de la mostra $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ mòlta amb el micromolí SPEX.	71
3.21	Paràmetres d'ajust de la distribució LogNormal	76
3.22	Energies d'activació de les mostres de $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ i $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ mòltes durant 80 hores amb ambdós micromolins.	80
3.23	Coercitivitat (H_c) i magnetització de saturació (M_s) de cada mostra en funció del micromolí.	81
3.24	Raó de quadratura (M_r/M_s) per a les diferents mostres.	83
4.1	Reflexions presents en els difractogrames i fase a què corresponen.	93
4.2	Paràmetres d'ajust Rietveld dels difractogrames de la mostra $\text{Fe}_{75}\text{Co}_{10}\text{Nb}_6\text{B}_9$	95
4.3	Paràmetres d'ajust Rietveld dels difractogrames de la mostra $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{20}\text{Nb}_6\text{B}_9$	95
4.4	Paràmetre de cel·la en funció del temps de mòlta de la fase principal de les mostres Co_{10} i Co_{20} (bcc-Fe per a 0h, solució sòlida en base bcc-Fe per a la resta de temps).	99
4.5	Grandària cristal·lina de la fase principal de les mostres Co_{10} i Co_{20} al llarg de la mòlta.	101
4.6	Índex de microdeformacions de la fase principal de les mostres Co_{10} i Co_{20} al llarg de la mòlta (bcc-Fe per a 0h, solució sòlida en base bcc-Fe per a la resta de temps).	102
4.7	Densitat de dislocacions de la fase principal de les mostres Co_{10} i Co_{20} al llarg de la mòlta.	102
4.8	Percentatge de fase de la mostra $\text{Fe}_{75}\text{Co}_{10}\text{Nb}_6\text{B}_9$ al llarg de la mòlta.	104
4.9	Percentatge de fase de la mostra $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{20}\text{Nb}_6\text{B}_9$ al llarg de la mòlta.	105

4.10	Paràmetres d'ajust de la distribució LogNormal	108
4.11	Coercitivitat (H_c) i magnetització de saturació (M_s) de cada mostra. . .	113
4.12	Raó de quadratura (M_r/M_s) per a les diferents mostres.	113
4.13	Resultats de la mostra $Fe_{85}Nb_6B_9$ [135].	115
4.14	Resultats de la mostra $Fe_{75}Ni_{10}Nb_6B_9$ [135].	116
4.15	Resultats de la mostra $Fe_{65}Ni_{20}Nb_6B_9$ [135].	116
4.16	Coercitivitat dels aliatges $Fe_{85}Nb_6B_9$, $Fe_{75}Co_{10}Nb_6B_9$ i $Fe_{65}Co_{20}Nb_6B_9$ molturats durant 80 hores i compactats.	121
4.17	Coercitivitat a diferents temperatures d'aliatges de base Fe obtinguts per mòlta mecànica i compactats.	122
5.1	Conjunt bàsic de paràmetres per a la generació del fitxer CIF per a la mostra no estequiomètrica de composició $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$ en la forma d'una cel·la cúbica $L2_1$	132
5.2	Conjunt bàsic de paràmetres per a la generació del fitxer CIF per a la mostra no estequiomètrica de composició $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$ en la forma d'una cel·la cúbica $B2$	134
5.3	Conjunt bàsic de paràmetres per a la generació del fitxer CIF per a la mostra no estequiomètrica de composició $Ni_{50}Mn_{45}In_5$ en la forma d'una cel·la tetragonal $L1_0$	136
5.4	Conjunt bàsic de paràmetres per a la generació del fitxer CIF per a la mostra no estequiomètrica de composició $Ni_{50}Mn_{35.5}In_{14.5}$ en la forma d'un conjunt de cinc capes de cel·les del tipus ortoròmbic $L1_0$	137
5.5	Conjunt bàsic de paràmetres per a la generació del fitxer CIF per a la mostra no estequiomètrica de composició $Ni_{50}Mn_{35.5}In_{14.5}$ en la forma d'una cel·les del tipus ortoròmbic $L1_0$	139
5.6	Conjunt bàsic de paràmetres per a la generació del fitxer CIF per a la mostra no estequiomètrica de composició $Ni_{50}Mn_{35.5}In_{14.5}$ en la forma d'una cel·la ortoròmbica del tipus $L2_1$	139
5.7	Conjunt bàsic de paràmetres per a la generació del fitxer CIF per a la mostra no estequiomètrica de composició $Mn_{50}Ni_{42.5}Sn_{7.5}$ en la forma d'una cel·la monoclínic de set capes del tipus $L1_0$	143
5.8	Conjunt bàsic de paràmetres per a la generació del fitxer CIF per a la mostra no estequiomètrica de composició $Mn_{50}Ni_{42.5}Sn_{7.5}$ en la forma d'una cel·la monoclínic del tipus $L1_0$	144

Índex

Llista de publicacions	IV
Llista d'abreviatures	VI
Índex de figures	VIII
Índex de taules	XVI
Resum/Resumen/Abstract	XXIV
Introducció general	1
1 Introducció i objectius	3
1.1 El magnetisme	4
1.2 Materials ferromagnètics tous	10
1.3 Materials ferromagnètics nanocristal·lins	11
1.3.1 NANOPERM	13
1.3.2 HITPERM	13
1.3.3 FINEMET	15
1.4 Materials magnètics amb memòria de forma	15
1.5 Objectius	21
Metodologia	23
2 Tècniques de producció i anàlisi	25
2.1 Tècniques de producció	25
2.1.1 Aliat mecànic	25
2.1.2 Fusió en forn d'arc elèctric	28
2.1.3 Solidificació ràpida	29
2.2 Tècniques d'anàlisi	30
2.2.1 Difracció de raigs X	30
2.2.2 Mètodes d'ajust dels difractogrames	33

2.2.2.1	Mètode de Rietveld	33
2.2.2.2	Microestructura	38
2.2.2.3	Mètode de Popa	38
2.2.2.4	Programari d'ajust dels difractogrames	39
2.2.3	Calorimetria diferencial	40
2.2.4	Microscòpia i microanàlisi (SEM i EDX)	42
2.2.5	Caracterització magnètica (VSM, Coercitivitat i Susceptibilitat AC)	43
2.3	Metodologia de treball	44
Resultats i discussió		45
3	Producció i anàlisi d'aliatges $\text{Fe}_{80}\text{X}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ (X=Nb,NiZr)	47
3.1	Introducció	47
3.2	$\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$	48
3.2.1	Anàlisi per Rietveld	52
3.3	$\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$	62
3.3.1	Anàlisi per Rietveld	63
3.4	Anàlisi morfològica	73
3.5	Comportament tèrmic	78
3.6	Comportament magnètic	81
3.7	Comparació dels micromolins	84
4	Producció i anàlisi d'aliatges $\text{Fe}_{85-x}\text{Co}_x\text{Nb}_6\text{B}_9$ (x=10,20)	91
4.1	Introducció	91
4.2	Anàlisi per Rietveld	92
4.3	Anàlisi morfològica	107
4.4	Comportament tèrmic	108
4.5	Comportament magnètic	110
4.6	Comparació amb aliatges amb Ni	115
4.7	Compactació	120
5	Materials magnètics amb memòria de forma	125
5.1	Introducció	125
5.2	$\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Sn}_{10}$	130
5.3	$\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{40}\text{In}_{10}$	133
5.4	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{In}_5$	135
5.5	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35.5}\text{In}_{14.5}$	136
5.6	$\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{42.5}\text{Sn}_{7.5}$	140

6 Conclusions	145
Bibliografia	149

Resum

Aquest treball tracta sobre la producció i la caracterització de materials nanocristallins de base Fe magnèticament tous i de materials magnètics amb memòria de forma tipus Heusler. La part experimental es divideix en tres apartats diferenciats en funció de la tipologia d'aliatges que s'analitzen. El primer grup d'aliatges són de la família dels NANOPERM: $\text{Fe}_{80}\text{X}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ ($\text{X}=\text{Nb}, \text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30}$). Aquests aliatges es sotmeten a mòlta mecànica durant diferents temps (fins a 80h) emprant o bé un micro-molí tipus planetari o bé un tipus agitador. A través dels difractogrames a diferents temps de mòlta se n'extreuen diversos paràmetres microestructurals emprant el mètode de Rietveld (paràmetre de xarxa, grandària cristal·lina i índex de microdeformacions). Finalitzada la mòlta es duen a terme una caracterització tèrmica i una de magnètica per obtenir l'energia d'activació de creixement cristal·lí i la magnetització de saturació i camp coercitiu respectivament. El segon bloc tracta sobre aliatges tipus HITPERM: $\text{Fe}_{85-x}\text{Co}_x\text{Nb}_6\text{B}_9$ ($x=10, 20$). Igual que les mostres NANOPERM aquestes són sotmeses a mòlta mecànica durant 80h i finalitzada aquesta es compara el producte resultat en funció del contingut en Co. Es procedeix igualment a una anàlisi tèrmica i magnètica. Finalment, en els materials magnètics amb memòria de forma tipus Heusler, s'estudien les diferents estructures que presenten en les fases austenita i martensita i s'analitza el potencial del programari MAUD per a la generació de fitxers d'informació cristal·logràfica CIF i posterior anàlisi d'aquests materials.

En els aliatges del primer bloc es constata que un cop finalitzada la mòlta tots els elements s'incorporen a una solució sòlida bcc-Fe amb l'aparició d'una fase Nb(B) durant aquest procés en la mostra que conté Nb. El comportament magnètic no presenta relació amb l'equip emprat durant aquesta mòlta mentre que sí que hi està relacionada l'energia d'activació de creixement cristal·lí. Quant a les mostres del segon bloc, durant la mòlta es forma novament una solució sòlida bcc-Fe igual que amb els NANOPERM. El mateix passa amb la presència d'una fase Nb(B). El contingut de Co sembla no tenir efecte en la grandària cristal·lina ni en el valor de la magnetització de saturació però sí que té efecte en l'energia d'activació de creixement cristal·lí i en la coercitivitat, valors que són més grans com més contingut de Co tingui la mostra. Finalment, en els aliatges tipus Heusler amb memòria de forma, el programari emprat és adequat per a la generació de fitxers d'informació cristal·logràfica i anàlisi per Rietveld de les fases austenita i martensita no modulada. En el cas d'estructures amb modulació, cal explorar noves vies.

Resumen

Este trabajo trata sobre la producción y la caracterización de materiales nanocristalinos de base Fe magnéticamente blandos y de materiales magnéticos con memoria de forma tipo Heusler. La parte experimental se divide en tres apartados diferenciados en función de la tipología de aleaciones que se analizan. El primer grupo de aleaciones son de la familia de los NANOPERM: $\text{Fe}_{80}\text{X}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ ($\text{X}=\text{Nb}, \text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30}$). Estas aleaciones se someten a molienda mecánica durante diferentes tiempos (hasta 80h) usando o bien un micromolino tipo planetario o bien uno tipo agitador. Mediante los difractogramas a diferentes tiempos de molienda se extraen varios parámetros microestructurales usando el método de Rietveld (parámetro de red, tamaño cristalino e índice de microdeformaciones). Finalizada la molienda se llevan a cabo una caracterización térmica y una de magnética para obtener la energía de activación de crecimiento cristalino y la magnetización de saturación y campo coercitivo respectivamente. El segundo bloque trata sobre aleaciones HITPERM: $\text{Fe}_{85-x}\text{Co}_x\text{Nb}_6\text{B}_9$ ($x=10, 20$). Igual que las muestras NANOPERM estas son sometidas a molienda mecánica durante 80h y finalizada esta se compara el producto resultante en función del contenido en Co. Se procede de igual forma a un análisis térmico y magnético. Finalmente, en los materiales magnéticos con memoria de forma tipo Heusler, se estudian las diferentes estructuras que presentan las fases austenita y martensita y se analiza el potencial del software MAUD para la generación de ficheros de información cristalográfica CIF y posterior análisis de estos materiales.

En las aleaciones del primer bloque se constata que una vez finalizada la molienda todos los elementos se incorporan a una solución sólida bcc-Fe con la aparición de una fase Nb(B) durante este proceso en la muestra que contiene Nb. El comportamiento magnético no presenta relación con el equipo usado durante esta molienda en cambio sí que está relacionada con el equipo la energía de activación de crecimiento cristalino. Respecto a las muestras del segundo bloque, durante la molienda se forma nuevamente una solución sólida bcc-Fe igual que con los NANOPERM. Lo mismo pasa con la presencia de una fase Nb(B). El contenido de Co no parece tener efecto en el tamaño cristalino ni en el valor de la magnetización de saturación pero sí que tiene efecto en la energía de activación de crecimiento cristalino y en la coercitividad, valores que son mayores como más contenido de Co tenga la muestra. Finalmente, en las aleaciones tipo Heusler con memoria de forma, el software usado es adecuado para la generación de ficheros de información cristalográfica y análisis por Rietveld de las fases austenita y martensita no modulada. En el caso de estructuras con modulación, hace falta explorar nuevas vías.

Abstract

This work is focused on the production and characterization of: Fe based nanocrystalline soft magnetic materials and Heusler magnetic shape memory alloys. The experimental part of this work is divided in three parts related with the typology of alloy analyzed. The first group of alloys are NANOPERM family: $\text{Fe}_{80}\text{X}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ ($\text{X}=\text{Nb}$, $\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30}$). These alloys are milled at different milling times (up to 80h) using either a planetary mill or a shaker mill. From X-ray diffraction patterns at different milling times microstructural parameters are extracted using Rietveld method (cell parameter, crystalline size and microdeformation index) are extracted using Rietveld method. When milling is finished, thermal and magnetic characterizations are done in order to obtain crystalline growth activation energy and saturation magnetization and coercivity respectively. The second block focuses on HITPERM alloys: $\text{Fe}_{85-x}\text{Co}_x\text{Nb}_6\text{B}_9$ ($x=10, 20$). Like NANOPERM samples, these ones are milled mechanically for 80h and after the milling the resulting alloys are compared in function of their Co content. After that, thermal and magnetic analyses are proceeded. Finally, the different structures of the different phases of Heusler magnetic shape memory alloys are studied using MAUD software. The capacity of this software to generate crystallographic information files CIF and subsequent analysis is analyzed.

First block alloys show that when the milling is finished all the elements are incorporated into a bcc-Fe solid solution with the presence of Nb(B) phase during the milling process in the sample that contains Nb. Magnetic behavior doesn't show a relation with the milling equipment used meanwhile crystalline growth activation energy does. Second group samples, after the milling process, show the presence of a Fe-based solid solution, the same that detected in NANOPERM alloys. The same can be said about Nb(B) phase. The content of Co doesn't seem to have effect in the crystalline size and in the saturation magnetization. In the other hand, it has effect in the crystalline growth activation energy and coercivity. Higher contents of Co mean higher activation energy and higher coercivity. Finally, in Heusler magnetic shape memory alloys, the used software is adequate for the generation of crystallographic information files and for Rietveld analysis of austenite and non-modulated martensite phases. If modulation is present in structures, another ways to analyze them must be explored.

INTRODUCCIÓ GENERAL

Capítol 1

Introducció i objectius

Al llarg dels segles els éssers humans han modelat els diferents materials per tal de satisfer llurs necessitats particulars a cada època. Des dels humans prehistòrics que treballaven les pedres per a emprar-les com a puntes de fletxa fins a l'home actual que manipula els materials a escala microscòpica per a obtenir components per a dispositius electrònics.

L'escala en què s'han estudiat els materials s'ha anat reduint al llarg del temps, al mateix temps que avançava la ciència i la tecnologia, fins arribar a l'actualitat on ja no s'estudien només els materials en les escales macroscòpica i microscòpica sinó que també en la nanomètrica.

Dins de la gran diversitat de materials existents, els materials magnètics han estat utilitzats ininterrompudament des que es descobriren segles enrere. Al món occidental fou Tales de Milet, al segle VI a.C., qui descobrí un tipus de mineral que n'atreia d'altres d'iguals així com també el ferro. Aquest mineral és el que avui dia es coneix com a magnetita (Fe_2O_3). Fins que no es desenvolupà la mecànica quàntica a començaments del segle XX no s'entengué completament aquest fenomen, fet que no impedí que el magnetisme fos utilitzat, sobretot en navegació, i que, durant la segona meitat del segle XIX, James Clerk Maxwell en formulés les equacions que el governaven juntament amb l'electricitat. Les equacions de Maxwell de l'electromagnetisme en el buit, que després es formularen tenint en compte la presència de materials són:

- $\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho$
- $\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$
- $\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$
- $\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$

on ρ , \vec{J} , \vec{D} , \vec{E} , \vec{B} i \vec{H} són la densitat de càrrega, la densitat de corrent, el desplaçament, el camp elèctric, la inducció magnètica i camp magnètic respectivament.

Avui dia, les aplicacions dels materials magnètics i el magnetisme en sí són moltes i diverses. Hom les pot trobar en qualsevol àmbit de la vida quotidiana partint de la utilització de brúixoles, que ja s'empraven segles enrere, passant pels electroimants i fins arribar als motors elèctrics i les cuines d'inducció magnètica que tenim a les nostres llars en l'actualitat. Aquests són només alguns dels exemples que demostren com han estat d'importants aquests materials per a la humanitat i com ho són per al món actual.

En aquest món actual, hi ha una gran diversitat de materials que presenten propietats magnètiques però a les darreres dècades n'hi ha dues tipologies que han destacat per l'interès que la comunitat científica hi ha dedicat a causa dels seus usos potencials. Aquests materials són els nanocristal·lins de base ferro i els materials magnètics amb memòria de forma. Per entendre bé el comportament macroscòpic que presenten els materials és ben sabut que cal una profunda coneixença de la seva estructura microscòpica. És per això, que aquest treball es centrarà en la caracterització de l'estructura cristal·logràfica d'un conjunt d'aliatges agrupats en funció de la seva composició química.

La determinació de paràmetres estructurals com són el tipus de cel·la cristal·lina, les seves dimensions, les microdeformació, la densitat de dislocacions i la grandària de gra ens indicarà quin tipus de comportament tindran a nivell macroscòpic atès que estructura i propietats estan íntimament relacionades.

És per això que un dels objectius principals d'aquest treball serà la caracterització microestructural dels aliatges dins de la qual es mesuraran els paràmetres de xarxa, les grandàries cristal·lines, les microdeformacions i la densitat de dislocacions. Es completarà l'estudi amb una anàlisi tèrmica i magnètica. Les característiques estructurals dels aliatges influiran sobre les seves propietats magnètiques cosa que fa necessària també una caracterització magnètica. Depenent de les propietats magnètiques que tingui, el material serà apte per a unes aplicacions tecnològiques o unes altres.

1.1 El magnetisme

El comportament magnètic dels materials, segons el model corpuscular, prové del moviment de translació dels electrons entorn el nucli atòmic i del moviment de rotació entorn d'ells mateixos que és el que es coneix com espín. És ben conegut de fa temps, i així ho descriuen les equacions de Maxwell, que el corrent elèctric genera camps magnètics. Els electrons en moviment entorn el nucli es poden interpretar com petits corrents i, per tant, es crearan petits moments magnètics.

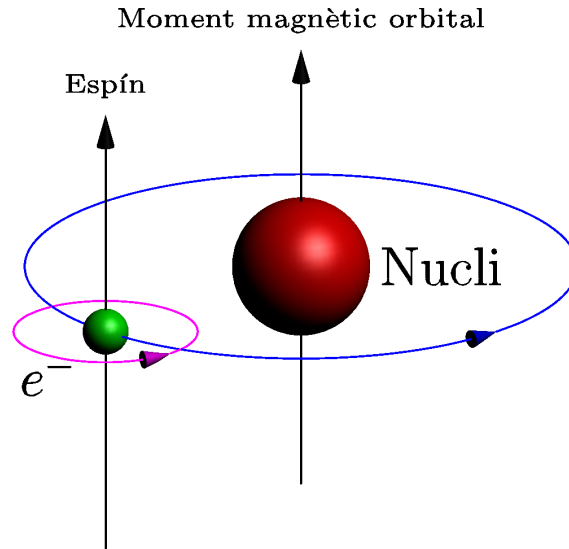


Figura 1.1: Origen dels moments magnètics atòmics. Poden ésser deguts al moment magnètic orbital L o al moment intrínsec dels electrons (espín) S .

Els materials, depenent de llurs propietats atòmiques, tindran diferents comportaments magnètics (Veure taula 1.2). La majoria dels materials tenen un comportament paramagnètic, diamagnètic, ferromagnètic, antiferromagnètic o ferrimagnètic (Veure taula 1.2). La característica que els fa ésser d'un tipus o d'un altre és la seva resposta quan se'ls aplica un camp magnètic extern H . Aquesta resposta pot ésser lineal com és el cas del paramagnetisme i el diamagnetisme o en forma de cicle d'histèresi en el cas del ferromagnetisme.

En el paramagnetisme es considera que els moments magnètics atòmics estan orientats de forma aleatòria quan no hi ha la presència de cap camp extern i, per tant, la suma vectorial d'aquests moments dóna com a resultat un moment magnètic global nul. Tanmateix, quan hi ha aplicat un camp extern els moments tendeixen a alinear-se amb el camp i, en conseqüència, el moment global deixa d'ésser nul (Figura 1.3).

A diferència dels materials paramagnètics, en els diamagnètics els àtoms no tenen moment magnètic en l'absència de camp extern però quan se'ls aplica un camp, aquests moments individuals apareixen i tendeixen a alinear-se en la direcció del camp però en sentit oposat (Figura 1.4).

Els materials ferromagnètics tenen un comportament no lineal pel que fa a la resposta de la magnetització amb el camp magnètic aplicat. Aquests materials estan dividits en diferents dominis magnètics. Dins de cada domini tots els moments magnètics atòmics individuals estan orientats en la mateixa direcció i sentit. Tanmateix, igual que en els paramagnètics, la suma vectorial de tots els moments dels diferents dominis dóna com a resultat una magnetització nul·la. Quan s'aplica un camp extern, els do-

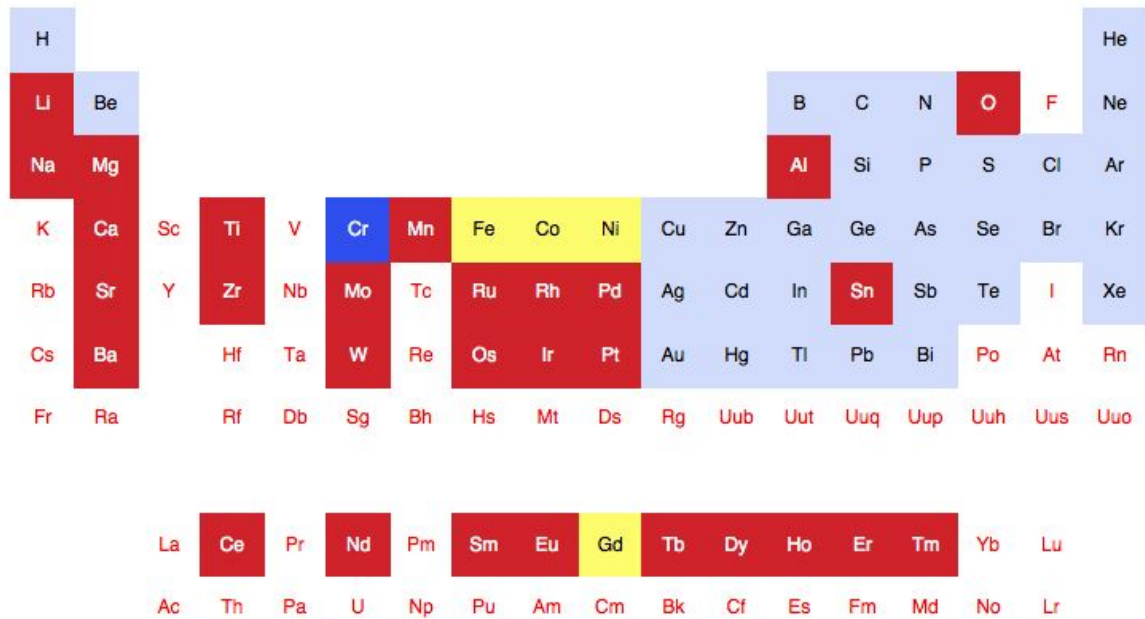
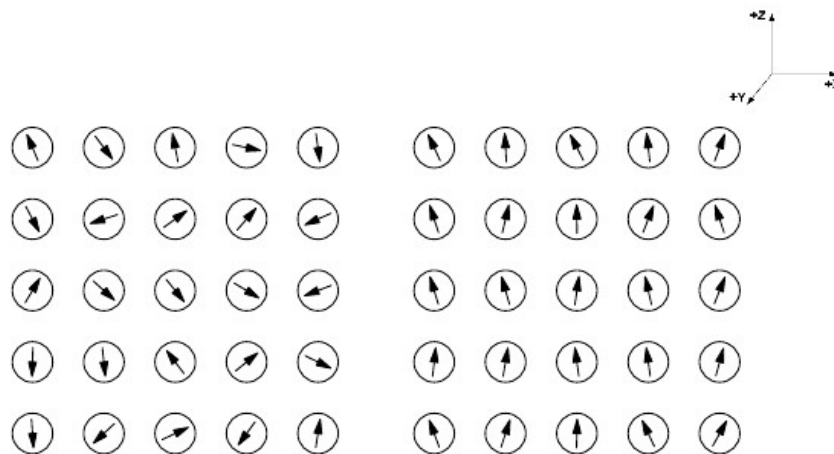
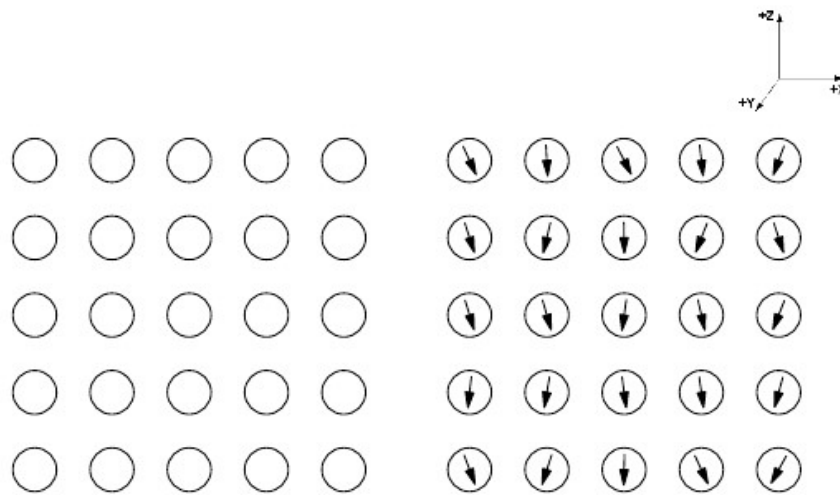


Figura 1.2: Tipus de magnetisme present als diferents elements a temperatura ambient. De color groc els ferromagnètics, blau fosc antiferromagnètics, vermell paramagnètics i blau cel diamagnètics.



$$\vec{H} = 0 \rightarrow \langle \vec{M} \rangle = 0 \quad \vec{H} = +H_z \rightarrow \langle \vec{M} \rangle > 0$$

Figura 1.3: Comparació dels moments magnètics d'un material paramagnètic per camp nul i camp aplicat en la direcció z positiva (verticalment). Els moments tendeixen a orientar-se amb el camp.



$$\vec{H} = 0 \rightarrow \langle \vec{M} \rangle = 0 \quad \vec{H} = +H_z \rightarrow \langle \vec{M} \rangle < 0$$

Figura 1.4: Comparació dels moments magnètics d'un material diamagnètic per camp nul i camp aplicat en la direcció z positiva (verticalment). Els moments tendeixen a orientar-se en oposició al camp.

minis amb moments orientats favorablement al camp creixen tot guanyant terreny a la resta de dominis fins que s'arriba a una magnetització de saturació, punt en què tot el material té un sol domini orientat amb el camp extern aplicat. (Figura 1.5)

El cicle d'histeresi magnètica d'un material ferromagnètic (Figura 1.6) permet descriure el procés de magnetitzar i també el seu comportament en processos cíclics d'aplicació d'un camp magnètic extern. La forma d'aquest cicle s'explica de la següent manera: inicialment la inducció magnètica \vec{B} del material ($\vec{B} = \mu(\vec{M} + \vec{H})$) té un comportament proper a lineal amb el camp extern però per camps elevats té dificultat per arribar al valor màxim o de saturació a causa que és més difícil assolir la magnetització dels dominis romanents. Quan es retira el camp, però, queda en el material un \vec{B} romanent diferent de zero que per eliminar-lo és necessari aplicar un camp magnètic \vec{H} en el sentit oposat. Fent el mateix procediment però canviant el sentit del camp aplicat es tancaria el cicle.

Els materials ferromagnètics es poden separar en dos grans blocs depenent de la magnitud de llur coercitivitat H_c (en alguns casos també anomenat camp coercitiu). Materials amb un camp coercitiu elevat són considerats materials magnètics durs i els que el posseeixen baix són els anomenats tous. Els conceptes dur i tou provenen de la dificultat d'ésser magnetitzats. Els materials ferromagnètics durs són aquells pels quals cal un gran camp magnètic H per produir un augment en la magnetització i ferromagnètics tous aquells pels quals per un petit augment en el camp hi ha un gran

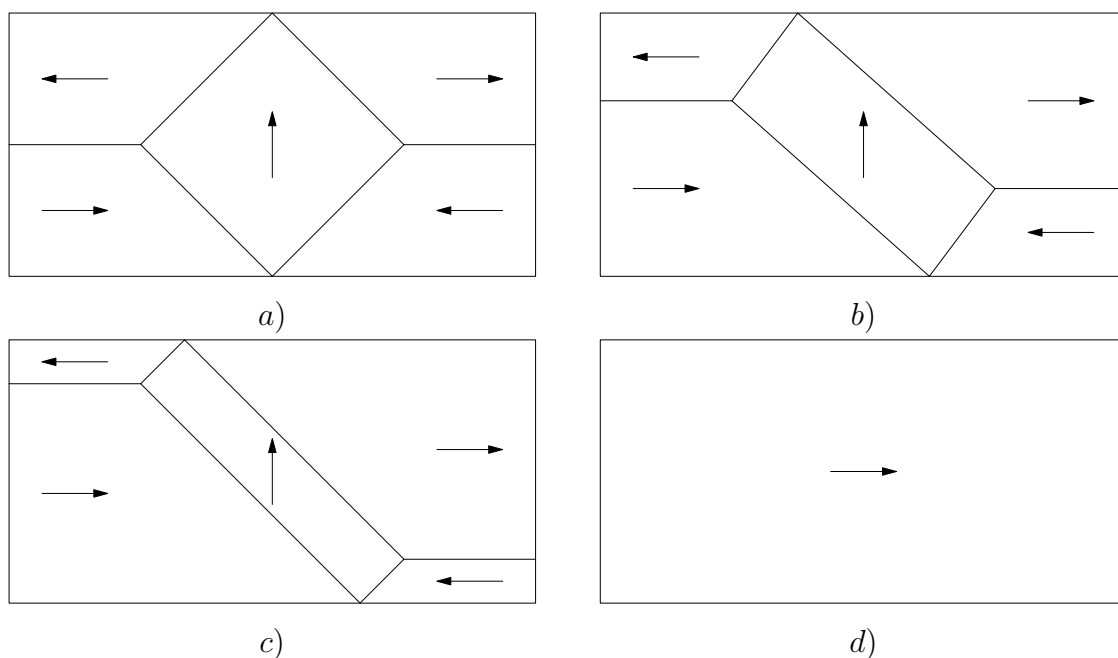


Figura 1.5: Exemple de moviment de dominis magnètics en un material ferromagnètic, on la direcció d'un dels dominis coincideix amb la del camp, a mesura que s'augmenta el camp extern. Des de la distribució aleatòria dels dominis (a) fins a la saturació del material amb només un domini existent, el de la direcció del camp \vec{H} (d).

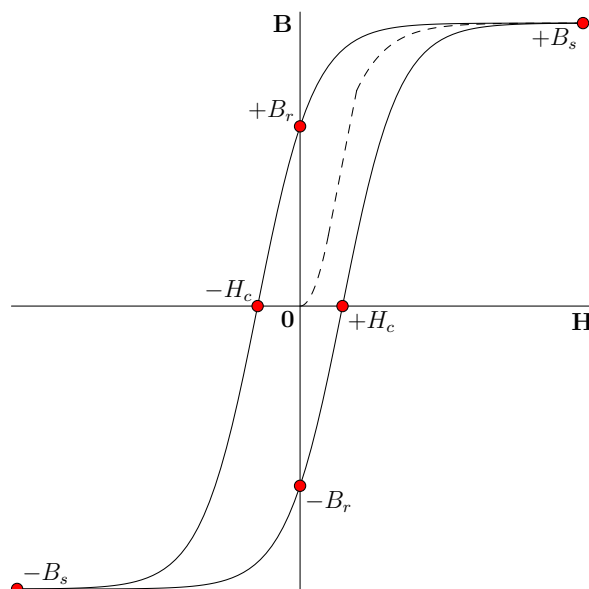


Figura 1.6: Cicle d'histèresi d'un material ferromagnètic mostrant els punts d'inducció magnètica de saturació B_s , de romanència B_r i el camp coercitiu \vec{H}_c .

augment en la magnetització. Visualment es poden diferenciar mirant els seus cicles d'histèresi: Un cicle ample implicarà un material dur i un cicle estret un material tou. (Figura 1.7)

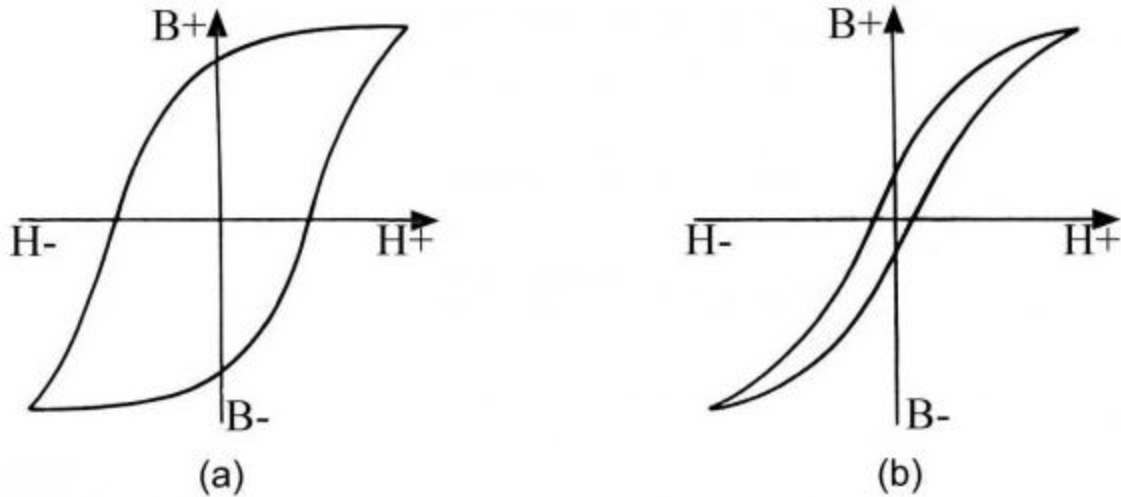
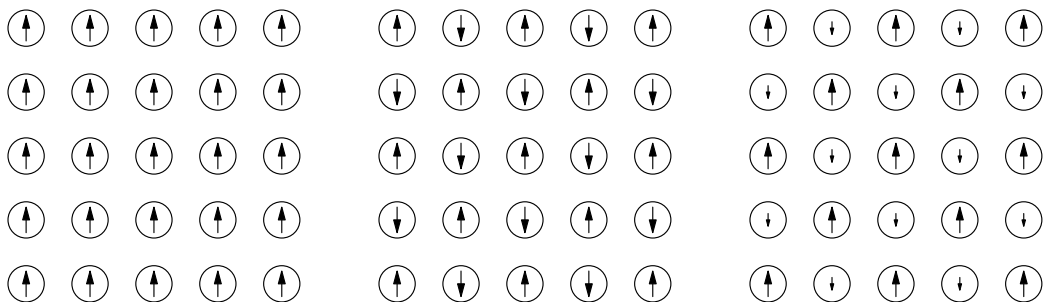


Figura 1.7: Cicles d'histèresi d'un material ferromagnètic dur (a) i tou (b)



a) Ferromagnetisme b) Antiferromagnetisme c) Ferrimagnetisme

Figura 1.8: Disposició dels moments magnètics per a les tres variants del ferromagnetisme amb un camp $\vec{H} = +H_z$.

Un comportament amb similituds als dels materials ferromagnètics és el dels materials antiferromagnètics i els materials ferrimagnètics. Els antiferromagnètics orienten llurs dominis magnètics quan hi ha un camp extern de manera antiparal·lela la qual cosa significa que la magnetització global es manté nul·la. Aquest comportament es manté fins que s'arriba a la temperatura de Néel (T_N). Per sobre d'aquesta temperatura el material té un comportament paramagnètic. Els ferrimagnètics tenen un comportament similar als antiferromagnètics atès que els moments s'orienten antiparal·lelament però els que estan orientats en un dels dos sentits tenen una magnetització superior als altres. Amb això, s'assoleix una magnetització no nul·la quan hi ha un camp ex-

tern. (Figura 1.8). Hi ha d'altres comportaments magnètics com ara vidres d'espín o superparamagnetisme.

1.2 Materials ferromagnètics tous

Els materials ferromagnètics tous han despertat un gran interès. El motiu són les seves múltiples i diverses aplicacions en diferents àmbits tecnològics que van des de la fabricació de nuclis per a transformadors de potència fins als escuts magnètics, passant pels sensors i les bobines de xoc, les quals necessiten una reactància gran per una freqüència o un interval de freqüències. Totes aquestes aplicacions requereixen una alta permeabilitat magnètica del material gràcies a la qual les línies de camp magnètic restin confinades al seu interior.

Aquesta permeabilitat elevada implica tenir un camp coercitiu \vec{H}_c baix. Això duu a la conclusió que el cicle d'histèresi (Figura 1.6) corresponent a un material ferromagnètic tou serà estret, tal com s'ha vist anteriorment, i, per tant, l'àrea tancada dins el cicle serà petita, fet que és important atès que aquesta àrea $\int \vec{B}d\vec{H}$ multiplicada per la freqüència ν del camp magnètic aplicat dóna com a resultat les pèrdues energètiques per histèresi que interessa que siguin mínimes.

Element	$T_C(K)$
Fe	1043
Co	1388
Ni	627
Gd	293

Taula 1.1: Elements ferromagnètics a temperatura ambient i la seva temperatura de Curie T_C corresponent.

Tot i que la permeabilitat és la característica més rellevant a tenir en compte pels materials ferromagnètics tous, cal no oblidar altres propietats no menys importants com poden ésser la temperatura de Curie T_C . A partir d'aquesta temperatura el material deixa de tenir un comportament ferromagnètic i passa a tenir-lo paramagnètic. Materials amb T_C elevades són utilitzats en aplicacions d'alta freqüència mentre que amb T_C baixes poden ésser útils per a la refrigeració magnètica. Per aplicacions a alta freqüència com ara en nuclis de transformadors cal una T_C prou elevada per a les condicions de treball. En aquest cas, els materials que s'estan analitzant són aliatges amorfs [1–3] i nanocristal·lins [4].

A la taula periòdica s'hi troben pocs elements que presentin propietats ferromagnètiques a temperatures tangibles (Taula 1.1). Una opció per augmentar el ventall

de possibilitats seria obtenir aliatges que siguin ferromagnètics emprant elements que no ho són, com per exemple l'aliatge tipus Heusler Cu_2MnAl [5, 6] que té una temperatura de Curie de 630K. Els aliatges d'aquestes característiques són els anomenats materials magnètics amb memòria de forma (MMF).

1.3 Materials ferromagnètics nanocristal·lins

Els materials nanocristal·lins (cristalls de la grandària de l'ordre dels nanòmetres), pel fet de tenir entre un 10% i un 50% dels àtoms en la frontera de gra, tenen unes propietats magnètiques radicalment diferents de les seves variants no-nanocristal·lins. A més a més, solen tenir una major resistència, duresa i una major difusibilitat. La grandària dels nanocristalls també influeix en les propietats magnètiques.

De materials magnètics nanocristal·lins n'hi ha de molts tipus i es poden agrupar en famílies. A la figura 1.9 es mostra la inducció magnètica de saturació B_s i la permeabilitat magnètica corresponent a cadascuna de les famílies. Es pot observar clarament que les famílies de materials nanocristal·lins FINEMET[®] [7] [8], HITPERM[®] [9] i NANOPERM[®] [10] amb composicions respectives Fe-Si-B-Nb-Cu, (Fe,Co)-M-B-Cu i Fe-M-B-Cu essent M un metall, generalment Nb, Hf o Zr; ocupen la part alta del gràfic juntament amb els materials amorfs de base cobalt indicant llur alta permeabilitat magnètica. A tall d'exemple, els materials NANOPERM[®] tenen una permeabilitat relativa de 80000 mentre que el material de composició $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, anomenat *Permalloy*, la té a l'entorn de 8000, un ordre de magnitud inferior.

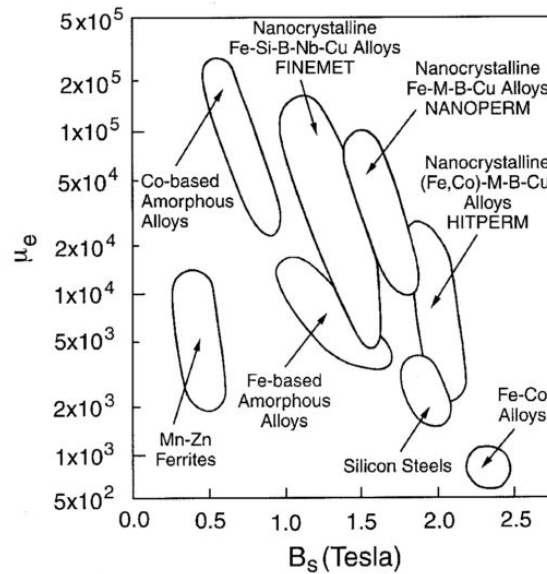


Figura 1.9: Famílies de materials magnètics nanocristal·lins i amorfs en funció de la seva permeabilitat magnètica i inducció de saturació [11]

Quant a la coercitivitat, té una clara dependència amb la mida dels cristalls nanomètrics com es pot observar al diagrama de la figura 1.10 [12]. Una millor resposta magnètica tova es dóna quan la grandària dels nanocristalls no supera la longitud d'intercanvi [13]. Per altra banda, a mesura que es redueix la mida, augmenta el camp coercitiu fins a assolir el seu valor màxim l'entorn els 100 nanòmetres. Tanmateix, si continua disminuint la grandària s'observa que la coercitivitat comença a disminuir d'una manera dràstica fins a assolir el valor mínim per una grandària a l'entorn dels 10 nanòmetres. Herzer deduí que per $D \leq 100nm$ la coercitivitat era proporcional a la sisena potència de la grandària $H_c \propto D^6$ i per sobre dels 100 nm a la inversa de la grandària $H_c \propto D^{-1}$.

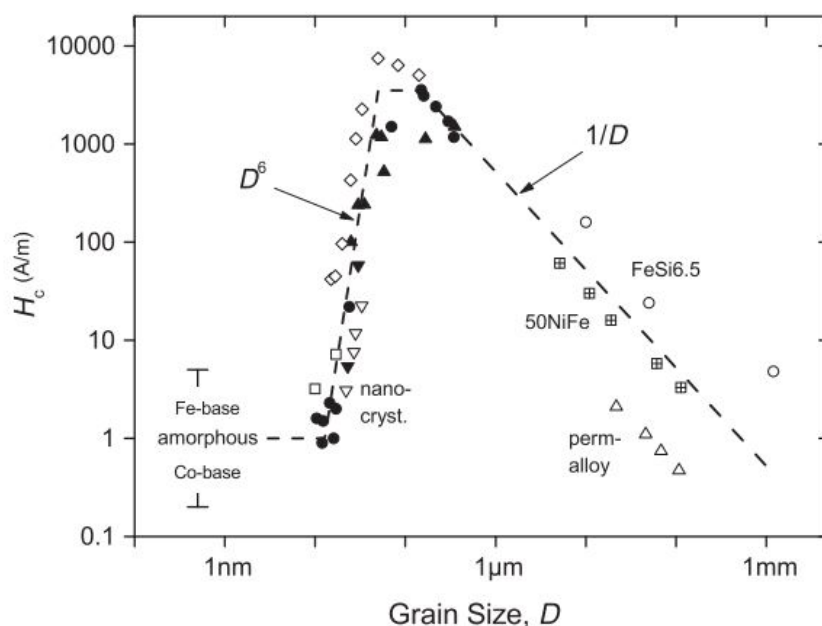


Figura 1.10: Diagrama mostrant el camp coercitiu en funció de la mida cristal·lina. [12]

En aquest treball s'obtenen materials nanocristal·lins amb comportament ferromagnètic. Entre els aliatges de base ferro, algunes de les famílies més analitzades els darrers anys han estat els NANOPERM[®], els HITPERM[®] i els FINEMET[®]. Respecte la seva aplicabilitat en nuclis de transformadors, cal produir aliatges amb baixa pèrdua en el nucli. Hi ha aliatges Nanoperm nanocristal·lins on s'han mesurat menys pèrdues magnètiques que en aliatges de base Fe amorfs cosa que es relaciona amb una baixa magnetostricció [4].

1.3.1 NANOPERM

Els aliatges nanocristal·lins del tipus Fe-M-B s'estudiaren per primera vegada el 1989 al Japó emprant com a metall de transició (M) el Zr. No fou, però, fins cinc anys més tard que aquesta composició, lleugerament modificada amb l'addició de Cu, no fou patentada per A. Kojima [10] amb el nom de NANOPERM. Tot i els avantatges que presentà l'addició de Cu es continuaren investigant els aliatges sense aquest element en anys posteriors introduint-hi Zr, Nb o Hf com a metall de transició [14]. Alguns autors també utilitzen el Mo [15].

El grup de recerca en materials de la Universitat de Girona ha estudiat diversos materials del tipus Fe-M-B al llarg dels darrers anys. J.J. Suñol estudià [16] un aliatge de composició $\text{Fe}_{94-x}\text{Nb}_6\text{B}_x$ ($x=9, 14$ i 20) del qual n'efectuà una caracterització tèrmica i estructural i observà que a mesura que augmentava el contingut de B a la mostra, la grandària cristal·lina al cap de 80 hores de mòlta amb un micromolí P7 disminuïa al mateix temps que el paràmetre de xarxa de la fase majoritària augmentava. Per la seva banda, S. Alleg al 2010 [17] analitzà un aliatge compost dels mateixos elements però amb diferent percentatge atòmic ($\text{Fe}_{27.9}\text{Nb}_{2.2}\text{B}_{69.9}$) arribant a tenir una fase totalment amorfa al cap de 100 hores de mòlta amb un micromolí Retsch PM400/2 amb atmosfera d'Ar. Cap dels dos autors no introduïren Cu a les seves mostres.

Anys més tard, es dugué a terme un detallat estudi de l'aliatge $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_{10}\text{B}_{10}$ (emprà un prealiat de $\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30}$) per part de A. Sekri [18], en què donà evidències de la presència de Fe_2B , Fe_3B i Fe_{23}B_6 com a fases intermèdies abans d'assolir la solució sòlida final bcc rica en Fe al cap de 42 hores de mòlta amb un micromolí Fritsh P7. Aquesta solució sòlida presentava una grandària cristal·lina de 18 nm i uns índex de microdeformacions compresos entre el 0.48 i el 0.95 %.

1.3.2 HITPERM

Els materials nanocristal·lins tipus HITPERM (FeCo-M-B-Cu amb $M=\text{Zr, Hf, Nb}\dots$) són, amb diferència, els que han estat més àmpliament estudiats en els darrers deu anys pels membres del grup de recerca en materials i termodinàmica de la Universitat de Girona.

L'any 2008, M. Pilar molgué l'aliatge $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{10}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_{15}\text{B}_{15}$ sense Cu [19] utilitzant agents de control de procés (ACP), concretament hexà (C_6H_{14}) i ciclohexà (C_6H_{12}), i els comparà amb una mostra mòlta sense la presència d'aquests agents. L'estudi mostrà que, amb l'addició d'agents de control del procés, B_s augmenta i H_c disminueix. Centrant-se amb l'estructura nanocristal·lina, comprovà com la mostra sense ACP presentava una grandària cristal·lina major i una microdeformació menor que les mostres mòltes amb C_6H_{14} i C_6H_{12} . Concretament, amb el ciclohexà s'obtingué

una grandària cristal·lina menor (9 nm) que amb l'hexà (14 nm) però unes microdeformacions molt similars (0.5% i 0.8% respectivament).

Per la seva banda S. Alleg estudià l'aliatge $(\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50})_{62}\text{Nb}_8\text{B}_{30}$ [20] molent-lo amb un micromolí Retsch PM400, procés durant el qual li apareguren les fases de Fe_{23}B_6 i Fe_3B fins a arribar a les 125 hores de mòlta moment en què aconseguí una fase totalment amorfa. Aquesta fase amorfa presentava una magnetització de saturació de 15.24 emu/g, valor al qual arribà a través un gran descens en les primeres 20 hores de mòlta per després mantenir un valor relativament constant fins al final. La coercitivitat inicial era de 290 Oe, després descendeix fins als 210 Oe en 5 hores de mòlta per després tornar a augmentar fins a recuperar el seu valor inicial al cap de 50 hores. Per a més mòlta, el valor no parà de decreixer fins a arribar a un valor mínim de 160Oe. Aquestes fluctuacions en H_c estan relacionades amb les deformacions i defectes que es van creant en la mostra a causa del procés de moltura.

A. González amb l'estudi de la mostra $\text{Fe}_{75-x}\text{Co}_x(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_{15}\text{B}_{10}$ (amb $x = 0, 10$ i 20) [21] afirmà que la substitució parcial de ferro per cobalt afavoria la formació d'una fase rica en ferro amb una gran estabilitat tèrmica la qual presentava grandàries cristal·lines compreses entre 6 i 10 nanòmetres.. Amb l'augment de la quantitat de cobalt s'aconseguia que la magnetització de saturació M_s augmentés lleugerament obtenint 109 emu/g per la mostra sense cobalt ($x=0$) i 123 emu/g per la mostra amb més cobalt ($x=20$). La força coercitiva era més gran a mesura que augmentava la proporció de cobalt prenent valors de 95, 97 i 104Oe respectivament.

J.J. Suñol comprovà analitzant el $\text{Fe}_{72.5}\text{Co}_{7.5}\text{Nb}_{5+x}\text{B}_{15-x}$ (amb $x = 0, 5$ i 10) [22] que la mostra amb la quantitat més elevada de bor era la que presentava, després de 160 hores de mòlta amb un micromolí Retsch PM400, una grandària cristal·lina menor, concretament 7.1 ± 0.3 nm. Per altra banda, com més quantitat de niobi, millor estabilitat tèrmica. Aleshores caldria arribar un equilibri entre Nb i B per a obtenir l'estabilitat tèrmica adient així com també la grandària cristal·lina desitjada per a cada aplicació concreta.

S. Souilah analitzant el $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{21}\text{Nb}_7\text{B}_{15}$ [23] obtingué al cap de 96 hores de mòlta un aliatge format per una fase de $\text{Fe}(\text{Co})$ conjuntament amb fases de Fe_2B , Fe_3B i $\text{Nb}(\text{B})$ incrustat dins una fase amorfa que representava un 85% del total. Aquest aliatge presentava una magnetització de saturació de 111 emu/g als quals s'arribà descendint des dels 120 emu/g inicials. Quant al comportament de la força coercitiva, S. Souilah obtingué un patró similar al que presentà S. Alleg [20] amb la diferència que en aquest cas H_c augmenta lleugerament amb les primeres hores de mòlta per després descendir abruptament per a tornar a augmentar fins a assolir un valor proper al màxim i posteriorment decaure suaument fins a assolir el valor final de 60Oe.

S. Alleg estudià $\text{Fe}_{61}\text{Co}_{21}\text{Nb}_3\text{B}_{15}$ i $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{21}\text{Nb}_7\text{B}_{15}$ [24] i amplià l'estudi de Souilah

variant-ne la quantitat de niobi. Obtingué, al cap de 48 hores de mòlta i pels dos aliatges, una fase nanocristal·lina incrustada dins una fase amorfa. Corroborant els resultats obtinguts per Souilah [23] amb la mateixa mostra anteriorment, s'obtingueren 110.8 emu/g per a 96 hores de mòlta mentre que amb la mostra en què la quantitat de niobi s'havia reduït aquest valor augmentà fins als 130.5 emu/g veient així que amb la reducció de la quantitat de niobi s'obté una magnetització sensiblement major. H_c pren el valor de 58.5Oe, molt similar als 60Oe de Souilah per la mateixa mostra i 71.0Oe per la mostra amb menys niobi.

1.3.3 FINEMET

Els materials FINEMET (Fe-Si-B-Nb-Cu), patentats a finals dels anys vuitanta [7] [8] no han estat tan àmpliament estudiats pel grup de recerca de materials com els HITPERM o els NANOPERM. Tanmateix, S. Alleg hi féu alguns estudis a partir del 2010 en les quals analitzà els aliatges $Fe_{75}Si_{15}B_{10}$ [25] i $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ [26].

Amb l'aliatge $Fe_{75}Si_{15}B_{10}$ obtingué després de 150 hores de mòlta una magnetització de saturació de 6.7 emu/g i una coercitivitat de 55Oe. L'evolució de H_c experimentà un ràpid creixement durant les primeres vint hores per després mantenir-se constant fins al final. Per altra banda, el comportament de la magnetització de saturació fou bastant erràtic atès que inicialment experimentà un creixement bruscat per després tornar a disminuir fins que al cap de 20 hores de mòlta tornà a prendre un valor inferior a l'inicial. En l'estadi final de mòlta, aquest valor havia experimentat una pujada fins a arribar a un valor pràcticament idèntic al que tenia inicialment. El producte final fou una solució sòlida α -Fe(Si,B) acompanyada d'una fase cristal·lina de Fe_2B .

Per la seva banda, l'estudi del $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ donà com a resultat, després de 150 hores de mòlta, uns valors de 14 emu/g i 62Oe per a la magnetització de saturació i la camp coercitiu respectivament. El millor comportament com a material magnètic fou a les 25 hores de mòlta, moment en què la magnetització de saturació i la coercitivitat prengueren llurs valors més baixos: 5.6 emu/g i 15.4 Oe respectivament. En aquest moment l'estructura presentada per la fase majoritària era cristal·lina amb una grandària de cristal·lina de 40 nm. El producte final fou un aliatge no homogeni compost per tres fases: Fe_2B (tetragonal), α -Fe(Si) i α -Fe(B).

1.4 Materials magnètics amb memòria de forma

Una de les aplicacions específiques d'algunes materials ferromagnètics és el de memòria de forma activada magnèticament. En aquesta tesi s'analitzen estructuralment alguns aliatges tipus Heusler rics en níquel.

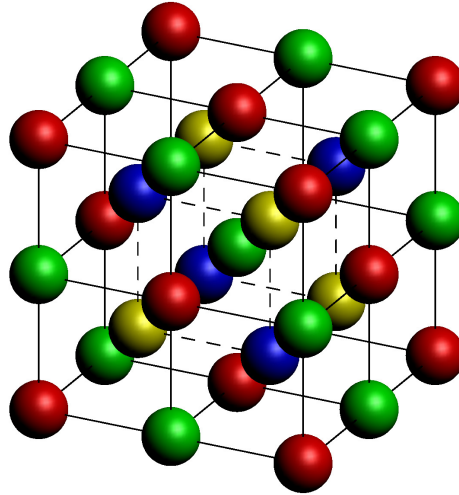


Figura 1.11: Cel·la bàsica d'una fase austenita $L2_2$ (Heusler) amb quatre cubs centrats a les cares (fcc) indicats. Els àtoms vermells i verds corresponen a posicions X, els blaus Y i els grocs Z.

Els materials magnètics amb memòria de forma (MMF), també coneguts com materials ferromagnètics amb memòria de forma (FMF), tenen un interès creixent en aplicacions tecnològiques gràcies a la deformació reversible i a la transformació magnètica que hi ha associada. Aquestes aplicacions van des d'actuadors i sensors [27] fins a la refrigeració magnètica [28] [29]. La principal causa de la deformació reversible en l'estructura és la transició austenita-martensita que experimenta el material passant d'una fase ordenada cúbica (austenita) a alta temperatura a una fase tetragonal, ortoròmbica o monoclínic a baixa temperatura. La transició ferromagnètica-paramagnètica té lloc quan es traspasa el llindar de la temperatura de Curie. Aquestes transicions estructural i magnètica es poden produir per diferents causes: tensió mecànica, aplicació de camp magnètic i/o canvi de temperatura. Els aliatges tipus Heusler són els materials magnètics amb memòria de forma més estudiats. Tenen una composició del tipus X_2YZ on X, Y i Z són les posicions que ocupen els àtoms en la cel·la (Vegeu figura 1.11) i el seu nom ve del químic i enginyer de mines alemany Friedrich Heusler qui estudià un aliatge ric en coure (Cu_2MnAl) al començament del segle XX [5] [6] el qual mostrava comportament ferromagnètic.

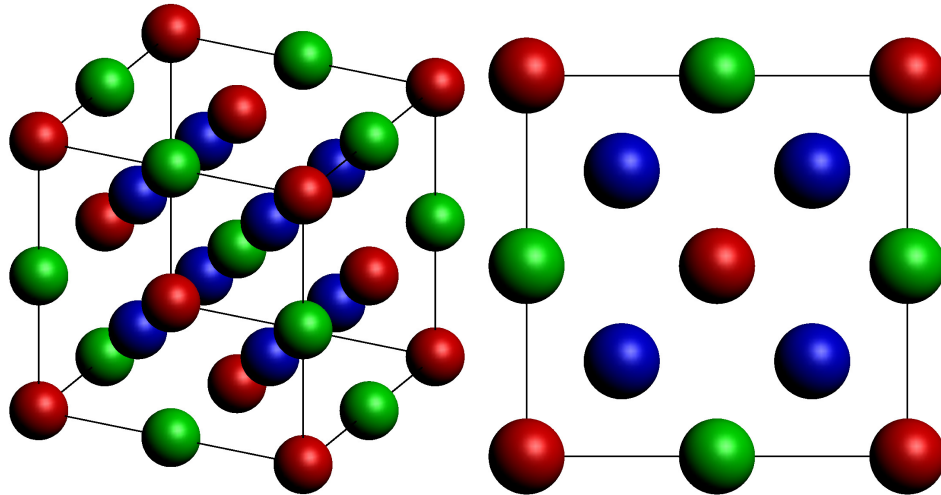


Figura 1.12: Cella de la fase austenita $L2_1$ d'una mostra de composició arbitrària vist en 3D i lateralment.

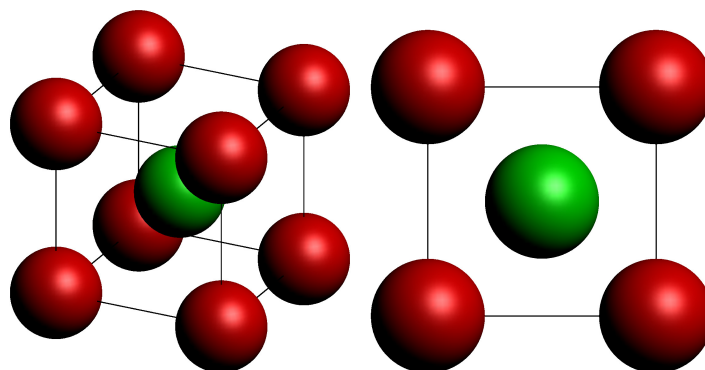


Figura 1.13: Cella de la fase austenita B2 de composició arbitrària vista en 3D i lateralment a esquerra i dreta respectivament.

L'aliatge Cu_2MnAl que estudià Heusler exhibia una fase austenita a temperatura ambient l'estructura de la qual fou completament determinada tres dècades més tard per Bradley i Rodgers [30]. Aquests autors reportaren una estructura cúbica $L2_1$ (Fig. 1.12) amb una paràmetre de xarxa $a = 5.95\text{\AA}$ i una cel·la unitat composta per vuit àtoms de coure, quatre de manganès i quatre d'alumini. La cel·la bàsica està constituïda per una xarxa primitiva composta de vuit cubs centrats amb àtoms de coure als vèrtexs i àtoms alternats de manganès i alumini als centres. Des de la cristal·lografia, es pot veure com quatre xarxes cúbiques centrades a les cares (fcc) sobreposades, dues d'elles consistents amb àtoms de posició X i les altres dues d'àtoms de posició Y i Z (Fig. 1.11). Cal mencionar que no tots els materials que presenten aquesta estructura Heusler ($L2_1$) tenen una transició martensítica.

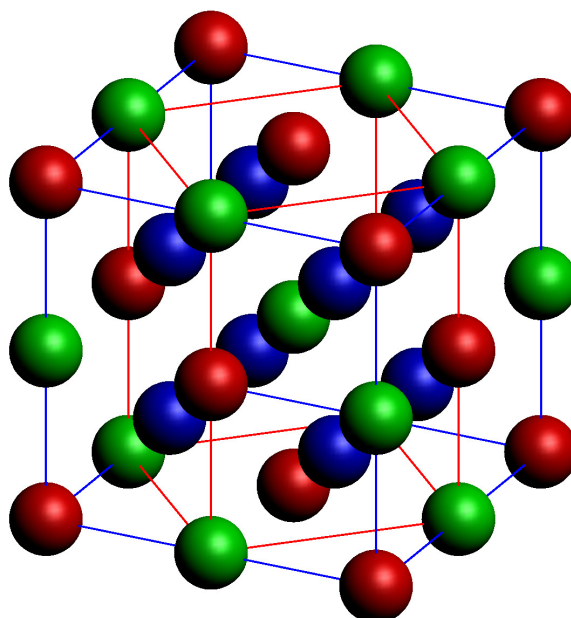


Figura 1.14: Relació entre les cel·les de la fase austenita $L2_1$ i la martensita $L1_0$ d'una mostra amb composició arbitrària marcades amb línies blaves i vermelles respectivament.

Alguna pèrdua de periodicitat a vegades és present a la fase austenita. En aquests casos, l'estructura present més desordenada és una $B2$ en comptes d'una $L2_1$. Aquesta nova estructura consisteix en un cub centrat al cos (bcc) amb àtoms de posició X als vèrtexs i àtoms de posicions Y i Z al centre amb una probabilitat d'ésser Y o Z (Fig. 1.13) que depèn de la composició de la mostra. Tenint en compte aquestes característiques es pot expressar l'estructura com $X_2(Y,Z)$.

La fase martensita es troba a baixes temperatures i pot mostrar tres estructures cristal·logràfiques diferents. Una d'elles, la $L1_0$, és una distorsió tetragonal de la xarxa cúbica de l'austenita $L2_1$ (Figs. 1.14 i 1.15). Altres estructures possibles són les

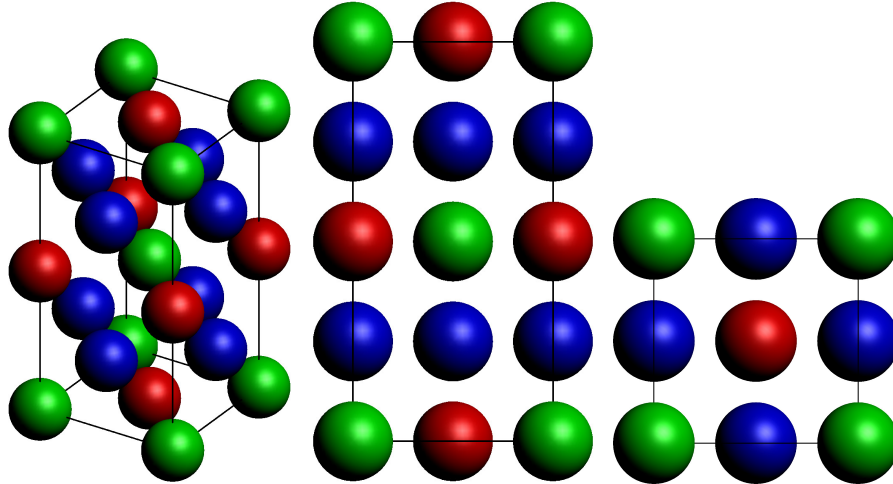


Figura 1.15: Cel·la de la fase martensita $L1_0$ d'una mostra de composició arbitrària vista en 3D, lateralment i des de dalt.

més complexes modulades ortoròmbiques [31] i monoclíiques [32] $5M$ i $7M$ (també anomenades $10M$ i $14M$). L'estructura modulada $6M$ [33] i la ortoròmbica $4O$ també han estat reportades però no tan àmpliament com les altres dues.

Aquestes estructures modulades $5M$ i $7M$ consisteixen de cinc i set cel·les del tipus $L1_0$ posades juntes les quals no mostren una estructura 'rectangular' perfecte sinó que hi ha present una distorsió entre les capes. S'ha reportat que l'estructura modulada $7M$ presenta una seqüència d'apilament $(5\bar{2})_2$ [34] [35] [36] [37] (Fig. 1.16) i l'estructura $5M$ $(3\bar{2})_2$ [36] [37] [38] (Fig. 1.17) en la notació de Zhdanov. En aquesta notació els nombres entre parèntesis indiquen els nombres de plans que hi ha en cada direcció. La barra sobre una xifra indica la direcció oposada. El subíndex indica el nombre de vegades que es repeteix la seqüència. Alguns autors simplifiquen la seqüència d'apilament en una modulació [32] [39] [40] [41] per tal de fer el tractament de l'estructura més simple.

El Ni_2MnGa és encara avui dia el material tipus Heusler més estudiat [42]. Aquesta material té la interessant característica que és l'únic que presenta propietats magnètiques en la seva composició estequiomètrica. La resta d'aliatges magnètics tipus Heusler només presenten aquestes propietats quan són fora de l'estequiometria. Tot i així, aquest aliatge té alguns desavantatges: l'interval de temperatura necessari per a la transició austenita-martensita és massa gran i el galli és car. A causa d'això, es cerquen nous elements per a substituir el galli i resoldre aquests problemes. Krenke et al. van estudiar aliatges tipus Heusler substituint el galli per estany i indi. Presentaren un estudi complet dels aliatges Ni-Mn-Sn [43] i Ni-Mn-In [44] fora d'estequiometria i en forma massissa deixant evident que mostraven bones propietats tèrmiques i magnètiques. Aquests aliatges fora d'estequiometria tenen una composició del tipus $X_2Y_{1+x}Z_{1-x}$ (també escrita com $X_{50}Y_{25+x}Z_{25-x}$) en comptes de l'estequiomètrica X_2YZ

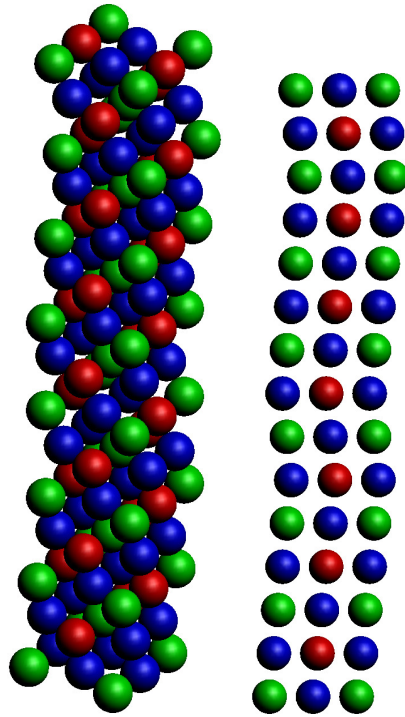


Figura 1.16: Cel·la de la fase martensita modulada de set capes ($7M$ o $14M$) d'una mostra de composició arbitrària amb seqüència d'apilament $(5\bar{2})_2$ vista en $3D$ i lateralment a l'esquerra i la dreta respectivament.

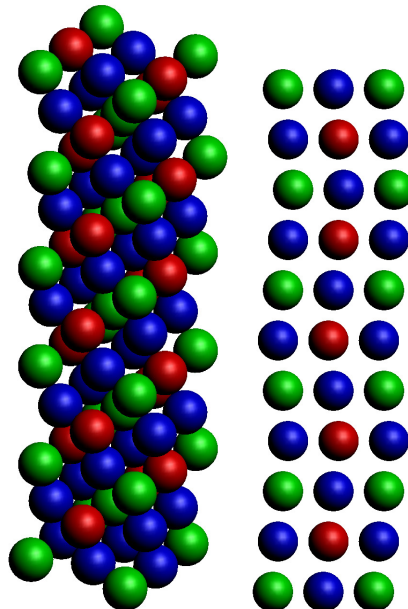


Figura 1.17: Cel·la de la fase martensita modulada de cinc capes ($5M$ o $10M$) d'una mostra de composició arbitrària amb seqüència d'apilament $(3\bar{2})_2$ vista en $3D$ i lateralment a l'esquerra i la dreta respectivament.

($X_{50}Y_{25}Z_{25}$), la qual cosa significa que en el cas no estequiomètric alguns àtoms de la posició Y els trobarem en la posició Z.

El grup de recerca en materials i termodinàmica de la Universitat de Girona ha estudiat aliatges tipus Heusler fora d'estequiometria en forma de cinta reemplaçant el gal·li per indi i estany. Krenke et al. [43] [44] ho feren amb aliatges massissos.

R. Coll [45] estudià el tipus d'estructura que presentava un aliatge Heusler amb composició $Mn_{50}Ni_{50-x}Sn_x$ en funció del contingut en estany a temperatura ambient. Observà que per valors del 5% i el 7.5% d'Sn, l'aliatge presentava una fase martensítica amb estructura ortoròmbica mentre que si el percentatge d'aquest element era del 10% la fase era austenita cúbica tipus $L2_1$ amb un paràmetre de cel·la $a = 5.998(6)\text{Å}$. Per la seva banda, J.L. Sánchez [46] [47] estudià l'aliatge $Ni_{50}Mn_{37}In_{13}$ del qual en mesurà les temperatures de transformació martensita-austenita. donant com a resultat $M_S=218\text{K}$, $M_f=207\text{K}$, $A_S=224\text{K}$ i $A_f=232\text{K}$. La fase austenita amb estructura $L2_1$ presentava una temperatura de Curie de 313K la qual es transformava en una fase martensítica amb estructura ortoròmbica $7M$ als 150K . Finalment, B. Hernando [48] observà una transformació martensítica des d'una estructura cúbica $L2_1$ a una ortoròmbica $7M$ en un aliatge $Ni_{50.3}Mn_{35.3}Sn_{14.4}$ presentant grans columnars. En el seu cas, les temperatures de transformació foren $M_S=226\text{K}$, $M_f=218\text{K}$, $A_S=237\text{K}$ i $A_f=244\text{K}$.

1.5 Objectius

Els objectius d'aquesta recerca es poden dividir en dues línies diferents relacionades ambdues amb materials magnètics nanocristal·lins. La primera, i part principal del treball, consisteix en la producció i caracterització bàsicament estructural complementada amb mesures tèrmiques i magnètiques d'aliatges magnètics nanocristal·lins de base Fe tipus NANOPERM i HITPERM. Aquesta primera via enfoca la recerca en:

1. Analitzar la influència de l'equip de producció per aliat mecànic o *mechanical alloying* (MA) en la microestructura i, en conseqüència, sobre l'estabilitat tèrmica i les propietats magnètiques dels aliatges metàl·lics de base Fe. Per assolir aquest objectiu es produeixen per MA dos aliatges de composició genèrica Fe-B-Cu-X (X=Nb, $Ni_{70}Zr_{30}$) emprant dos equips de mòlta amb característiques tècniques i de funcionament diferents.
2. Analitzar la influència de la composició en la microestructura i, en conseqüència, en les propietats estructurals, morfològiques, tèrmiques i magnètiques de diferents aliatges.

- (a) Aliatges de base Fe amb Nb o NiZr, en concret, del sistema Fe-B-Cu-X (X=Nb, Ni₇₀Zr₃₀).
- (b) Influència de la substitució del Fe per Co en les propietats i en l'estabilitat tèrmica, en els aliatges Fe-B-Nb-X (X=Co).

L'altra via consisteix en la producció i caracterització microestructural d'aliatges magnètics tipus Heusler amb memòria de forma. Aquests aliatges tenen la transformació austenita-martensita. Per determinades composicions químiques, l'estructura martensítica ve representada per una cel·la cristal·lina modulada difícil de caracteritzar estructuralment amb els programaris comercials existents per aquest efecte. Per assolir l'objectiu d'aquesta segona via s'enfoca la recerca en dos aspectes:

- 4. Anàlisi estructural avançada: elaboració de fitxers amb característiques estructurals genèriques que permetin caracteritzar estructuralment les cel·les cristal·lines austenítiques i martensítiques modulades emprant el mètode de Rietveld (amb l'ajut del programa comercial MAUD).
- 5. Produir aliatges magnètics amb memòria de forma amb composició química genèrica Mn-Ni-X (X=In, Sn) i Ni-Mn-X (x=In, Sn) i analitzar la microestructura de les fases presents a temperatura ambient.

Els aliatges produïts i analitzats en aquesta tesi es poden veure a la taula 1.2.

Aliatge	Tipus
Fe ₈₀ Nb ₇ B ₁₂ Cu ₁	NANOPERM
Fe ₈₀ (Ni ₇₀ Zr ₃₀)B ₁₂ Cu ₁	NANOPERM
Fe ₇₅ Co ₁₀ Nb ₆ B ₉	HITPERM
Fe ₆₅ Co ₂₀ Nb ₆ B ₉	HITPERM
Mn ₅₀ Ni ₄₀ Sn ₁₀	MMF
Mn ₅₀ Ni ₄₀ In ₁₀	MMF
Ni ₅₀ Mn ₄₅ Sn ₅	MMF
Ni ₅₀ Mn _{35.5} Sn _{14.5}	MMF
Mn ₅₀ Ni _{42.5} Sn _{7.5}	MMF

Taula 1.2: Composició dels aliatges que s'estudien indicant el grup al qual pertanyen.

METODOLOGIA

Capítol 2

Tècniques de producció i anàlisi

En el present capítol es tracten amb detall les tècniques tant de producció com d'anàlisi que s'han fet servir per desenvolupar la recerca d'aquesta tesi. L'ordre en què es detallaran aquestes tècniques serà l'ordre amb què s'han emprat en el desenvolupament del treball. Es començarà, doncs, per explicar les tècniques que han permès l'obtenció dels diferents materials amb què es treballa, tot seguit es menciona l'equipament necessari per a l'obtenció de dades sobre els diferents materials. A continuació es parlarà de les tècniques d'anàlisi que s'han fet servir per a l'estudi de les dades que han aportat els diferents equipaments.

2.1 Tècniques de producció

Per a la obtenció de les mostres s'han fet servir dues tècniques de producció diferents en funció de la tipologia de material. Per a l'obtenció de les mostres corresponents a aliatges de les famílies FINEMET i NANOPERM s'ha emprat la tècnica de l'aliat mecànic. Per la seva banda, pels materials magnètics amb memòria de forma la tècnica és radicalment diferent. En aquest cas s'obté un material en forma massissa (*bulk*) mitjançant la fusió en forn d'arc elèctric (*Arc melting*) per tot seguit donar-li la forma de cinta a través de solidificació ràpida (*Melt spinning*). A continuació es descriuen de manera detallada les tècniques.

2.1.1 Aliat mecànic

L'aliat mecànic és un dels diversos mètodes que existeixen per a aconseguir materials nanocristal·lins fora de l'equilibri. Consisteix en la mòlta mecànica d'alta energia de precursors, generalment en forma de pols, utilitzant boles. El procés de mòlta causa un seguit de fractures i posteriors soldadures en fred en els precursors que dona com a resultat aliatges amb propietats diferents de les que podrien tenir en la seva forma

massissa. Aquestes propietats vénen donades pel balanç dels processos de fractura-soldadura així com també dels precursors utilitzats i les condicions experimentals del procés. Segons Suryanarayana [49], la versatilitat de l'aliat mecànic permet d'aconseguir diferents objectius:

- Produir materials per dispersió d'òxids.
- Incrementar els límits de la solubilitat sòlida d'un material.
- Refinar la mida de gra.
- Sintetitzar noves fases cristal·lines o quasi-cristal·lines.
- Desenvolupar fases amorfes.
- Desordenar compostos intermetàl·lics ordenats.
- Aconseguir aliatges d'elements amb dificultats per aliar-se.
- Induir reaccions químiques a baixa temperatura.

Els mètodes d'aliat mecànic es poden subdividir en tres variants: l'aliat mecànic (*mechanical alloying*), la mòlta mecànica (*mechanical milling*) i el desordenament mecànic (*mechanical disordering*). El primer mètode pretén aconseguir un aliatge homogeni i reduir-ne la mida de gra. En la mòlta mecànica i el desordenament mecànic, els materials ja han estat pre-aliats i ja han aconseguit la homogeneïtat de manera que l'únic objectiu en aquests processos és la reducció de la mida de gra i la destrucció de l'ordenament atòmic de llarg abast per produir fases amorfes.

Els micromolins amb els quals es duu a terme la mòlta poden ésser de diferent tipologia. Els més comuns són els tipus agitadors (*shaker mills*) i els planetaris (*planetary ball mills*). La majoria de la recerca es duu a terme amb els micromolins agitadors que consisteixen amb un recipient que és sacsejat endavant i enrere al mateix temps que fa uns moviments laterals que globalment formen un moviment en forma de ∞ . Per la seva banda, els molinets planetaris estan formats per un recipient que gira entorn sí mateix al mateix temps que el centre d'aquest gira entorn un altre centre. El moviment és anàleg al que poden fer els planetes del sistema solar atès que giren entorn sí mateixos i entorn el Sol (Fig. 2.1).

Els processos de mòlta d'un aliatge depèn d'una gran varietat de paràmetres, alguns d'ells són:

- Tipus de molinet.
- Material del contenidor.

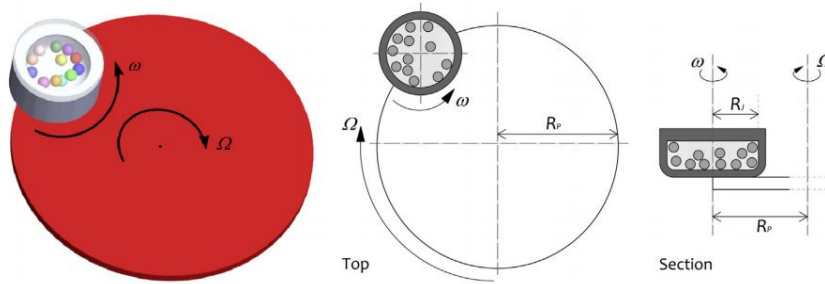


Figura 2.1: Esquema del moviment de les partícules dins d'un micromolí planetari. Imatge extreta de Briseghini (2006) [50]

- Velocitat de mòlta.
- Temps de mòlta.
- Quocient entre les masses de la pols i les boles del molinet.
- Atmosfera de mòlta.
- Temperatura del contenidor.
- Agents de control del procés (PCA).

En el present treball s'han emprat els dos micromolins de què disposa el grup de recerca en materials i termodinàmica. Un Pulverisette 7 de la casa Fritsch (P7) tipus planetari i un SPEX 8000M de la casa SPEXSamplePrep (SPEX) que és de tipus agitador (Vegeu figures 2.2a i 2.2b). Les especificacions tècniques de cadascun d'ells venen donades a continuació:

Per al Pulverisette 7:

- Velocitat de rotació: Permet anar des de les 10 rpm fins les 800 rpm amb un pas de 10 rpm.
- Temps de treball: Disposa d'un controlador de temps que permet un funcionament per cicles. L'usuari escull el temps de funcionament i el de pausa, repetició que l'aparell permet fer-la fins a 99 vegades.
- Mode de funcionament: És possible de girar la plataforma en sentit horari i antihorari.



(a) P7

(b) SPEX

Figura 2.2: micromolins Pulverisette 7 (esquerra) i SPEX M8000 (dreta) que s'han emprat per a l'aliat mecànic.

Per a l'SPEX:

- Velocitat de rotació: És possible de seleccionar un gran rang de velocitats. Tanmateix, per a aconseguir una mòlta el més energètica possible, es treballa amb la velocitat màxima (igual que el P7).
- Temps de treball: Es poden dur a terme 120 cicles de funcionament-pausa amb un màxim de temps de 30 minuts per a cadascun dels dos processos.
- Mode de funcionament: Només es possible el moviment en un únic sentit reproduint una trajectòria similar al símbol de l'infinit tal com s'ha mencionat amb anterioritat.

2.1.2 Fusió en forn d'arc elèctric

La tècnica de la fusió en forn d'arc elèctric (*arc melting*) és una tècnica a través de la qual és possible la fusió dels materials mitjançant un arc elèctric creat per una descàrrega a través d'una punta de tungstè i, també, d'una placa de coure refrigerada per aigua. Tot el procés té lloc en una atmosfera inerta d'argó i permet assolir temperatures de fins a 3000K. En l'estudi present l'aparell de fusió de forn d'arc elèctric emprat és un Compact Arc Melter NAM-1 fabricat per l'empresa Edmund Bühler.

Les mostres dels materials magnètics amb memòria de forma s'han generat inicialment mitjançant aquesta tècnica amb una sobrepressió d'injecció de 500 mil·libars. La seqüenciació del procés es pot resumir en 5 passos:

1. Es realitza el buit durant tres minuts emprant una bomba primària fins arribar a l'entorn d'1 mbar. Seguidament s'introdueix una pressió d'1.1 mbars d'argó, procediment que es repeteix tres vegades.
2. La pressió final de l'argó a què s'ha d'arribar abans d'iniciar la injecció és de 500 mbars. L'argó ajuda a l'evacuació de l'oxigen i actua com a gas ionitzant.
3. Es produeix la descàrrega en arc. S'augmenta la tensió amb la font d'alimentació fins assolir la descàrrega. Primer sobre una mostra de titani i després sobre la mostra.
4. Extracció de la mostra.
5. Procés repetitiu. S'ha de girar la mostra i repetir-se el procediment un mínim de dues vegades més per tal d'aconseguir un aliatge sense gradients composicionals i el màxim d'homogènia possible.

2.1.3 Solidificació ràpida

Mitjançant la solidificació ràpida (*melt spinning*) és possible fondre i després solidificar a alta velocitat els aliatges en forma massiva obtinguts amb la tècnica de fusió en forn d'arc elèctric i donar-los forma de cinta.

La solidificació ràpida consisteix a introduir la mostra obtinguda per *arc melting* dins d'un gresol amb un orifici en un dels seus extrems que permet que surti el material fos. Aquest material fos cau sobre una roda en gir sobre el seu eix.

A causa de l'alta velocitat de gir d'aquesta roda el material fos es refreda a un ritme tant elevat que els àtoms del material no tenen temps de recuperar la seva posició d'equilibri donant com a resultat materials metastables fora de l'equilibri que poden presentar-se en forma amorfa o policristal·lina.

La metodologia a seguir amb els aliatges en forma massissa que s'han obtingut per fusió en forn d'arc és introduir-los dins de tubs de quars perforats per tot seguit fondre'ls mitjançant la inducció. Aquest material fos s'expulsarà, sota una pressió d'argó de 500 mbars, sobre la superfície polida d'una roda de coure amb una velocitat de gir de 48 m/s. La distància entre la sortida del gresol i la roda és d'aproximadament 3 mil·límetres. Tot aquest procés es duu a terme en una atmosfera d'argó i el resultat són cintes de diferents dimensions.

Les condicions de treball per a la generació de les cintes queden resumides en el llistat següent:

- Velocitat angular de la roda: 750 rpm.
- Velocitat lineal a la superfície de la roda: 48 m/s.
- Separació entre el forat d'injecció i la superfície de la roda: 3 mm.
- Diàmetre de l'orifici d'injecció: 0.5 mm.
- Pressió de la cambra: 400 mbars.
- Sobrepressió d'injecció: 500 mbars.
- Atmosfera: Inerta d'argó. Prèviament hi ha hagut un procés de buit fins a pressions inferiors als 10^{-3} mbars.

2.2 Tècniques d'anàlisi

Un cop s'han produït les diferents mostres, cal procedir a analitzar-les. Atès que els aspectes analitzats de les mostres són diversos (estructura, composició, morfologia, comportament tèrmic i resposta magnètica), també caldrà diversitat de tècniques per procedir a fer els anàlisis.

2.2.1 Difracció de raigs X

Els raigs X foren descoberts per W. C. Röntgen el 1895 [51] i el fet que es faci servir aquest tipus de radiació i no una altra és perquè la seva longitud d'ona $\lambda < 10\text{nm}$ és de l'ordre de magnitud de l'espai de separació interatòmica en els sòlids. Un sempre necessita una eina de la mida d'allò en què la vol utilitzar.

Els primers a aplicar els raigs X per analitzar materials mitjançant la difracció foren Debye i Scherrer [52], cosa que els permeté resoldre l'estructura del fluorur de liti (LiF). La tècnica guanyà importància quan Hanawalt, Rinn i Frevel [53] demostraren que era possible identificar les diferents fases cristal·lines d'una mostra, cosa que Hull [54] havia indicat que era possible dues dècades abans.

Atès que un dels objectius principals d'aquest treball és analitzar les estructures cristal·logràfiques de diferents mostres, sembla evident que la tècnica de difracció de raig X pot ésser de gran utilitat.

Per al present treball s'ha emprat la difracció de raigs X en pols. Aquesta tècnica consisteix a irradiar una mostra de material en forma de pols amb fotons provinents

d'una font emissora. Diversos materials poden ésser emprats d'emissor però el més comú, i el que s'ha fet servir en aquest estudi, és el coure del qual se'n pot veure l'espectre d'emissió a la figura 2.3. Els fotons emesos pel coure són deguts a les transicions electròniques dels orbitals més interns de l'àtom (Fig. 2.4).

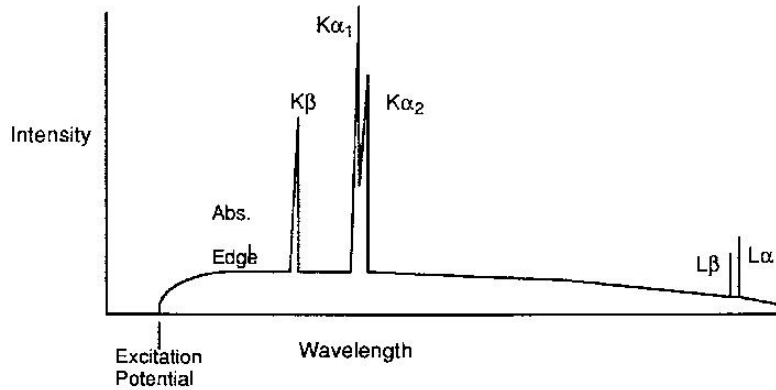


Figura 2.3: Espectre d'emissió de raigs X del coure mostrant les línies $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ i $K\beta$

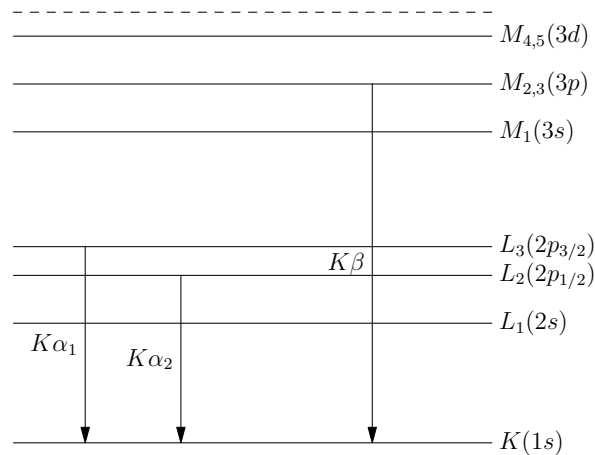


Figura 2.4: Espectre d'emissió de raigs X del coure mostrant les línies $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ i $K\beta$

El feix que és irradiat sobre la mostra acaba essent, en part, difractat i aquest feix de sortida és rebut per un receptor. Aquest receptor, antigament, era una placa fotogràfica, actualment un CCD. El resultat que s'obté és una imatge d'anells concèntrics (Figura 2.5) essent cadascun d'aquests anells causat per un o més pics de difracció.

Mitjançant la llei de Bragg (Fig. 2.6) és possible de relacionar la posició dels anells amb l'espaiat entre plans atòmics mitjançant l'equació 2.1. Aquesta fórmula la plantejaren William Lawrence Bragg i el seu pare William Henry Bragg el 1913 [55].

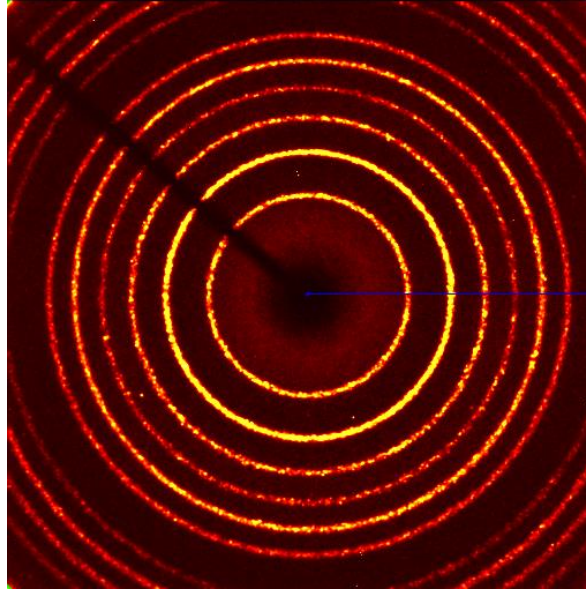


Figura 2.5: Anells de difracció d'una mostra d'hexaborur de lantani (LaB_6).

L'explicació del mètode en qüestió es pot trobar a *Introduction to Solid States Physics* [56] o a *Solid States Physics* [57].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

Essent n un nombre enter, λ la longitud d'ona dels raigs X, d l'espaiat entre plans atòmics i θ l'angle que formen el raig incident i els plans de dispersió atòmics.

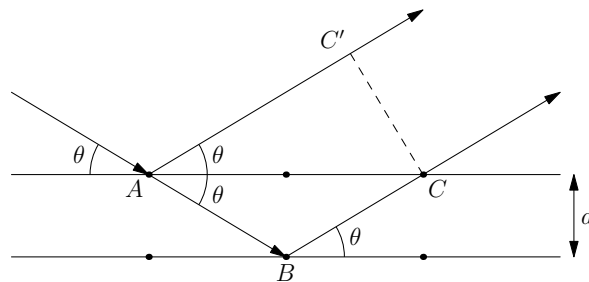


Figura 2.6: Representació gràfica de la llei de Bragg

Per a l'obtenció de les dades en la present tesi s'ha emprat un difractòmetre Bruker AXS D8 Advance (Fig. 2.7) amb tub de raigs X de coure $CuK\alpha_{1,2}$ amb goniòmetre de geometria Bragg-Brentano. S'ha treballat a temperatura ambient i entre les posicions angulars corresponents als 20 i els 120 graus amb un pas de 0.05° .



Figura 2.7: Difractòmetre Bruker AXS D8 Advance

2.2.2 Mètodes d'ajust dels difractogrames

2.2.2.1 Mètode de Rietveld

El mètode de Rietveld [58] es basa en la comparació matemàtica d'un difractograma experimental i un de teòric. El difractograma experimental s'obté després de sotmetre la mostra a un experiment de difracció, ja sigui de raigs X (el cas d'aquest treball), sincrotró o neutrons. El difractograma teòric es genera mitjançant dues aportacions igual d'importantes. La primera aportació és la posició dels pics de difracció i la seva intensitat relativa, informació que s'obté mitjançant els fitxers CIF (Crystallographic Information File). La segona, i no menys important, aportació és la funció matemàtica que descriu correctament la forma dels pics de difracció. Es tracten aquestes dues aportacions per separat tot seguit.

Tal com s'ha mencionat la informació corresponent a la posició i intensitats relativa dels pics la proporciona el fitxer CIF. Per a crear aquest fitxer cal seguir uns passos i s'ha desenvolupat un manual especialment per al present treball que explica com fer-los pas a pas en el cas de mostres fora d'estequiometria. El procés es pot resumir en cinc passos:

1. *Simetria:* L'elecció de la simetria s'ha de fer de manera que el nombre de paràmetres de xarxes sigui el menor possible. S'obtindria el mateix resultat amb una simetria cúbica amb només un paràmetre de xarxa que en una simetria ortoròmbica amb tres paràmetres de xarxa idèntics. La primera elecció és millor atès que es minimitzen el nombre de paràmetres modificables durant el refinament.

2. *Grup espacial:* L'elecció de grup espacial és determinant, un grup espacial adient és aquell que permet generar la cel·la bàsica sencera amb el nombre mínim de posicions atòmiques. Per exemple, amb una mostra de tres espècies atòmiques, el grup espacial que permet generar l'estructura completa introduint només tres posicions atòmiques és el que cal escollir.
3. *Paràmetre de xarxa inicial:* Un bon punt de partida per al paràmetre de xarxa inicial es pot trobar utilitzant la bibliografia, tot i que no és obligatori com si que ho eren els dos paràmetres anteriors, és molt útil per iniciar el refinament amb un punt de partida acceptable.
4. *Posició atòmica:* Si la simetria i el grup espacial han estat escollits de manera correcta, la introducció dels àtoms a les seves posicions, en coordenades cartesianes unitàries, és ràpid i senzill.
5. *Ocupació atòmica:* Les ocupacions atòmiques són molt importants en les mostres que no són estequiomètriques. Si no s'introdueixen correctament el difractograma generat pot ésser completament erroni.

Mitjançant la informació d'aquest fitxer (Fitxer CIF) es genera una intensitat calculada I_i^{calc} a través de l'equació 2.2

$$I_i^{calc} = S_F \sum_k L_k |F_k|^2 S(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + b_i \quad (2.2)$$

- S_F = Factor d'escala.
- L_k = Factor de polarització de Lorentz.
- F_k = Factor d'estructura.
- S = Funció de forma del pic.
- P_k = Correcció de direcció preferent.
- A = Factor d'asimetria.
- b_i = Línia de fons.

Aquesta intensitat calculada és comparada, punt a punt, amb la informació experimental obtinguda a través de les dades proporcionades per la difracció de raigs X. El mètode de Rietveld realitza una minimització de la diferència entre intensitats amb l'equació 2.3.

$$M = \sum_i \frac{1}{I_i^{exp}} (I_i^{exp} - I_i^{calc})^2 \quad (2.3)$$

Tan important com l'ajust en les intensitats dels pics és, com s'ha dit, l'ajust en la seva forma. Al llarg dels anys s'han fet servir diferents funcions matemàtiques per a ajustar els pics de difracció. L'elecció d'una o altra funció d'ajust depèn del tipus de radiació utilitzada per a obtenir els difractograms. Les funcions gaussiana ($G(x)$) i lorentziana ($L(x)$) són les que s'adeqüen millor als perfils dels pics i es pot veure la seva representació gràfica a la figura 2.8 i la seva fórmula matemàtica a les equacions 2.4 i 2.5.

$$G(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x - \mu}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (2.4)$$

$$L(x) = \frac{1}{\pi} \left[\frac{\gamma}{(x - \mu)^2 + \gamma^2} \right] \quad (2.5)$$

- σ = Desviació típica.
- μ = Esperança matemàtica.
- γ = Paràmetre d'escala que descriu la meitat de l'amplada a la meitat del màxim d'intensitat (HWHM).

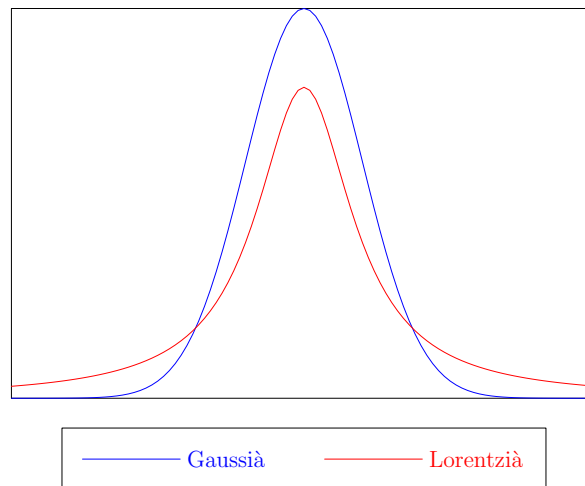


Figura 2.8: Perfil de pic gaussià i lorentzià

En funció del tipus de radiació que s'empri per a l'obtenció dels difractograms caldrà utilitzar una funció o una altra. A tall d'exemple, el perfil gaussià presenta un molt bon ajust quan es treballa amb radiació de neutrons. En el cas que pertoca aquesta tesi, per la difracció de raigs X, el perfil tipus Voigt, el qual s'obté a través de la convolució dels perfils gaussià i lorentzià, és el que mostra un millor ajust:

$$V(x, \sigma, \gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} G(z, \sigma)L(x - z, \gamma)dz \quad (2.6)$$

Essent z la variable d'integració en la convolució. A causa dels alts costos computacionals que representa el fet de calcular aquesta funció, hom acaba utilitzant una aproximació que consisteix en una suma ponderada de les funcions gaussiana i lorentziana amb un pes específic η que correspon al grau de gaussianitat:

$$pV(x) = \eta G(x) + (1 - \eta)L(x) \quad (2.7)$$

Aquesta funció s'anomena pseudo-Voigt ($pV(x)$) i es pot veure la seva forma per a diferents valors del paràmetre de gaussianitat η a la figura 2.9.

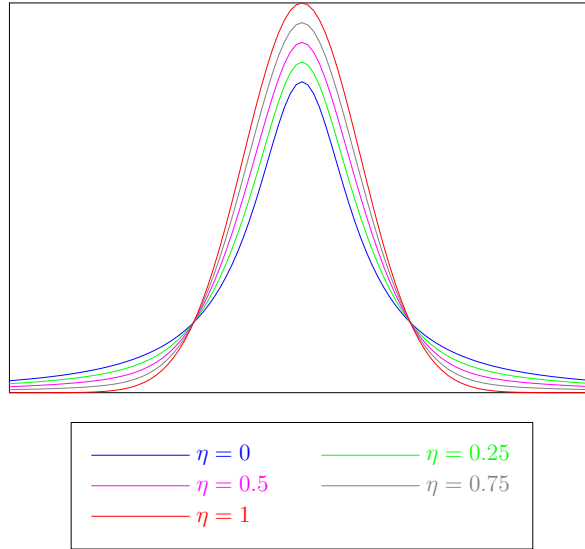


Figura 2.9: Perfil de pic pseudo-Voigt per diferents valors del pes η de la part gaussiana.

L'amplada gaussiana (Γ_G^2) i lorentziana (Γ_L^2) tenen una dependència amb la posició angular θ i amb els coeficients ajustables U , V , W , P , X i Y tal com es pot veure a les equacions 2.8 i 2.9.

$$\Gamma_G^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{P}{\cos^2 \theta} \quad (2.8)$$

$$\Gamma_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} \quad (2.9)$$

L'objectiu del mètode de Rietveld és, doncs, ajustar tant la intensitat com la forma dels pics. Aquesta tasca no és senzilla i, per tant, cal emprar eines computacionals per a dur-la a terme. Tanmateix, si tot i les dificultats, el refinament s'ha dut a

terme de manera correcta, la nova funció teòrica ajustada donarà tota la informació estructural de la mostra i a través d'aquesta informació estructural es podrà extreure tota la informació física del material.

Igual que amb la creació dels fitxers CIF, per al procés de refinament també hi ha alguns passos que cal seguir per tal de fer-ho correctament. Tot i que cada autor té el seu protocol [59] [60] el qual pot variar de l'un a l'altre, s'intenta de donar algunes indicacions generals de com dur a terme l'esmentada anàlisi. Aquests passos no són només útils per al programari MAUD emprat en aquesta tesi sinó que també ho són per a qualsevol altre programa que faci refinaments amb el mètode de Rietveld. Cal recordar que tot i la diversitat de programaris, tots utilitzen la mateixa formulació. Els passos recomanats per al refinament són els següents:

1. *Fons.*
2. *Paràmetres de xarxa.*
3. *Intensitat de la radiació incident.*
4. *Grandària i deformació del cristall.*
5. *Desplaçament de la mostra.*
6. *Paràmetres pseudo-Voigt.*

Per tal de saber si els refinaments s'han fet de manera adequada no és suficient amb una inspecció visual sobre la concordança dels patrons teòrics i experimentals. Existeixen quatre paràmetres de refinament [61] que donen informació sobre com d'acurat és l'ajust: Factor estructural R_F (Eq. 2.10), el factor R_B de Bragg (Eq. 2.11), el factor R_p del patró (Eq. 2.12) i el factor R_{wp} ponderat (Eq. 2.13).

$$R_F = \frac{\sum_k \left| (I_k^{exp})^{1/2} - (I_k^{calc})^{1/2} \right|}{\sum_k (I_k^{exp})^{1/2}} \quad (2.10)$$

$$R_B = \left| \frac{\sum_k (I_k^{exp} - I_k^{calc})}{\sum_k I_k^{exp}} \right| \quad (2.11)$$

$$R_p = \left| \frac{\sum_{i=1}^N (I_i^{exp} - I_i^{calc})}{\sum_{i=1}^N I_i^{exp}} \right| \quad (2.12)$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{(I_i^{exp})^{1/2}} (I_i^{exp} - I_i^{calc}) \right]^2}{\sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{(I_i^{exp})^{1/2}} I_i^{exp} \right]^2} \right]^{1/2} \quad (2.13)$$

Els paràmetres R de les equacions 2.10 i 2.11 tenen en compte la intensitat de cada reflexió k excloent, per tant, la línia de fons mentre que els paràmetres R de les equacions 2.12 i 2.13 sí que tenen en compte el fons. El paràmetre més utilitzat i el que s'utilitza en aquest treball és el corresponent a l'equació 2.13 (R_{wp}) el qual, tal com s'ha mencionat, té en compte totes les dades i, a més a més, treballa amb les intensitats ponderades.

Cal mencionar que s'ha d'anar molt en compte quan es treballa amb el mètode de Rietveld perquè els resultats que se n'obtenen poden no representar la microestructura correcta de la mostra. Com que la minimització de la diferència entre els patrons teòric i experimental es fa modificant un gran nombre de paràmetres amb un mètode matemàtic, pot donar resultats sense sentit físic tals com paràmetres de xarxa menors que 1Å, grandàries cristal·lines negatives, etc. Per tant, mentre es refina, s'ha d'anar en compte per no obtenir paràmetres sense sentit físic [62].

2.2.2.2 Microestructura

Existeixen diversos models matemàtics per tractar les característiques microestructurals (grandària cristal·lina, índex de microdeformacions) dels materials. Aquests paràmetres cristal·lins poden variar en funció de la direcció cristal·logràfica. Aquesta anisotropia s'ha detectat en aliatges obtinguts per aliat mecànic. Una de les causes és que els defectes (com ara les dislocacions) tenen lloc en direccions preferents [63]. En aquesta tesi s'empra bàsicament el model de Popa [64] el qual permet de calcular la grandària cristal·lina i l'índex de microdeformacions per a les diferents direccions cristal·logràfiques tot i que existeixen mètodes alternatius com el de Williamson-Hall [65] el qual permet d'estudiar mostres que no presentin anisotropia.

2.2.2.3 Mètode de Popa

Un mètode que permet d'extreure la grandària cristal·lina per les diferents direccions és el mètode de Popa, el qual presenta unes funcions matemàtiques que estableixen una relació entre les propietats microestructurals (grandària cristal·lina i índex de microdeformacions) per a cadascun dels diversos grups cristal·logràfics existents (Es poden consultar a www.iucr.org). Les estructures cristal·logràfiques dels materials que s'han emprat en aquesta tesi han estat principalment cúbiques la simetria de les quals s'a-

dequava amb el grup de Laue tipus $m\bar{3}m$. Per a aquests, les microdeformacions es relacionaran amb els índexs de Miller dels pics de la forma següent [64]:

$$\langle \varepsilon^2 \rangle E_H^4 = E_1(h^4 + k^4 + l^4) + 2E_2(h^2k^2 + k^2l^2 + l^2h^2) \quad (2.14)$$

Essent h , k i l els índexs de Miller, ε la microdeformació i E_i paràmetres d'ajust. Quant a la grandària cristal·lina, es pot obtenir mitjançant la funció següent:

$$\langle R_h \rangle = R_0 + R_1K_4^1(x, \phi) + R_2K_6^1(x, \phi) + \dots \quad (2.15)$$

On els coeficients R_i són paràmetres d'ajust i les funcions $K_{2l}^\mu(x, \phi)$ prenen els valors:

$$\begin{aligned} K_4^1(x, \phi) &= 0.3046972P_4^0(x) + 0.3641828P_4^4(x) \cos 4\phi \\ K_6^1(x, \phi) &= -0.1410474P_6^0(x) + 0.527751P_6^4(x) \cos 4\phi \\ K_6^2(x, \phi) &= -0.4678013P_6^2(x) \cos 2\phi + 0.3153915P_6^4(x) \cos 6\phi \end{aligned} \quad (2.16)$$

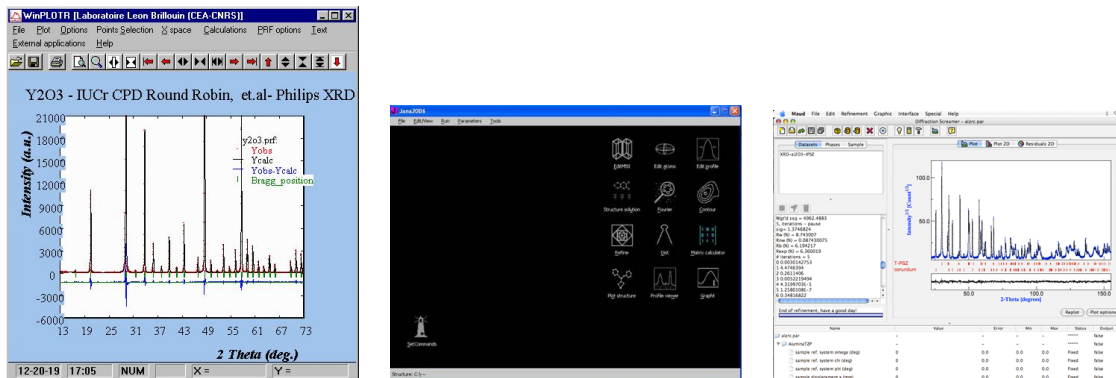
Els coeficients $P_l^m(x)$ són polinomis de Legendre que es defineixen com:

$$P_l^m(x) = \left[\frac{(l+m)!}{(l-m)!} \right]^{1/2} \left(l + \frac{1}{2} \right)^{1/2} \frac{(-1)^{l-m}}{2^l l!} (1-x^2)^{-\frac{m}{2}} \frac{d^{l-m}(1-x^2)^l}{dx^{l-m}} \quad (2.17)$$

Mentre que els coeficients refinables E_i de les microdeformacions són fixos, els coeficients R_i de la grandària es poden anar augmentant a mesura que es cregui necessari per a un bon ajust del perfil. Sempre cal començar amb només un terme amb $i = 0$ i anar augmentant si es veu que no hi ha un bon ajust. Quan s'arribi a un punt en què augmentant el nombre de coeficients no s'obté una gran millora en els paràmetres d'ajust, ja no cal afegir-ne més. Els programaris basats en el mètode de Rietveld solen dur incorporat l'algorisme corresponent i poden calcular la grandària i la microdeformació per a cada direcció cristal·logràfica automàticament així com també el paràmetre de cel·la.

2.2.2.4 Programari d'ajust dels difractogrames

A causa de la gran quantitat de paràmetres modificables, per tant, hi ha la necessitat d'eines computacionals. Molts programaris estan disponibles per dur a terme els anàlisis, alguns d'ells són especialitzats en algunes aspectes del refinament i d'altres són més generalistes. Alguns d'ells són gratuïts (G) i d'altres comercials (C). Exemples de programari serien el WINPLOTR [66] (G) i FULLPROF [67] [68] (G) de caire generalista, el X'PERT HIGHSCORE (C) especialitzat en identificació de fases; JANA98 [69] (G), JANA2000 [70] (G) i la seva darrera versió JANA2006 especialitzats en estructures



a) Fullprof

b) Jana

c) MAUD

Figura 2.10: Finestra de treball dels diferents programaris per a dur a terme l'anàlisi de Rietveld

modulades i el MAUD versió 1.993 [71] (G) i l'última edició MAUD 2.33 generalista i amb una gran quantitat de possibilitats per a l'anàlisi de microestructura.

En el present treball, el programari escollit és el MAUD (Material Analysis Using Diffraction) creat per l'enginyer italià Luca Lutterotti [71] [72] [73] [74]. Les motivacions d'aquesta elecció són principalment la interfície d'usuari senzilla, la qual permet fàcil accés a totes les característiques del programa, la possibilitat de veure els efectes de la modificació de cada paràmetre en temps real i que permet generar els fitxers CIF.

2.2.3 Calorimetria diferencial

La calorimetria diferencial de rastreig (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC) és una tècnica que permet mesurar la quantitat de calor necessària per mantenir nulla la diferència de temperatures entre una mostra i un material de referència, la capacitat calorífica del qual ha d'estar ben definida en tot el rang de temperatures en què es fa l'escombrat. Generalment, el rang de temperatures del DSC es dissenya per tal que la velocitat d'escalfament β sigui lineal.

Per al present treball s'obtenen els diagrames de flux de calor en funció de la temperatura mitjançant un calorímetre diferencial de rastreig DSC 822 de la marca Mettler Toledo. Per als estudis comparatius, la velocitat β d'escalfament es fixa a 10K/min i tot l'experiment té lloc en una atmosfera d'argó (cabal d'argó de 40 ml/min).

Per a l'estudi cinètic del principal procés de cristal·lització es realitzen escalfaments a diferents velocitats. En l'anàlisi, el mètode de Kissinger permet d'obtenir l'energia d'activació del procés analitzat. Aquest mètode pressuposa que a la temperatura del pic, T_p , la fracció transformada (cristal·litzada), α_p , és la mateixa per a qualsevol velocitat d'escalfament (β) i que a la T_p la velocitat de reacció, $\frac{d\alpha}{dt}$, és màxima. Tenint tot això en compte:

$$\left(\frac{d^2\alpha}{dt^2}\right)_{\alpha_p} = 0 \quad (2.18)$$

Partint de l'equació cinètica fonamental (2.19) i derivant-la (2.20) en el màxim del pic s'obté:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (2.19)$$

$$\left(\frac{d^2\alpha}{dt^2}\right)_{\alpha=\alpha_p} = k(T) \left(\frac{df(\alpha)}{dt}\right)_{\alpha=\alpha_p} + \left(\frac{dk(T)}{dt}\right)_{\alpha=\alpha_p} f(\alpha_p) = 0 \quad (2.20)$$

$f(\alpha)$ depèn del tipus de procés de cristallització i $k(T)$ és una constant que depèn de la temperatura i que normalment segueix la dependència d'Arrhenius:

$$k(T) = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.21)$$

En aquesta expressió A és el factor pre-exponencial, E l'energia d'activació, R la constant dels gasos i T la temperatura absoluta. Si es deriva l'expressió respecte el temps:

$$\frac{dk(T)}{dt} = \frac{dk(T)}{dT} \frac{dT}{dt} = \frac{E}{RT^2} k(T) \frac{dT}{dt} = \frac{E}{RT^2} k(T) \beta = \frac{E}{RT^2} Ae^{-\frac{E}{RT}} \beta \quad (2.22)$$

Aplicant la regla de la cadena a l'expressió de la derivada de la funció que representa el mecanisme de cristallització:

$$\frac{df(\alpha)}{dt} = \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \frac{d\alpha}{dt} = f'(\alpha) k(T) f(\alpha) \quad (2.23)$$

Substituint les equacions 2.22 i 2.23 a l'equació 2.20 s'obté:

$$\left(\frac{d^2\alpha}{dt^2}\right)_{\alpha=\alpha_p} = Ae^{-\frac{E}{RT}} f'(\alpha_p) + \frac{E}{RT^2} \beta = 0 \quad (2.24)$$

Si es linealitza l'equació aplicant logaritmes s'arriba a:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = -\frac{E}{RT_p} + \ln \left(-\frac{AR}{E} f'(\alpha_p) \right) \quad (2.25)$$

Fent una representació de $\frac{1}{RT_p}$ en funció de $\ln \frac{\beta}{T_p^2}$, on els valors T_p són les temperatures dels pics per diferents velocitats d'escalfament, el pendent resultant és l'energia d'activació canviada de signe.

2.2.4 Microscòpia i microanàlisi (SEM i EDX)

Mitjançant la microscòpia electrònica de rastreig (*scanning electron microscopy*, SEM) s'obtenen unes imatges microscòpiques de la mostra les quals permeten visualitzar la seva morfologia. Aquesta tècnica consisteix a enviar un feix d'electrons amb un rang d'energies de 0.2keV a 40keV. El feix interacciona amb la mostra, els electrons perden energia. La quantitat de volum d'interacció depèn de l'energia amb què impacta l'electró a la mostra, el nombre atòmic de la mostra i la seva densitat. L'intercanvi d'energia entre el feix d'electrons i la mostra dona com a resultat la reflexió d'electrons d'alta energia que permeten formar una imatge microscòpica de l'estructura de la mostra en concret. En aquest treball s'utilitza el microscopi electrònic DSM 960 A de la marca Zeiss el qual porta incorporat un accessori de microanàlisi d'espectroscòpia dispersiva de raigs X (EDX).



Figura 2.11: Equip de microscòpia electrònica de rastreig. A la part de davant es pot observar la columna d'acceleració d'electrons.

La tècnica de l'EDX es basa en el fet que les radiacions emeses durant la transició electrònica en els àtoms són específiques de cada element químic. La mesura d'aquesta radiació permet fer una anàlisi semi-quantitativa dels elements químics que componen la mostra.

2.2.5 Caracterització magnètica (VSM, Coercitivitat i Susceptibilitat AC)

En aquest treball, les mesures magnètiques s'han dut a terme emprant un magnetòmetre de mostra vibrant en un aparell Lake-Shore (Figura 2.12). Mitjançant un magnetòmetre de mostra vibrant (*vibrant sample magnetometer*, VSM) és possible estudiar la magnetització d'un material en funció del camp magnètic aplicat. La tècnica es basa en les lleis de Faraday i consisteix a col·locar una mostra dins un camp magnètic uniforme al mateix temps que se la fa oscil·lar de forma sinusoidal. A causa d'això, es crea un camp elèctric induït proporcional a la magnetització de la mostra i independent de la intensitat del camp magnètic aplicat. Mitjançant la caracterització magnètica es poden obtenir els cicles d'histèresi dels materials magnètics els quals permeten d'extraure'n propietats com la coercitivitat i la magnetització de saturació. El coneixement d'aquests valors serà el que permetrà classificar un material magnètic com a tou o com a dur tal com s'ha parlat anteriorment.

Adicionalment es duen a terme mesures de coercitivitat de mostres compactades i de susceptibilitat magnètica en el cas de mostres tipus HITPERM. Per a la coercitivitat de mostres compactades s'empra un coercímetre DC Foersters Koerzimat amb un camp de magnetització de 200 kA/m i 10 segons de temps de magnetització. Per la seva banda, la susceptibilitat és mesurada mitjançant un susceptòmetre AC LakeShore E7120A.



Figura 2.12: Magnetòmetre de mostra vibrant de la casa Lake-Shore

2.3 Metodologia de treball

Als esquemes de la figura 2.13 es pot veure el procés cronològic en què es duen a terme les diferents tècniques de producció i anàlisi en els dos grans blocs d'aliatges que s'estudien.

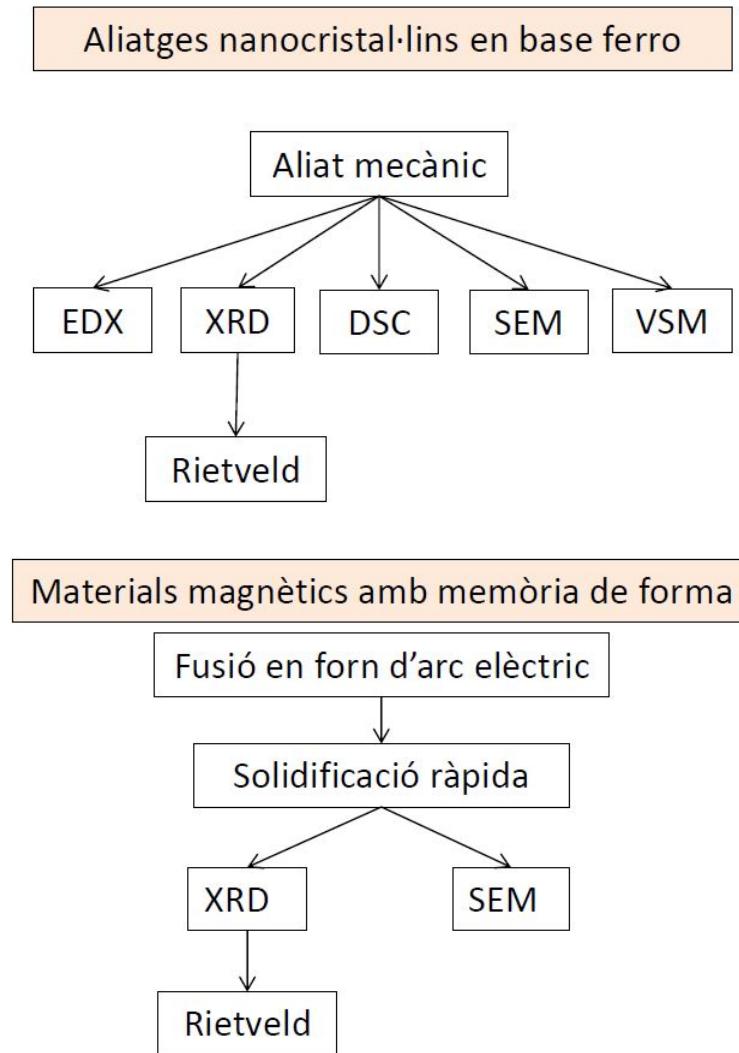


Figura 2.13: Esquema de treball per a l'estudi de les mostres nanocrystal·lins en base ferro (dalt) i de les mostres de materials magnètics amb memòria de forma (baix).

RESULTATS I DISCUSSIÓ

Capítol 3

Producció i anàlisi d'aliatges

$\text{Fe}_{80}\text{X}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ ($\text{X}=\text{Nb},\text{NiZr}$)

3.1 Introducció

En aquest capítol s'analitzen dues mostres que difereixen en la seva composició en un dels components i que han estat mòltes amb els micromolins P7 i SPEX. Aquestes mostres són $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ i $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ (% atòmic). La puresa i les mides dels precursors utilitzats es mostren a la taula 3.1.

Component	Mida de partícula	Puresa
Fe	$\leq 8\mu\text{m}$	99.7%
Nb	$\leq 74\mu\text{m}$	99.85%
Cu	$\leq 45\mu\text{m}$	99.8%
B	$\leq 50\mu\text{m}$	99.6%
Ni_7Zr_3	$\geq 150\mu\text{m}$	99.9%

Taula 3.1: Grandària de les partícules i puresa dels precursors de les mostres.

L'anàlisi dels aliatges produïts és, fonamentalment, estructural complementat amb observació morfològica i mesures tèrmiques i magnètiques. Es mostren els difractogrames obtinguts per diferents temps de mòlta de tal manera que es constati l'evolució de les fases a mesura que aquest temps avança. També es mostren els difractogrames dels precursors indexats per a poder identificar així totes les fases que hi ha presents abans de moldre.

Posteriorment a l'anàlisi per Rietveld, i per tal de constatar les divergències en els ajusts causades pel fet de moldre amb diferents equips, es mostren conjuntament els

difractogrames calculats i experimentals de les mostres per a diferents temps.

S'extreu informació estructural de les mostres a través dels difractogrames calculats dels quals se n'obté el paràmetre de cel·la, la grandària cristal·lina (L) i l'índex de microdeformacions (ε) per a cada direcció cristal·logràfica hkl . Addicionalment, i a partir d'aquests tres paràmetres, es calcula la densitat de dislocacions (ρ) per a la direcció hkl més compacte. Finalment es donen dades sobre el percentatge de cada fase així com també els paràmetres d'ajust matemàtic.

Atesa la importància de les mostres terminals, a part de la informació microestructural, se n'obté informació morfològica, tèrmica i magnètica. Emprant un microscopi electrònic de rastreig, s'obtenen imatges de la morfologia de les partícules a partir de les quals se'n realitza un recompte en funció de llur diàmetre. Les dades tèrmiques s'obtenen mitjançant l'anàlisi tèrmica amb un calorímetre diferencial de rastreig (DSC) que permet calcular l'energia d'activació i per acabar el capítol s'estudien els cicles d'histeresi per obtenir la coercitivitat (H_c), la magnetització de saturació (M_s), la magnetització romanent (M_r) i la raó de quadratura (M_s/M_r).

3.2 $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$

En aquesta secció s'analitza la mostra que s'ha generat a partir de pols de ferro (80% at.), niobi (7% at.) i coure (1% at.) en forma cristal·lina i de bor (12% at.) en forma amorfa. En aliatges amb el 13% at. de B s'han mesurat coercitivitats i magnetitzacions de saturació similars a la d'aliatges cristal·lins de base Fe amb un 3% at. de Si [75]. Per altra banda, els aliatges nanocristal·lins Nanoperm presenten un excel·lent comportament magnètic tou quan el contingut de Zr o Nb es troba entorn el 6-7% at [76].

S'ha comprovat per espectroscòpia per fluorescència de raigs X (EDX) que la contaminació pels materials dels vials és inferior a l'1% atòmic. En la figura 3.1 es mostren els pics de difracció dels precursors.

La intensitat de les reflexions associades a una fase cristal·lina és un indicatiu de la preeminència envers les altres fases. La bcc-Fe, que és la fase majoritària, presenta els pics de reflexió (110), (200), (211) i (220) que corresponen a una cúbica centrada en el cos (*bcc*). A l'altre extrem hi ha el Cu que, amb una presència l'1%, presenta pics molt poc intensos. Concretament, s'aprecien els pics de reflexió (111), (200), (220), (311) i (222) corresponent a una cúbica centrada a les cares (*fcc*). Aquest darrer pic del Cu es veu solapat amb la reflexió (311) del Nb que és la segona fase amb més presència en el difractograma. A part d'aquest pic, el Nb també presenta el (110), (200), (211), el (220) (en la mateixa posició que el (211) del ferro) i el (310) solapat pel (222) del Cu

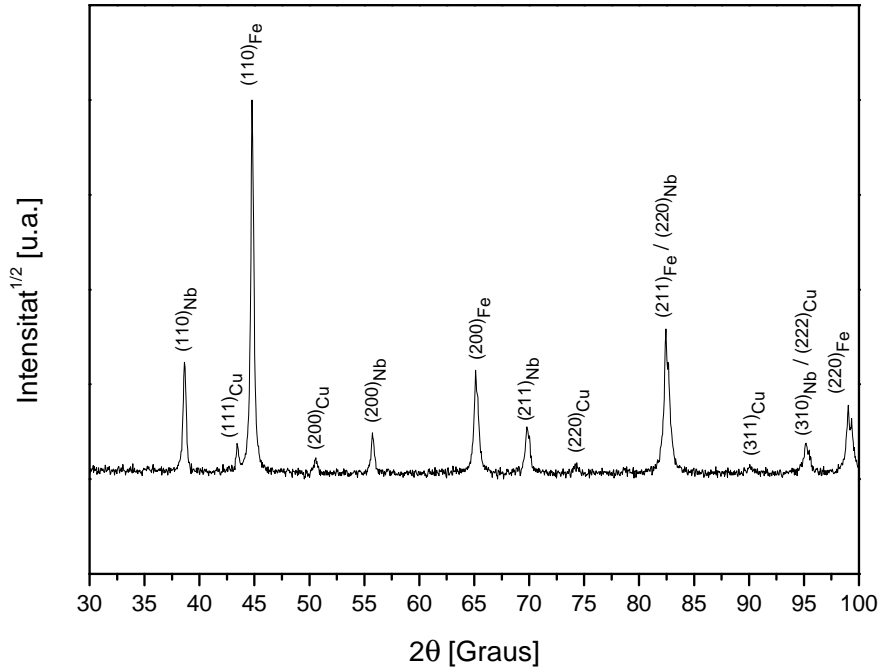


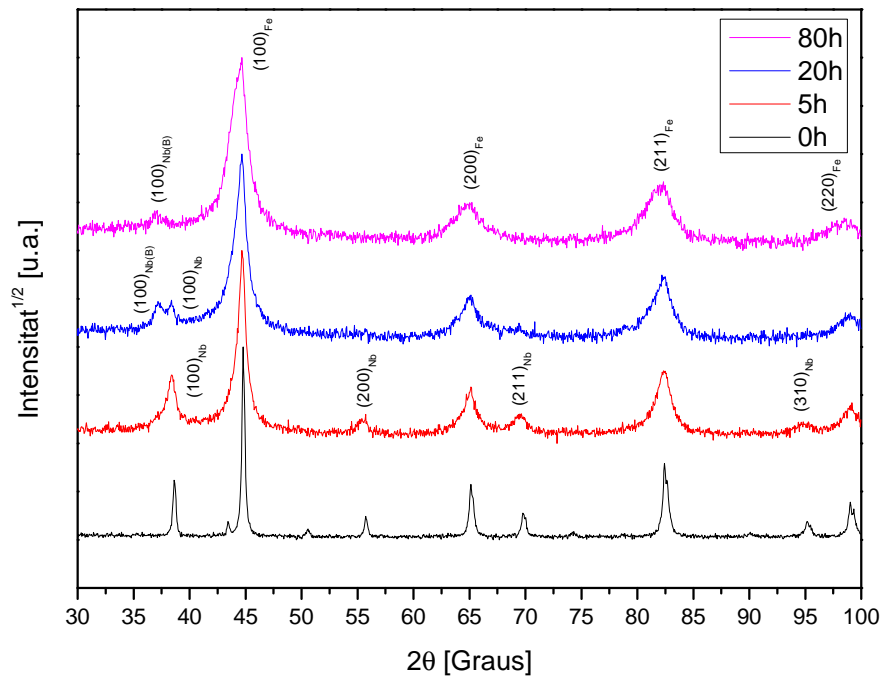
Figura 3.1: Diffractograma de la mostra $Fe_{80}Nb_7B_{12}Cu_1$ abans d'èsser mòlta.

indicant una cel·la *fcc*. L'element restant, el B, no presenta cap pic de difracció atès que és amorf [18] [77]. La taula 3.2 mostra les reflexions de cada fase.

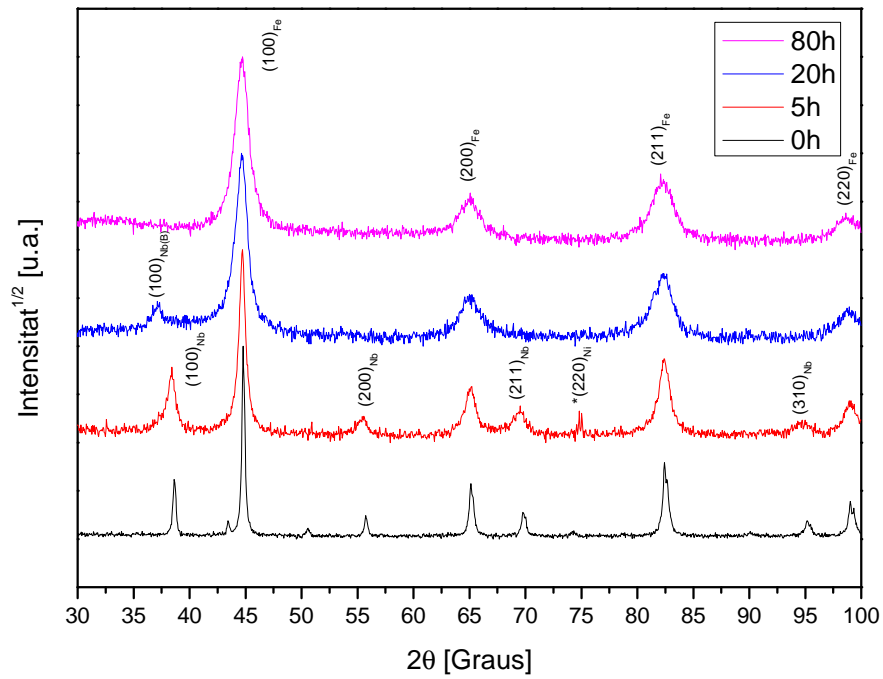
La microestructura de la mostra es veu modificada per la mòlta i aquestes alteracions es veuen reflectides en els seus diffractogrames (Figura 3.2).

Si hom es centra en el micromolí P7 (Figura 3.2a), es constata, per començar, que el nombre de pics es redueix a mesura que avança la mòlta. Concretament, els pics atribuïts al Cu són els primers a esvair-se totalment en les primeres 5h per a no tornar a aparèixer en temps de mòlta posteriors. És conegut que els àtoms de Cu són essencials per a la nucleació d'una fase cristal·lina [12]. Per la seva banda, els pics de Nb continuen presents a la mostra i amb una intensitat relativa respecte els pics de Fe que pràcticament no ha variat. Aquest fet duu a suposar que pocs àtoms de Nb s'han afegit a la solució sòlida del Fe juntament amb el Cu. Els pics de Fe continuen tots presents atès que és la fase majoritària i tota la resta d'elements tendirà a incorporar-s'hi formant una solució sòlida.

Quant a la forma dels pics, la seva amplada ha augmentat notablement amb el temps de mòlta cosa que sembla indicar una disminució de la grandària cristal·lina de l'aliatge. Observant el pic (110) del Nb es comprova que a la seva part angular baixa comença a notar-s'hi una asimetria. El resultat d'aquesta asimetria es constata al cap de 20h de mòlta, en què apareix un doble pic al lloc on abans només n'hi havia un. La proximitat dels dos pics sembla indicar una relació mútua, probablement la creació



(a) P7



(b) SPEX

Figura 3.2: Evolució dels patrons de difracció de les mostres de $Fe_{80}Nb_7B_{12}Cu_1$ mòltes amb el micromolí: a) P7 i b) SPEX

Fase	Reflexions
bcc-Fe	(110) (200) (211) (220)
bcc-Nb	(110) (200) (211) (220) (310)
fcc-Cu	(111) (200) (220) (311) (222)

Taula 3.2: Reflexions presents en el difractograma de la mostra $Fe_{80}Nb_7B_{12}Cu_1$ i fase a què corresponen.

d'una fase de Nb a la qual s'ha afegit el B i el que se n'observa és el pic principal. Aquesta nova fase forçosament té un paràmetre de cell·la lleugerament superior al del Nb pur atès que està desplaçat cap a posicions angulars inferiors. Resumint, l'asimetria que començava a fer-se present a les 5h era un incipient pic d'una nova fase de Nb(B) que es fa més evident a les 20h. La creació d'aquesta fase es veu afavorida per l'entalpia de mescla entre el Nb i el B que és negativa ($\approx -39\text{kJ/mol}$) indicant un procés exotèrmic que també ha estat detectat per altres autors [26, 78].

Generalment, la interacció entre el Fe i el B a través de la mòlta condueix a la formació de fases intermetàl·liques com poden ésser Fe_2B , Fe_3B o $Fe_{23}B_6$ [79]. Tanmateix, en el present cas no ha estat així pel fet que la proporció entre el Fe i el B no és propera a cap de les corresponents a les tres fases.

A la resta del difractograma, només hi són presents els pics corresponents al Fe, fet que indica que la major part del Nb que quedava anteriorment o bé es troba formant una solució sòlida de Nb(B) o bé s'ha incorporat a la solució sòlida del Fe juntament amb el Cu i el B que està a les fronteres de gra. Amb el temps de mòlta finalitzat, s'obté un aliatge el patró de difracció del qual mostra clarament els pics del Fe i el pic principal de la fase Nb(B) detectada a 20h.

Si es mol amb el segon micromolí, l'SPEX, s'obtenen per a les diferents hores uns difractogrames (Figura 3.2b) que segueixen una tendència molt similar a la que s'obté amb el P7. Després de 5h, apareix a la posició angular de 75° una nova reflexió. Aquest pic presenta molta menys amplada que la resta cosa que indica que, a diferència de la resta de les fases, aquesta no ha sofert mòlta. El motiu d'aquest fet és que el pic correspon a una impuresa que s'ha introduït al llarg de la mòlta. Concretament, tots els indicis apunten a una impuresa de Ni (els contenidors i boles són d'acer al Cr-Ni). Més concretament, el pic correspon a la reflexió (220) del Ni. A les 20h aquesta impuresa ja no és detectable en el difractograma cosa que indica que el Ni ja ha quedat dissolt en la solució sòlida majoritària.

També per a 20h, ja s'ha completat la formació de la solució sòlida Nb(B) de la qual se'n detecta el pic (110). Aquesta nova fase, però, acabarà essent indetectable quan finalitza la mòlta a les 80h deixant com a resultat una solució sòlida única $Fe(Nb,Cu,B)$.

3.2.1 Anàlisi per Rietveld

S'obté, de la mostra que no ha patit mòlta, un difractograma calculat (Figura 3.3) que mostra una gran concordança amb l'experimental. La totalitat dels pics presenten un bon ajust tant en la intensitat com en la forma, incloent-hi el doblet $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$. La relació entre els errors de l'anàlisi (Taula 3.3) dóna un paràmetre d'ajust $\sigma=1.32$.

t[h]	σ [-]	R_w [%]	R_{wnb} [%]	R_b [%]	R_{exp} [%]
0	1.3154312	16.625912	13.319335	11.5975485	12.639133
5	1.3156141	17.833454	16.540901	13.943197	13.555231
20	1.3721155	17.419655	15.772407	13.310503	12.695473
80	1.1528256	14.14272	11.587163	10.93773	12.267876

Taula 3.3: Paràmetres de refinament Rietveld per a l'ajust de la mostra $Fe_{80}Nb_7B_{12}Cu_1$ mòlta amb el micromolí P7. A 0h, bcc-Fe, a 5h, 20h i 80h, solució sòlida fase bcc-Fe.

t[h]	σ [-]	R_w [%]	R_{wnb} [%]	R_b [%]	R_{exp} [%]
0	1.3154312	16.625912	13.319335	11.5975485	12.639133
5	1.3140782	20.224207	18.522486	15.0557165	15.390414
20	1.2551655	18.002398	14.50497	13.387763	14.342649
80	1.128095	13.655944	9.723537	9.855308	12.105313

Taula 3.4: Paràmetres de refinament Rietveld per a l'ajust de la mostra $Fe_{80}Nb_7B_{12}Cu_1$ mòlta amb el micromolí SPEX. A 0h, bcc-Fe, a 5h, 20h i 80h, solució sòlida fase bcc-Fe.

A les 5h hores, el resultat són uns difractogrames amb gran diferència respecte l'original com es cospa a la figura 3.4. Amb ambdues mostres, independent del molí emprat durant la mòlta, s'arriba a uns paràmetres de refinament molt similars: $\sigma=1.3156$ i $\sigma=1.3141$ per P7 i SPEX respectivament. Malgrat la similitud en el paràmetre d'ajust, els desajusts entre els difractogrames experimental i calculat no són els mateixos. S'aprecia que el pic (200) del Fe i el principal del Nb presenten una intensitat calculada inferior a l'experimental tot i emprar el model anisòtrop. Aquesta mateix pic, corresponent als difractogrames obtinguts en les mostres mòltes en els dos molins, mostra una asimetria a la seva part angular inferior tal com s'ha comentat quan s'analitzava l'evolució amb la mòlta.

El difractograma de l'aliatge molt amb l'SPEX mostra poc ajust en la intensitat del pic (211) del Fe (que comparteix posició amb el (220) del Nb). No hi ha gaire bon

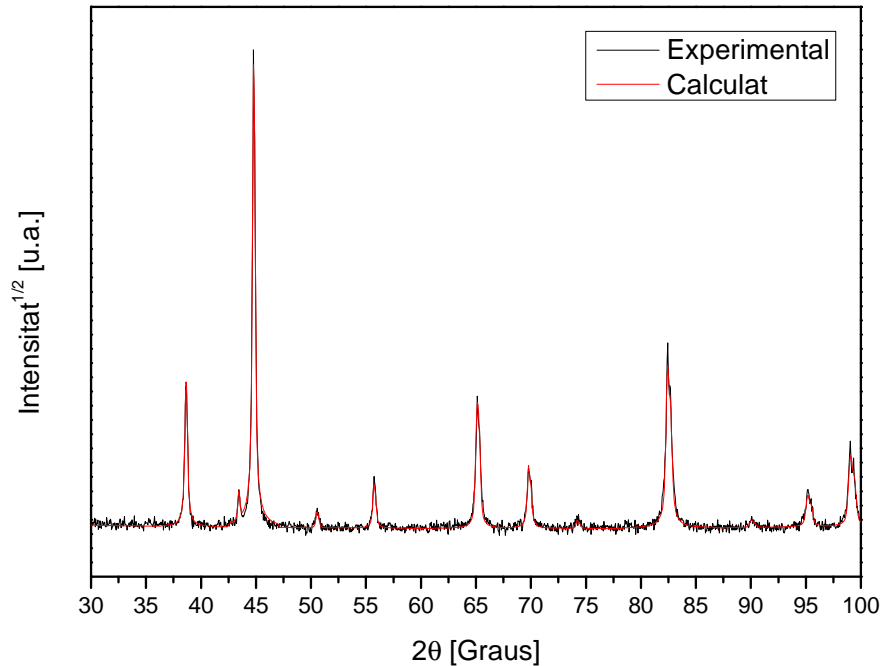


Figura 3.3: Diffractogrames experimental i calculat de la mostra $Fe_{80}Nb_7B_{12}Cu_1$ sense mòlta.

ajust, també, als 75° on hi ha la presència del pic de la impuresa de Ni.

A les 20h (Figura 3.5) és quan es fa evident l'efecte dels dos micromolins (deixant de banda la impuresa de Ni a les 5h).

La mostra mòlta amb SPEX presenta millor ajust ($\sigma=1.131$) que la que ha estat mòlta amb P7 ($\sigma=1.372$) (Taula 3.4). S'atribueix aquest fet al desdoblament de la fase de niobi en Nb i Nb(B) entre els 30° i els 40° . S'han hagut d'ajustar específicament els dos pics i fixar-los. A causa d'això, el paràmetre d'ajust és el més desfavorable de tots els anàlisis d'aquesta mostra.

A l'SPEX, a diferència del P7, no hi ha la doble reflexió del Nb sinó que només hi ha la corresponent a la solució sòlida de Nb(B). Aquesta solució ha tingut lloc entre les 5h i les 20h. Com a reminiscència del Nb, queda tota una zona entre els pics principals del Fe i el Nb(B) que presenta una intensitat lleugerament superior a la de la línia de base tot i que amb l'anàlisi per Rietveld la fase és indetectable.

Finalitzada la mòlta (Figura 3.6), s'obtenen diffractogrames calculats que presenten un paràmetre d'ajust inferior a 1.2 ($\sigma=1.1528$ i $\sigma=1.128$ respectivament per a P7 i SPEX). Amb el P7 hi ha presents els quatre pics de la solució sòlida juntament amb el pic principal del Nb(B) el qual té una molt baixa intensitat indicant una molt propera desaparició si hi hagués una continuació en la mòlta. Aquesta desaparició ja ha tingut lloc en la mostra mòlta amb SPEX, el diffractograma de la qual només presenta els pics de la solució sòlida bcc-Fe(Nb,B,Cu). Com a conclusió, el molí SPEX produeix la solució sòlida final bcc-Fe(Nb,Cu,B).

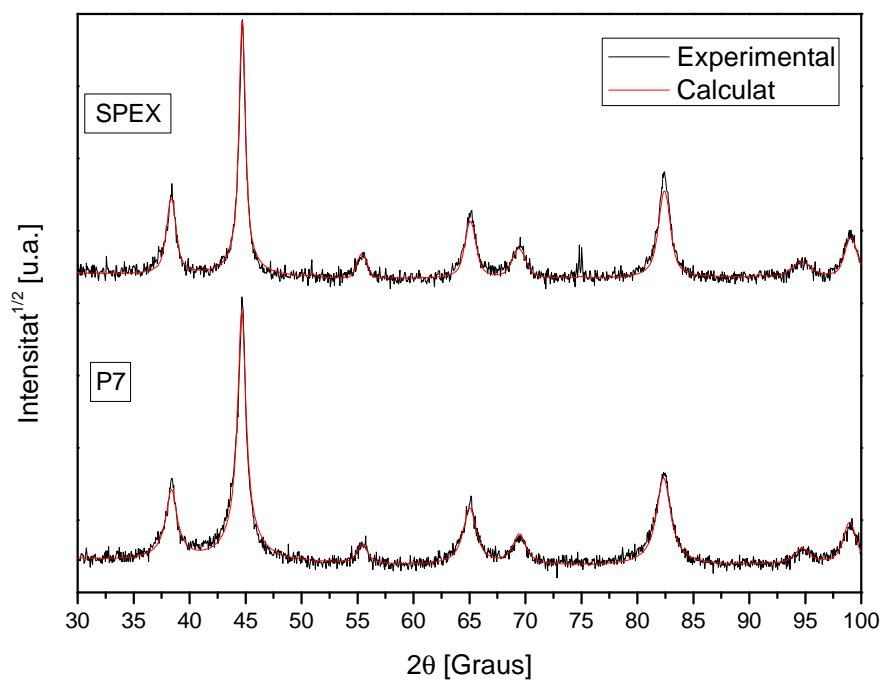


Figura 3.4: Diffractogrames experimental i calculat de la mostra $Fe_{80}Nb_7B_{12}Cu_1$ amb 5h de mòlta.

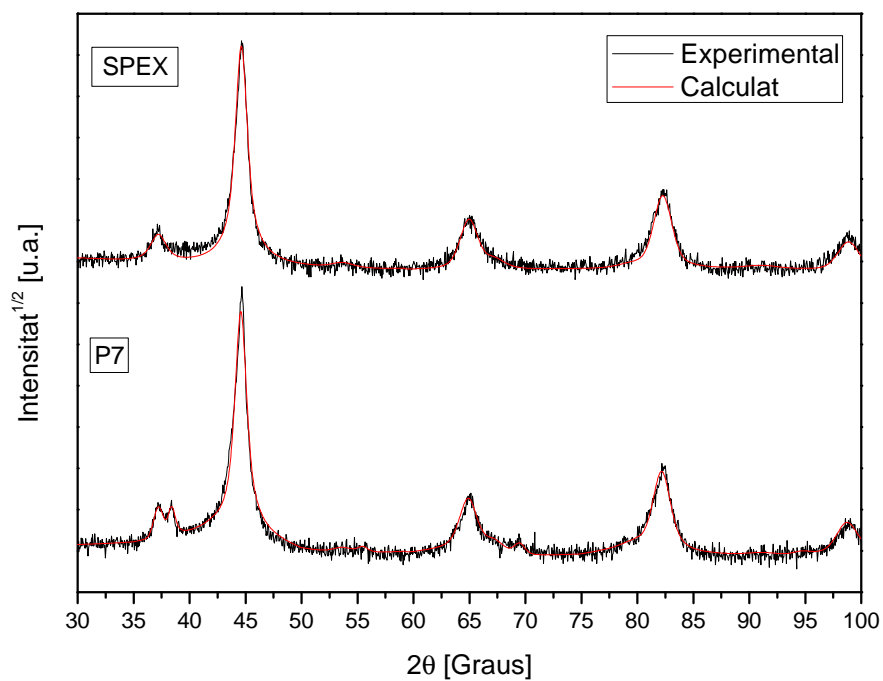


Figura 3.5: Diffractogrames experimental i calculat de la mostra $Fe_{80}Nb_7B_{12}Cu_1$ amb 20h de mòlta.

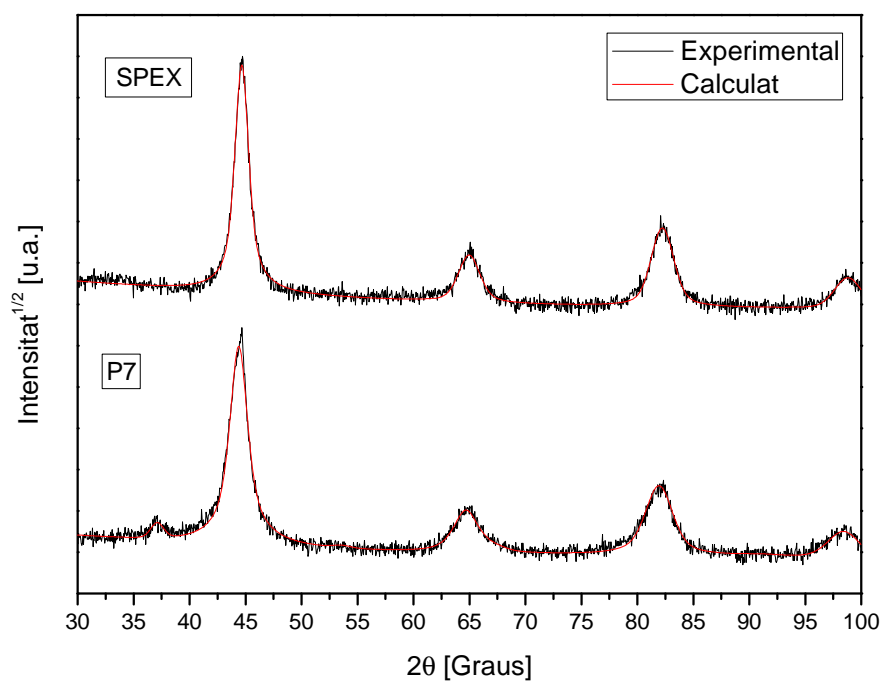


Figura 3.6: Diffractogrames experimental i calculat de la mostra $Fe_{80}Nb_7B_{12}Cu_1$ amb 80h de mòlta.

t[h]	a[Å]	
	P7	SPEX
0	2.86078(4)	2.86078(4)
5	2.8681(2)	2.8659(1)
20	2.8731(2)	2.8706(2)
80	2.8832(3)	2.8694(2)

Taula 3.5: Paràmetre de cel·la de la fase principal en funció del temps de mòlta de la mostra $Fe_{80}Nb_7B_{12}Cu_1$.

Els anàlisis dels difractogrames per a diferents temps de mòlta indiquen que el paràmetre de cel·la de l'estructura cúbica centrada en les cares de l' α -Fe (Taula 3.5) experimenta un gran increment durant les 5 primeres hores (Figura 3.7). Aquest creixement es veu atenuat entre les 5h i les 20h de manera molt més accentuada si la mòlta es fa amb P7. Entre les 20h i les 80h hi ha un comportament clarament diferenciat depenent del molí. En el cas del P7, el paràmetre de xarxa continua creixent mentre que la mostra mòlta amb SPEX en presenta una disminució. Globalment, però, ambdues mostres presenten un augment en a passant de 2.86078Å a 2.8832Å el P7 i 2.8694Å l'SPEX fet que representa un augment del 0.75% i del 0.3% respectivament respecte el precursor de Fe pur (Vegeu figura 3.7).

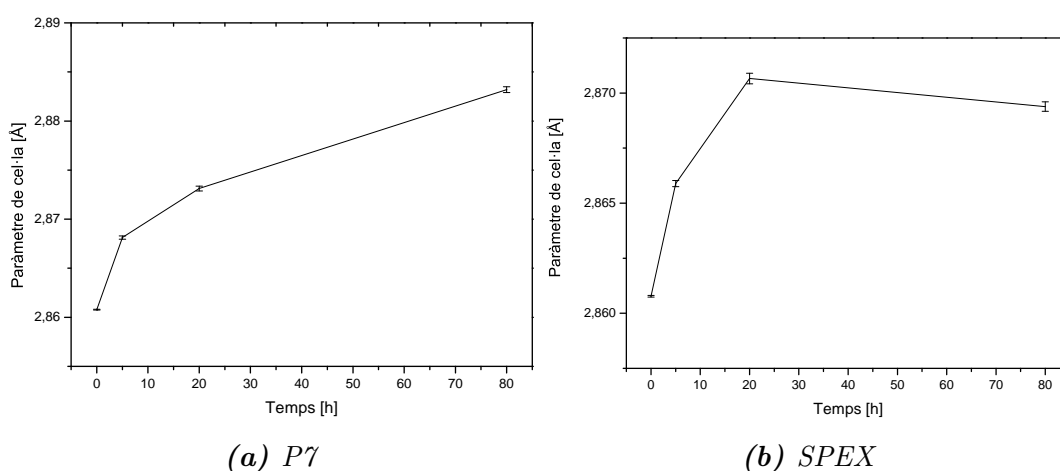


Figura 3.7: Evolució del paràmetre de cel·la de la fase principal al llarg de la mòlta de la mostra $Fe_{80}Nb_7B_{12}Cu_1$.

t[h]	L[nm]							
	P7				SPEX			
	(110)	(200)	(211)	(220)	(110)	(200)	(211)	(220)
0	237(8)	237(8)	237(8)	237(8)	237(8)	237(8)	237(8)	237(8)
5	19.9(9)	12.5(9)	14.5(9)	19.9(9)	36(3)	22(3)	27(3)	36(3)
20	14(1)	12(1)	14(1)	14(1)	15(1)	13(1)	15(1)	15(1)
80	9.9(4)	6.7(4)	9.9(4)	9.9(4)	15.1(9)	10.6(9)	15.1(9)	15.1(9)

Taula 3.6: Grandària cristal·lina de la fase principal de la mostra $Fe_{80}Nb_7B_{12}Cu_1$ a diferents temps de mòlta.

L'augment en l'amplada dels pics que s'ha observat durant tota la mòlta (Figura 3.2) s'atribueix a la disminució de la mida dels cristalls i a un increment de les microdeformacions. L'anàlisi amb el mètode de Rietveld ho corrobora. En les primeres cinc hores de mòlta, la grandària cristal·lina presenta una disminució dràstica independent-

ment del micromolí que s'usi (Figura 3.8). Essent la disminució més gran amb el P7 atès que la grandària mínima a les 5h és de 12.5nm, corresponent a la direcció (200), mentre que la mínima amb l'SPEX és, també a la mateixa direcció, però de 22nm (Taula 3.6). Al final de la mòlta, s'arriba a grandàries lleugerament inferiors als 10nm amb el P7 i entre els 10nm i els 15nm amb l'SPEX. Cal tenir present que sempre és la direcció que correspon al pic principal la que té una grandària més petita. Es pot observar l'evolució de la grandària de manera gràfica al a figura 3.8. Es pot dir que la forma dels nanocristalls no serà esfèrica.

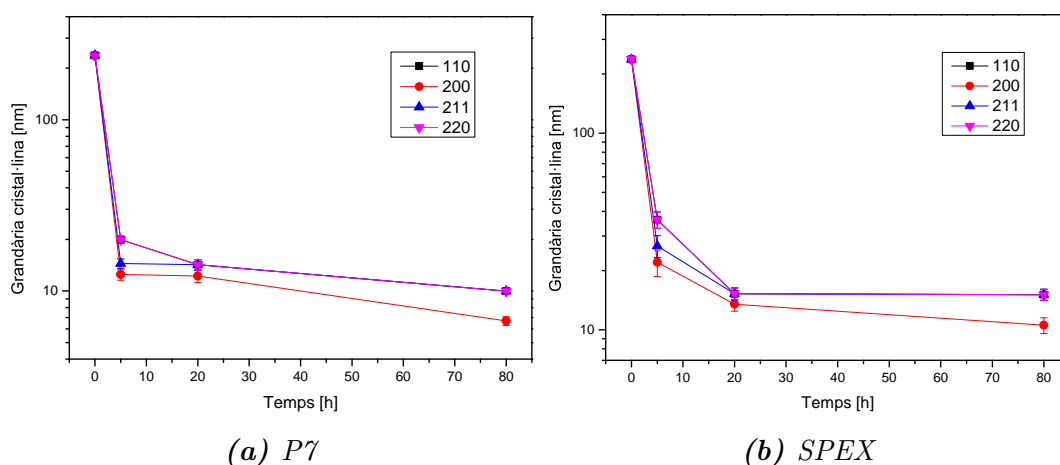


Figura 3.8: Evolució de la grandària cristal·lina de la fase principal de la mostra $Fe_{80}Nb_7B_{12}Cu_1$ amb la mòlta. (Escala logarítmica)

t[h]	ε [%]							
	P7				SPEX			
	(110)	(200)	(211)	(220)	(110)	(200)	(211)	(220)
0	0.081(3)	0.114(3)	0.081(3)	0.081(3)	0.081(3)	0.114(3)	0.081(3)	0.081(3)
5	0.1(1)	0.2(1)	0.1(1)	0.1(1)	0.22(2)	0.31(2)	0.22(2)	0.22(2)
20	0.4(2)	0.6(2)	0.4(2)	0.4(2)	0.42(3)	0.59(3)	0.42(3)	0.42(3)
80	0.66(5)	0.59(5)	0.66(5)	0.66(5)	0.6(1)	0.7(1)	0.6(1)	0.6(1)

Taula 3.7: Índex de microdeformacions de la fase principal de la mostra $Fe_{80}Nb_7B_{12}Cu_1$ a diferents temps de mòlta.

A diferència de la grandària cristal·lina, l'índex de microdeformacions va en augment (Figura 3.9) a mesura que transcorre la mòlta. Amb el P7, hi ha un lleuger augment en les 5 primeres hores que és molt més pronunciat entre les 5h i les 20h. A partir de les 20h, hi ha un canvi de tendència ja que la direcció que tenia major índex de microdeformacions, que era la del pic principal (200), perd el lideratge en front de la resta de direccions que assoleixen un 0.66% (Taula 3.7). Cal mencionar el gran error

en la mesura, concretament a 20h (cal remarcar que aquest anàlisi té un paràmetre d'ajust de $\sigma=1.37$ perquè s'hagué de forçar l'ajust del doble pic).

Respecte a la mostra mólta amb SPEX, el creixement de ε és molt més regular, essent durant tota la mólta la direcció (200) la dominant tot assolint un índex màxim, a les 80h, de 0.7% tal com es pot observar a la figura 3.9.

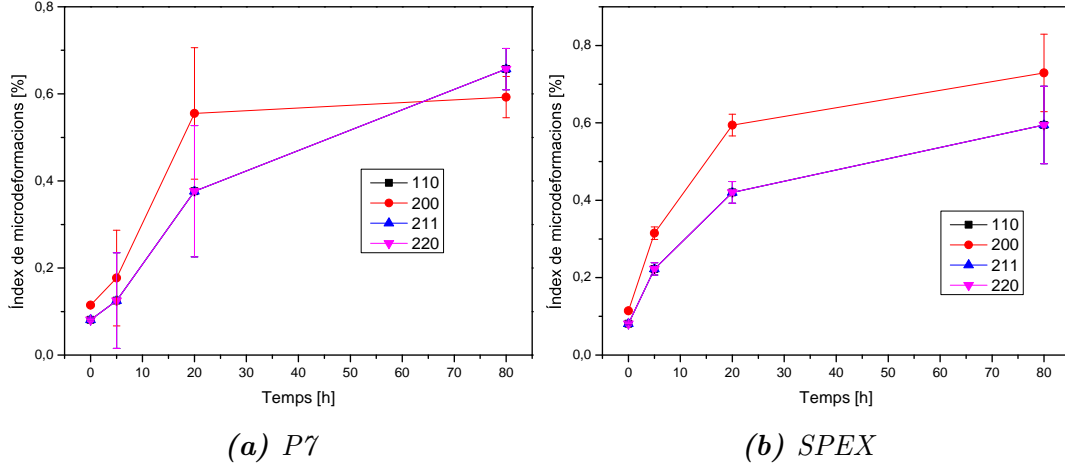


Figura 3.9: Evolució de l'índex de microdeformacions de la fase principal de la mostra $Fe_{80}Nb_7B_{12}Cu_1$ amb la mólta.

A partir dels tres paràmetres obtinguts es pot calcular la densitat de dislocacions (ρ) la qual dóna un indicatiu de la quantitat de defectes que té la mostra mitjançant l'equació 3.1.

$$\rho = 2\sqrt{3} \frac{\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}}{\langle L \rangle \beta} \quad (3.1)$$

El paràmetre β és el vector de Burgers i depèn de la direcció de més fàcil dislocació. Atès que aquesta direcció és diferent per a cada estructura cristal·lina, també ho serà el vector β (Vegeu taula 3.8).

Estructura	Direcció fàcil dislocació	Vector de Burgers
hcp	(11 $\bar{2}$ 0)	$\frac{a\sqrt{6}}{3}$
fcc	(110)	$\frac{a\sqrt{2}}{2}$
bcc	(111)	$\frac{a\sqrt{3}}{2}$

Taula 3.8: Vector de Burgers en funció de l'estructura cristal·logràfica.

En el cas que pertoca aquest treball, la fase majoritària de la qual se'n calcularà la densitat de dislocacions presenta una estructura bcc amb la qual cosa, i tenint en compte el vector de Burgers corresponent, s'arriba a l'expressió de l'equació 3.2.

$$\rho = 4 \frac{\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}}{a \langle L \rangle} \quad (3.2)$$

La tendència (Figura 3.10) és sempre a l'alça pels dos molins. Tot i la semblança, cal mencionar que en el cas del P7 el creixement és pràcticament *lineal* en tot l'anàlisi, mentre que l'SPEX perd aquesta linealitat entre les 20h i les 80h tot mostrant una reducció apreciable de la taxa de creixement (Figura 3.10). Finalment, s'obtenen unes densitats de dislocacions màximes (Taula 3.9) de $9.7 \cdot 10^{15} \text{m}^{-2}$ i $6.2 \cdot 10^{15} \text{m}^{-2}$ per P7 i SPEX respectivament. És interessant veure que els valors màxims són bastant diferents entre sí essent molt més elevada la corresponent al P7 cosa que indica que aquest micromolí genera una major quantitat de defectes a la mostra. Els resultats obtinguts per a ρ són molt propers al valor de la densitat de dislocació límit per a la deformació plàstica (10^{16}m^{-2}) trobats a la bibliografia. [80].

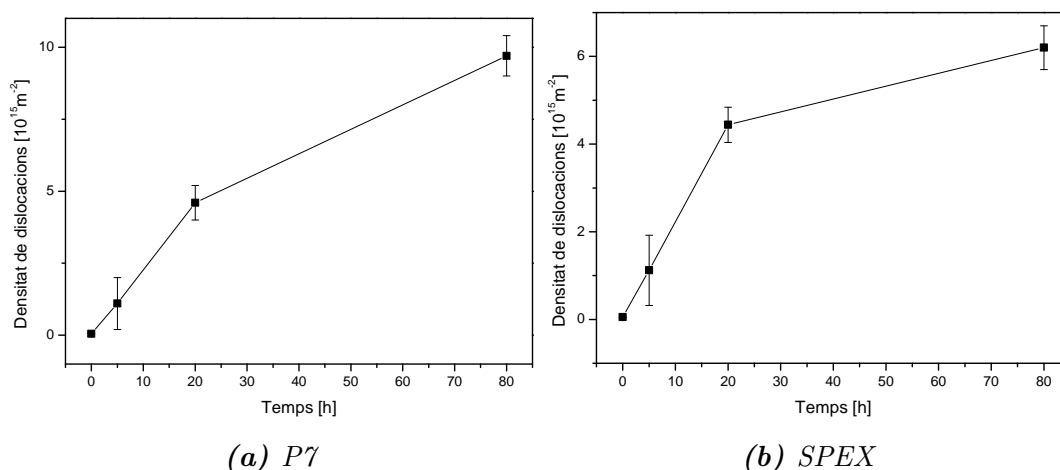


Figura 3.10: Evolució de la densitat de dislocacions de la fase principal de la mostra $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ amb la mòlta.

t[h]	$\rho[10^{15}\text{m}^{-2}]$	
	P7	SPEX
0	0.052(3)	0.052(3)
5	1.1(9)	1.12(8)
20	4.6(1)	4.44(3)
80	9.7(7)	6.2(5)

Taula 3.9: Densitat de dislocacions de la fase principal de la mostra $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ a diferents temps de mòlta.

En l'anàlisi de l'evolució dels difractogrames es constata com desapareixien i apareixien reflexions a mesura que es molien les mostres. A partir de l'anàlisi per Rietveld s'ha pogut quantificar aquest fet (Taulas 3.11a i 3.11b).

t[h]	bcc-Fe[%]	fcc-Nb[%]	fcc-Nb(B)[%]	am-B[%]	fcc-Cu[%]
0	80	7	-	12	1
5	91.1(1)	8.9(2)	-	ND	-
20	96.2(2)	1.8(1)	1.9(1)	ND	-
80	98.7(4)	-	1.3(1)	ND	-

Taula 3.10: Percentatge de fase de la mostra $Fe_{80}Nb_7B_{12}Cu_1$ mòlta amb el micromolí P7 (5h, 20h i 80h, solució sòlida amb estructura bcc-Fe).

t[h]	bcc-Fe[%]	fcc-Nb[%]	fcc-Nb(B)[%]	am-B[%]	fcc-Cu[%]
0	80	7	-	12	1
5	90.0(1)	9.7(2)	-	ND	0.3(1)
20	97.1(6)	-	2.9(2)	ND	-
80	100	-	-	ND	-

Taula 3.11: Percentatge de fase de la mostra $Fe_{80}Nb_7B_{12}Cu_1$ mòlta amb el micromolí SPEX (5h, 20h i 80h, solució sòlida amb estructura bcc-Fe).

Transcorregudes les primeres 5h, amb el micromolí P7 només es detecta la presència de les fases amb presència majoritària de Fe i Nb. Tanmateix, amb l'SPEX hi ha encara, tot i que de manera residual, la presència de la fase de Cu.

A les 20h, es tenen, amb percentatges semblants, Nb i Nb(B) al P7 però només Nb(B) amb l'SPEX. Dades numèriques a les Taules 3.11a i 3.11b.

A les 80 hores de mòlta es té encara al P7 un 1.3% de la solució sòlida Nb(B) que coexisteix amb la solució sòlida α -Fe(Nb,Cu,B). Aquesta solució sòlida, per l'SPEX, ja representa la totalitat de la mostra. A grans trets, en les primeres hores les fases de Nb, Cu i B acaben reduint-se fins a no ésser detectades (ND) o a ésser-ho molt poc mentre que la fase majoritària, el Fe, acaba incorporant tota la resta de components i acaba dominant (Figura 3.11).

Al final de la mòlta s'obté a través d'una simulació del programari una forma aproximada dels cristalls que formen la mostra (Vegeu figura 3.12) que no presenten forma esfèrica sinó cúbica amb els vèrtexs i les arestes lleugerament arrodonits. Amb els dos micromolins s'obté un resultat pràcticament idèntic.

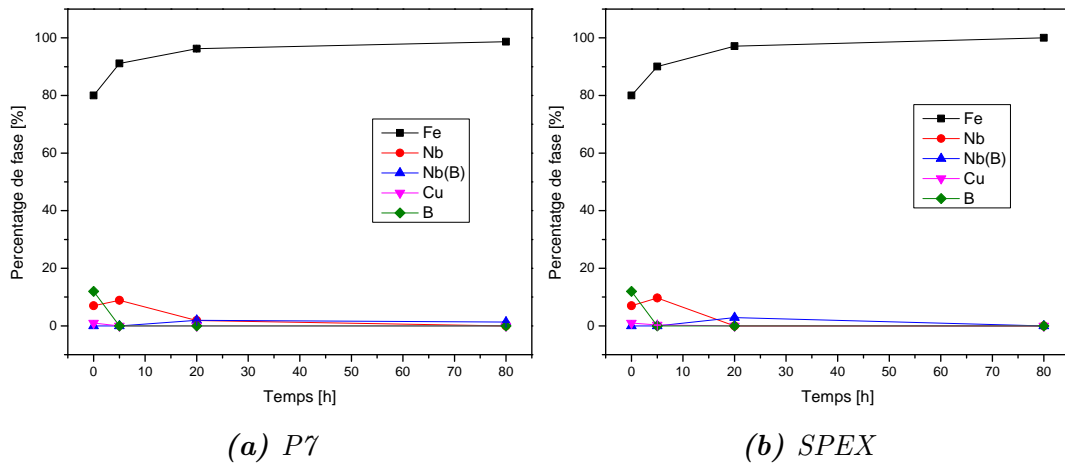


Figura 3.11: Evolució del percentatge de cada fase de la mostra $Fe_{80}Nb_7B_{12}Cu_1$ al llarg de la mòlta.

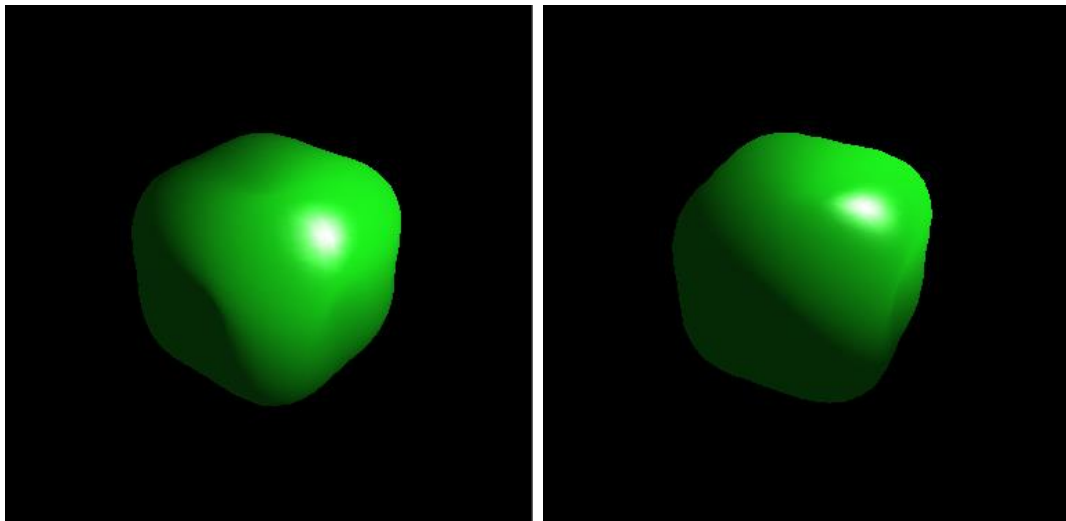


Figura 3.12: Forma dels grans nanomètrics després de 80 hores de mòlta de la fase principal de la mostra $Fe_{80}Nb_7B_{12}Cu_1$ segons el model de Popa.

3.3 $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$

En aquest apartat s'analitza la segona mostra del capítol. Aquesta mostra presenta com a única diferència amb l'analitzada anteriorment que s'ha substituït el Nb per $\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30}$ en la mateixa proporció que es trobava el Nb.

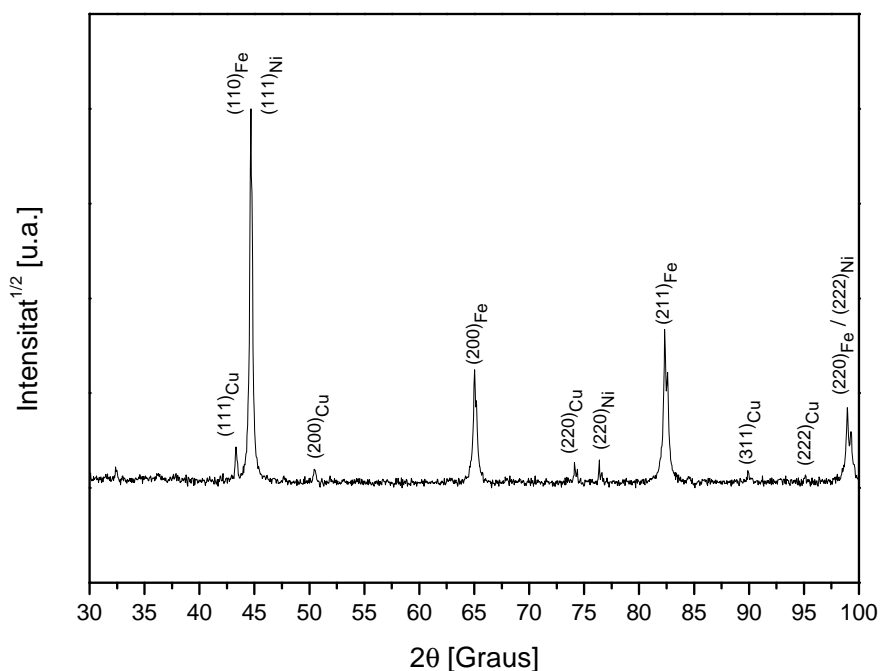


Figura 3.13: Mostra $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ sense mòlta.

Fase	Reflexions
bcc-Fe	(110) (200) (211) (220)
fcc-Ni	(111) (220) (222)
fcc-Cu	(111) (200) (220) (311) (222)

Taula 3.12: Reflexions presents en el difractograma de la mostra $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ i fase a què corresponen.

Aquest nou aliatge presenta un difractograma (Figura 3.13) en el qual hi són presents de forma clara les reflexions del Fe que ja eren també presents en l'altra mostra: (110), (200), (211) i (220). Els pics de reflexió (110) i (220), corresponents a dos plans paral·lels, estan solapats amb els pics, també corresponents a plans paral·lels, (111) i (222) del Ni(Zr). Del Ni se n'aprecia també el pic (220) el qual presenta molt poca intensitat. Aquestes reflexions del Ni són l'únic que es detecta del prealiatge $\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30}$. Del Cu, hi són presents els pics (111), (220), (311) i, gairebé imperceptible, el (222). Aquest darrer pic del Cu, en la mostra anterior estava solapat pel pic de reflexió (311). Quant al B, el motiu de la seva absència en forma de pic és la seva forma amorfa i ésser

minoritari. Quant al Zr, no se'n observa cap pic atès que està dissolt en la matriu de Ni. Les reflexions es poden veure de manera resumida a la taula 3.12

Els difractogrames generats durant la moltura de l'aliatge (Figura 3.14) presenten una evolució similar a la de la mostra $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$. Els pics de Cu desapareixen en les primeres 5h de moltura. S'observa també la presència del pic (200) del Ni, indetectable anteriorment, a les proximitats d'on es trobava el pic (200) del Cu. Una explicació a aquest fet és la possibilitat que part del B s'hagi dissolt en la fase de Ni abans de dissoldre's en la matriu del Fe. Això ha fet que el percentatge de la fase Ni augmentés i en fes més visible el seu pic (200). Aquest fet es constata de manera més clara amb el molí SPEX on el pic presenta una intensitat més elevada.

A les 20h aquest pic del Ni, juntament amb la resta, ja no són detectats indicant que s'han dissolt dins l'estructura de fcc-Fe independentment del molí. L'amplada dels pics augmenta amb la mòlta, un augment que continua fins a les 80h (quan la mòlta es finalitza) significat una reducció en la grandària cristal·lina i un augment en les microdeformacions.

Cal notar, finalment, una gran diferència entre els difractogrames a 80h atès que, mentre que amb la mostra mòlta amb P7 hi ha uns pics ben definits, en la mostra mòlta amb SPEX, els pics (110) i (200) del Fe presenten a les seves parts angulars inferiors unes irregularitats que es poden atribuir a una incipient fase amorfa que modifica la línia de fons. Aquest fet dificultarà el futur anàlisi per Rietveld.

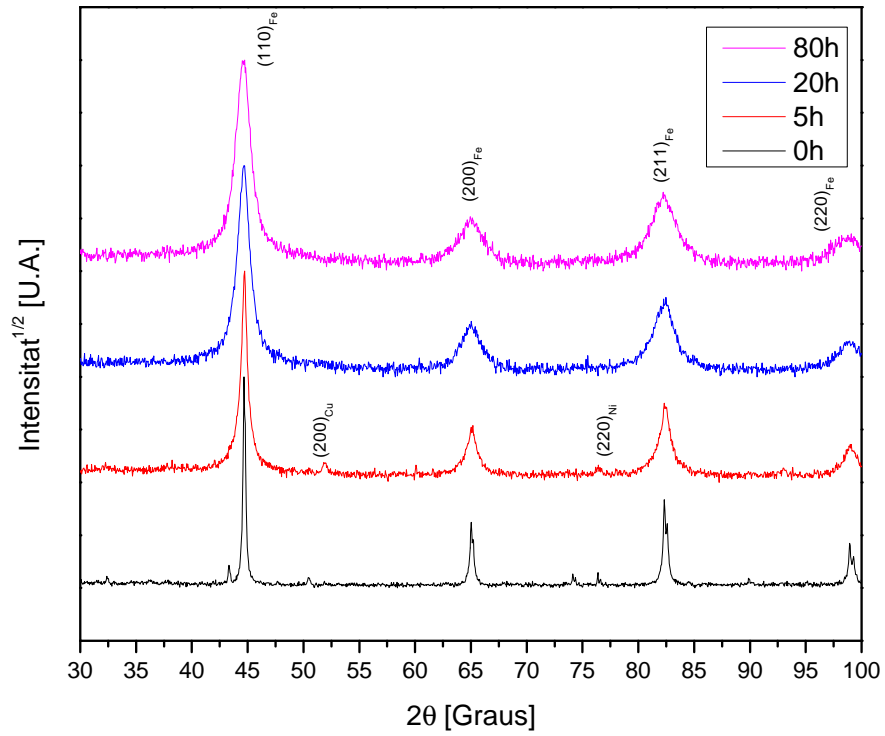
3.3.1 Anàlisi per Rietveld

Emprant l'ajust per Rietveld s'obtenen uns paràmetres de refinament que es representen a la taula 3.13 i que condueixen a $\sigma=1.34$ per temps 0h.

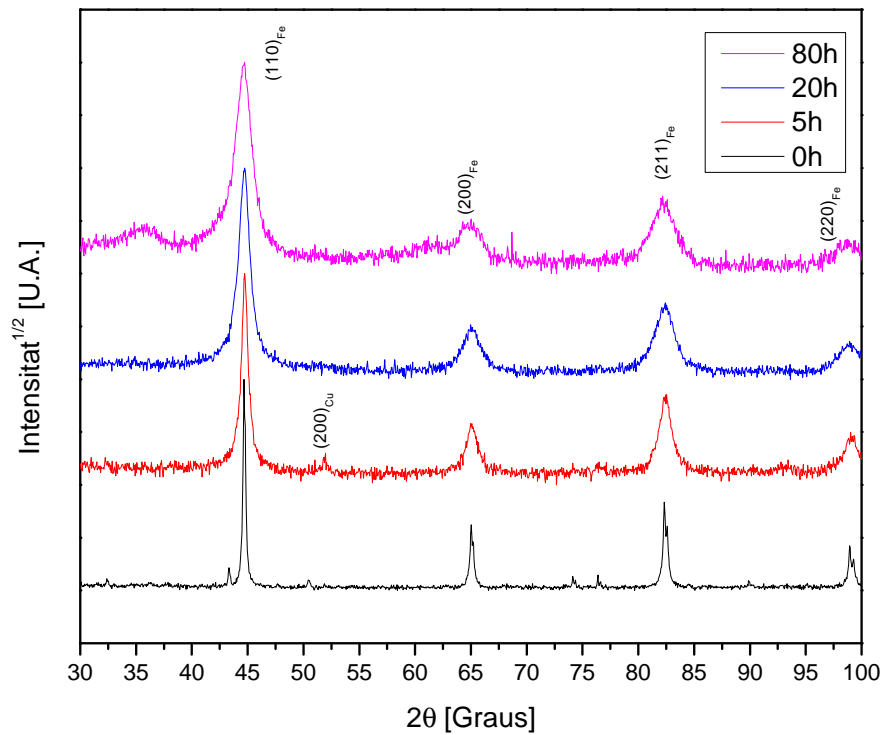
S'obté un bon acord en la majoria de pics (Figura 3.15) amb una excepció, el pic (220) del Ni(Zr) situat a $75^\circ \geq 2\theta \geq 78^\circ$. Els ajusts per Rietveld sempre són més problemàtics en els casos de pics solapats atès que li és difícil al programari de discernir entre quina contribució aporta una fase i quina contribució aporta l'altre en els pics (sobretot quan una de les fases és minoritària).

Després de 5h de mòlta s'obtenen uns difractogrames calculats i experimentals (Figura 3.16) que presenten un ajust amb una precisió $\sigma=1.22$ i $\sigma=1.29$ respectivament per P7 (Taula 3.13) i SPEX (Taula 3.14). Cal fer èmfasi que el pic (200) del Ni ($2\theta \approx 77^\circ$), que no era present a l'aliatge original i apareix a les 5h, queda ben ajustat en ambdós casos.

Deixant de banda els ajusts i fixant-nos en les discrepàncies, en la mostra mòlta amb SPEX, que és la que obté pitjor valor de σ , el pic (211) del bcc-Fe presenta, en el difractograma calculat, una intensitat i una amplada inferiors als de l'experimental.



(a) P7



(b) SPEX

Figura 3.14: Evolució dels patrons de difracció de les mostres de $Fe_{80}(Ni_{70}Zr_{30})_7B_{12}Cu_1$ mòltes amb el micromolí: a) P7 i b) SPEX.

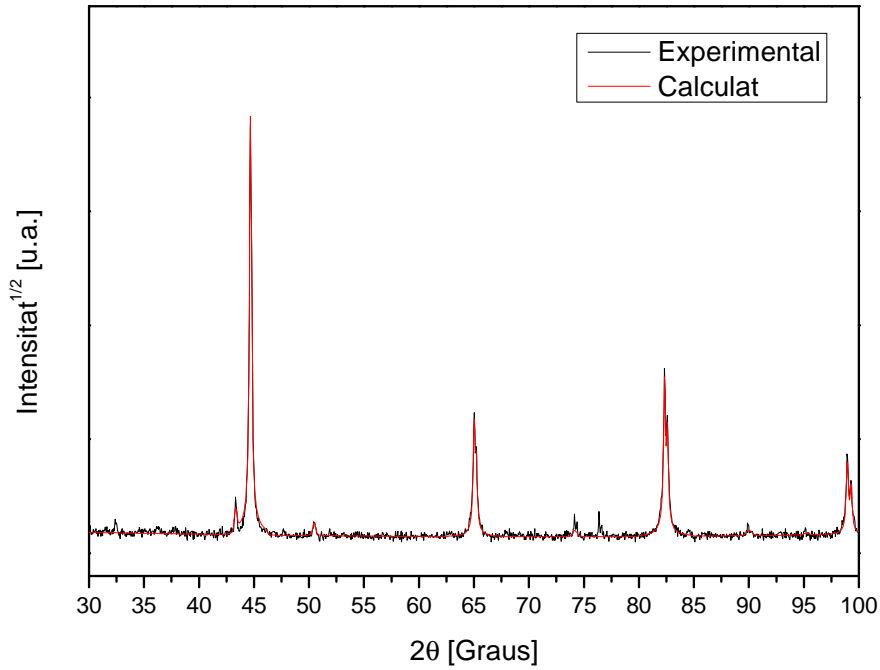


Figura 3.15: Diffractogrames experimental i calculat de la mostra $Fe_{80}(Ni_{70}Zr_{30})_7B_{12}Cu_1$ sense mòlta.

t[h]	σ [-]	R_w [%]	R_{wnb} [%]	R_b [%]	R_{exp} [%]
0	1.3358102	17.238043	13.004935	11.264287	12.904561
5	1.2201799	16.155592	13.585411	11.455789	13.240336
20	1.1310344	14.705838	10.698218	10.157077	13.002113
80	1.0513334	14.134999	9.979368	9.536091	13.44483

Taula 3.13: Paràmetres de refinament Rietveld per a l'ajust de la mostra $Fe_{80}(Ni_{70}Zr_{30})_7B_{12}Cu_1$ mòlta amb el micromolí P7.

t[h]	σ [-]	R_w [%]	R_{wnb} [%]	R_b [%]	R_{exp} [%]
0	1.3358102	17.238043	13.004935	11.264287	12.904561
5	1.2997278	23.203678	28.878395	17.608143	17.85272
20	1.1338198	14.473944	10.6028185	10.307924	12.765648
80	1.1673948	14.182236	10.465014	10.229357	12.148621

Taula 3.14: Paràmetres de refinament Rietveld per a l'ajust de la mostra $Fe_{80}(Ni_{70}Zr_{30})_7B_{12}Cu_1$ mòlta amb el micromolí SPEX.

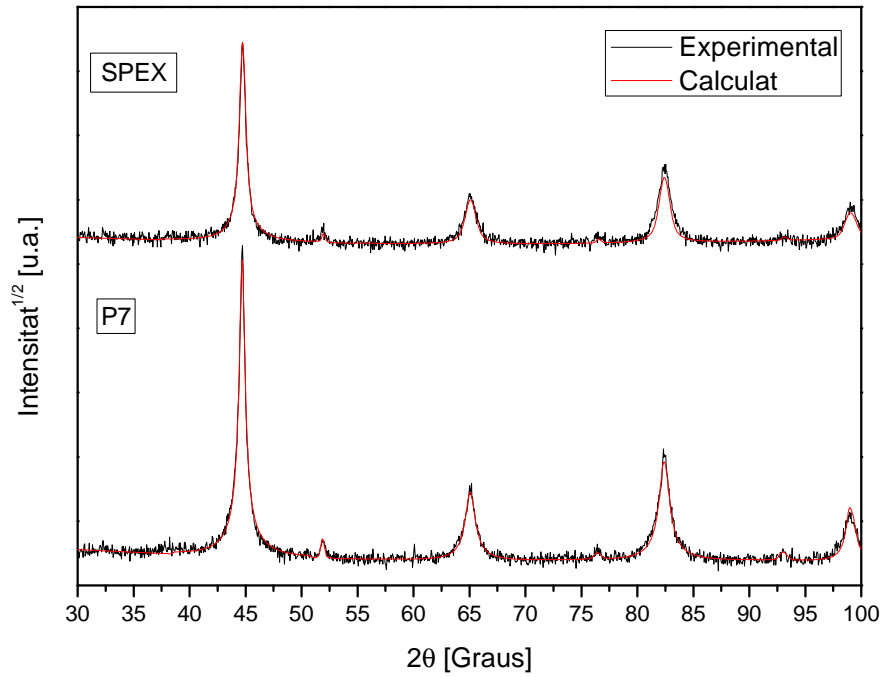


Figura 3.16: Difractogrames experimental i calculat de la mostra $Fe_{80}(Ni_{70}Zr_{30})_7B_{12}Cu_1$ amb 5h de mòlta.

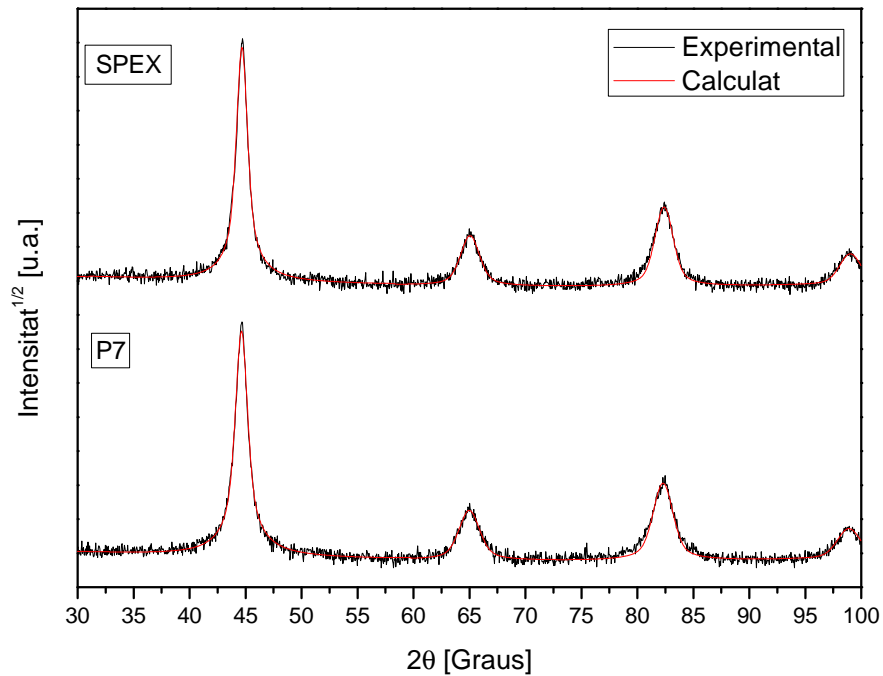


Figura 3.17: Difractogrames experimental i calculat de la mostra $Fe_{80}(Ni_{70}Zr_{30})_7B_{12}Cu_1$ amb 20h de mòlta.

Passades 20h, s'obtenen unes difractogrames calculats (Figura 3.17) que presenten un paràmetre d'ajust pràcticament idèntic independentment del molí en ús: $\sigma=1.13$. Com a similituds, les dues mostres tenen a la zona $50^\circ \leq 2\theta \leq 57^\circ$ una intensitat de la línia de fons una mica superior. Justament en aquesta part del difractograma és on hi havia, per a $t \leq 5h$ el pic (200) del Ni. Com a darrera similitud a ésser mencionada, el pic (211) del bcc-Fe té una asimetria a la seva part angular baixa no ajustant-se en aquesta zona la intensitat calculada amb l'experimental.

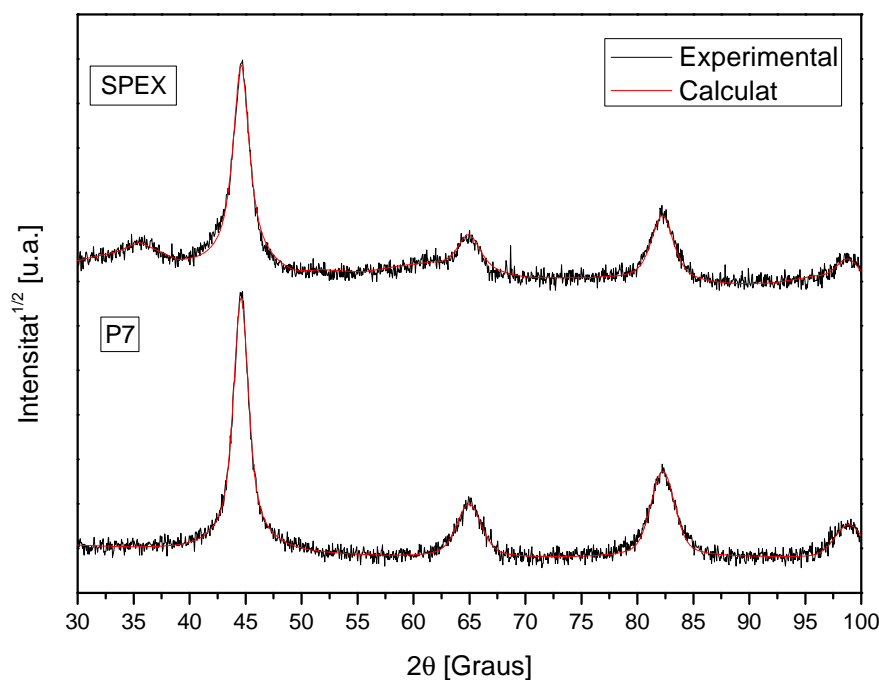


Figura 3.18: Difractogrames experimental i calculat de la mostra $Fe_{80}(Ni_{70}Zr_{30})_7B_{12}Cu_1$ amb 80h de mòlta.

Finalment, a 80h, els difractogrames que s'obtenen són bastant diferents entre sí així com també ho són els seus paràmetres de refinament: $\sigma=1.05$ i $\sigma=1.17$ per P7 i SPEX. El primer, presenta un molt millor paràmetre d'ajust cosa que es veu reflectida en la concordança entre els difractogrames experimental i calculat en tots els pics.

A la mostra de l'SPEX, les posicions angulars a l'entorn de 35° i 60° són unes zones on es pot veure un halo a cadascuna d'elles essent això indicació d'un avançat procés d'amorfització. Les mesures realitzades quantifiquen aquesta part amorfa en un 2%. La principal diferència amb aliatges nanocristal·lins produïts per tractament tèrmic d'aliatges amorfs és que en aquests la fase nanocristal·lina rica en Fe es troba dins d'una matriu amorfa [81].

Per a optimitzar la anàlisi s'opta per substituir el fons polinòmic per una línia de fons interpol·lada. El resultat, que és el que es presenta aquí, millora notablement però tot i així no s'aconsegueix ajustar correctament les cues del pic principal.

t[h]	a[Å]	
	P7	SPEX
0	2.86635(3)	2.86635(3)
5	2.8664(1)	2.8642(2)
20	2.8699(2)	2.8672(2)
80	2.8706(2)	2.8717(3)

Taula 3.15: Paràmetre de cel·la en funció del temps de mòlta de la fase principal de la mostra $Fe_{80}(Ni_{70}Zr_{30})_7B_{12}Cu_1$.

Extraient la informació que proporciona el mètode de Rietveld, per al paràmetre de cel·la s'obtenen diferents comportaments en funció del micromolí tal com es pot veure a la figura 3.19.

Amb el P7, en les primeres 5h el paràmetre de xarxa es manté pràcticament invariament tot i que sí que augmenta lleugerament. Entre les 5h i les 20h el creixement és major, de 2.8664Å a 2.8699Å (Taula 3.15). En les darreres 60h, el paràmetre augmenta poc fins a assolir el seu valor final de 2.8706Å.

L'evolució en el cas de l'SPEX és molt diferent atès que en les primeres 5h en comptes d'obtenir un augment del paràmetre de cel·la, es constata una més que notable disminució, seguida per un augment entre les 5h i les 20h per continuar augmentant, però no tan ràpidament, fins a les 80h. Finalment s'assoleix un valor de $a = 2.8717\text{Å}$, valor molt semblant al que s'obté amb P7.

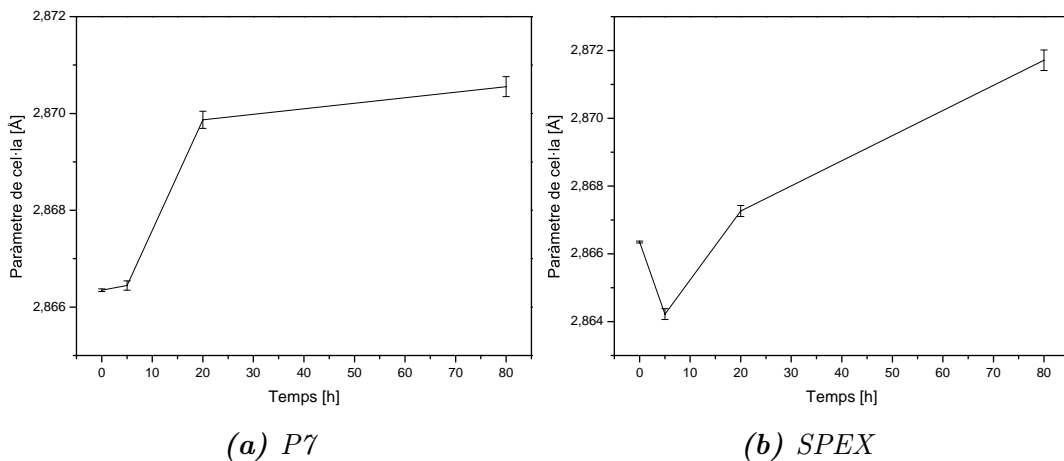


Figura 3.19: Evolució del paràmetre de cel·la amb la mòlta de la fase principal de la mostra $Fe_{80}(Ni_{70}Zr_{30})_7B_{12}Cu_1$.

Quant a la grandària cristal·lina, amb els dos molins s'experimenta una gran reducció amb només les primeres 5h. Amb aquesta primera reducció s'arriba a grandàries semblants per ambdós molins però, tanmateix, el molí P7 aconsegueix, per a totes les

t[h]	L[nm]							
	P7				SPEX			
	(110)	(200)	(211)	(220)	(110)	(200)	(211)	(220)
0	288(9)	190(9)	288(9)	288(9)	288(9)	190(9)	288(9)	288(9)
5	29.3(9)	16.5(9)	19.5(9)	29.3(9)	31.1(8)	19.9(8)	26.6(8)	31.1(8)
20	15.7(6)	11.5(6)	15.7(6)	15.7(6)	18.2(2)	12.7(2)	18.2(2)	18.2(2)
80	13.4(5)	9.5(5)	13.4(5)	13.4(5)	9.5(2)	6.8(2)	9.1(2)	9.5(2)

Taula 3.16: Grandària cristal·lina de la fase principal de la mostra $Fe_{80}(Ni_{70}Zr_{30})_7B_{12}Cu_1$ per diferents temps de mòlta.

direccions cristal·logràfiques, una disminució més gran tot i que la diferència es pugui considerar menyspreable.

A partir de les 5h la mida s'estabilitza i decreix pocs nanòmetres. Si hom s'hi fixa, es constata que la direcció que acaba tenint una grandària més petita (Figura 3.20) és la del pic principal (200). En el cas del P7 s'obté 9.5(5)nm i amb l'SPEX 6.8(2)nm (Taula 3.16). Generalment, en totes les direccions, l'SPEX mostra una grandària inferior que el P7.

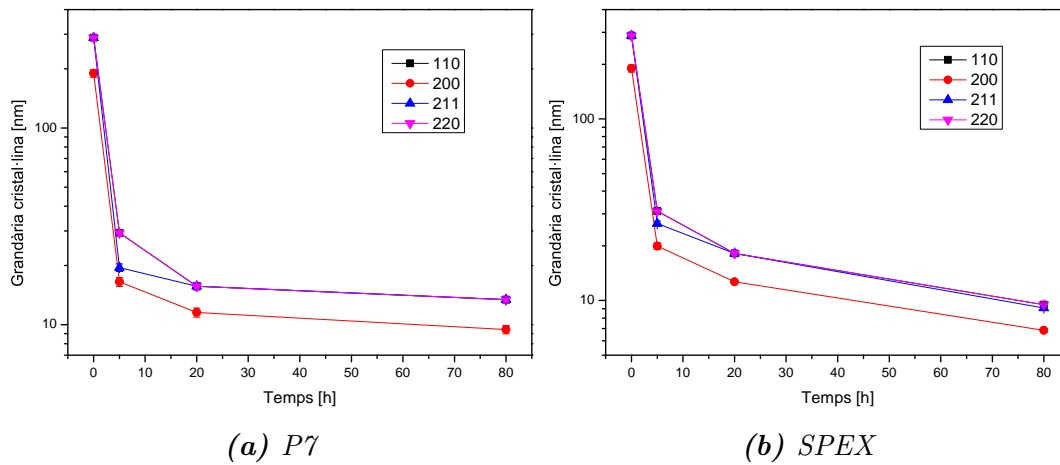


Figura 3.20: Evolució de la grandària cristal·lina amb la mòlta de la fase principal de la mostra $Fe_{80}(Ni_{70}Zr_{30})_7B_{12}Cu_1$.

El darrer paràmetre extret, l'índex de microdeformacions ε , mostra, per al P7, una disminució a les 5h (Figura 3.21) que ve seguit per un augment considerable entre les 5h i les 20h. Continuant la mòlta fins al final, l'índex continua augmentant però de manera molt suau.

Amb l'SPEX el comportament de l'índex és molt més estable atès que creix de manera gairebé constant durant les primeres 20h per després disminuir molt poc.

Cal tenir present que en ambdós casos la direcció cristal·logràfica que experimenta un índex de microdeformacions major és la direcció (200), la mateixa que experimentava

t[h]	ε [%]							
	P7				SPEX			
	(110)	(200)	(211)	(220)	(110)	(200)	(211)	(220)
0	0.028(3)	0.040(3)	0.028(3)	0.028(3)	0.028(3)	0.040(3)	0.028(3)	0.028(3)
5	0.01(9)	0.02(9)	0.01(9)	0.01(9)	0.19(2)	0.28(2)	0.19(2)	0.19(2)
20	0.47(1)	0.66(1)	0.47(1)	0.47(1)	0.444(4)	0.628(4)	0.444(4)	0.444(4)
80	0.59(6)	0.84(6)	0.59(6)	0.59(6)	0.40(3)	0.57(3)	0.40(3)	0.40(3)

Taula 3.17: Índex de microdeformacions de la fase principal de la mostra $Fe_{80}(Ni_{70}Zr_{30})_7B_{12}Cu_1$ per diferents temps de mòlta.

la grandària cristall·logràfica més petita. Concretament es pot constatar que el molí P7 (Taula 3.17) presenta un índex de 0.59% per a totes les direccions llevat de la principal en què es de 0.84%. Amb l'SPEX, en canvi, els resultats són 0.40% i 0.57% respectivament. A les 80h, doncs, el major índex de l'SPEX correspon a l'índex més petit del P7.

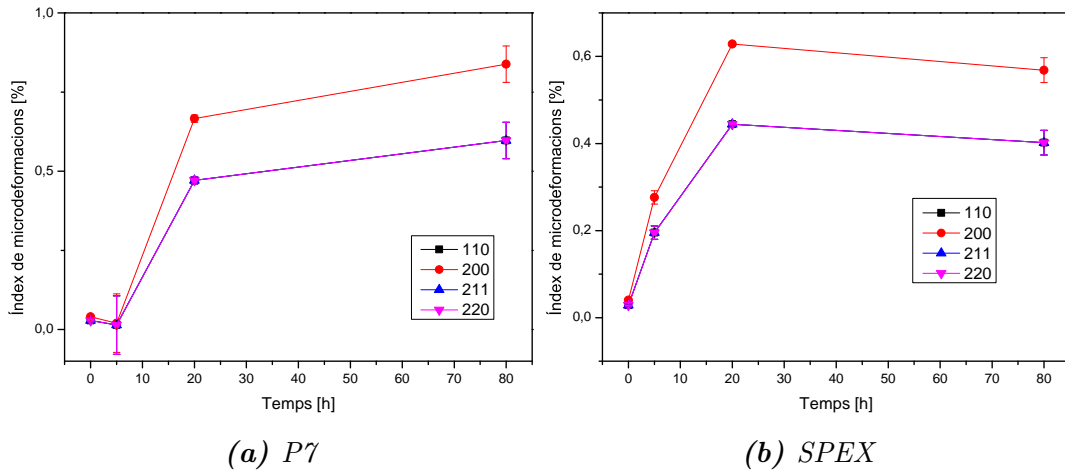


Figura 3.21: Evolució de l'índex de microdeformacions amb la mòlta de la fase principal de la mostra $Fe_{80}(Ni_{70}Zr_{30})_7B_{12}Cu_1$.

Amb el P7, el comportament de ρ és molt similar al de ε . Durant les primeres 5h, que és quan l'índex de microdeformacions disminueix, la densitat de dislocacions amb prou feines augmenta 3.22. Aquest fet és una evidència del gran grau d'interrelació entre els dos paràmetres. A partir de les 5h el comportament es normalitza creixent de manera notable fins les 20h per després establir-se sense arribar, però, a un règim asimptòtic en les darreres hores de mòlta. Quant a l'SPEX, durant les primeres 20h hi ha un augment pràcticament constant. Aquest increment es veurà disminuït entre les 20h i les 80h. Arribats ambdós micromolins a les 80h i finalitzada, per tant, la mòlta, s'assoleixen uns valors de densitat de dislocació molt similars (Taula 3.18).

t[h]	$\rho[10^{15}\text{m}^{-2}]$	
	P7	SPEX
0	0.016(4)	0.016(4)
5	0.07(5)	1.1(9)
20	4.9(7)	4.1(5)
80	7.3(8)	7.1(7)

Taula 3.18: Densitat de dislocacions de la fase principal de la mostra $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ a diferents temps de mòlta.

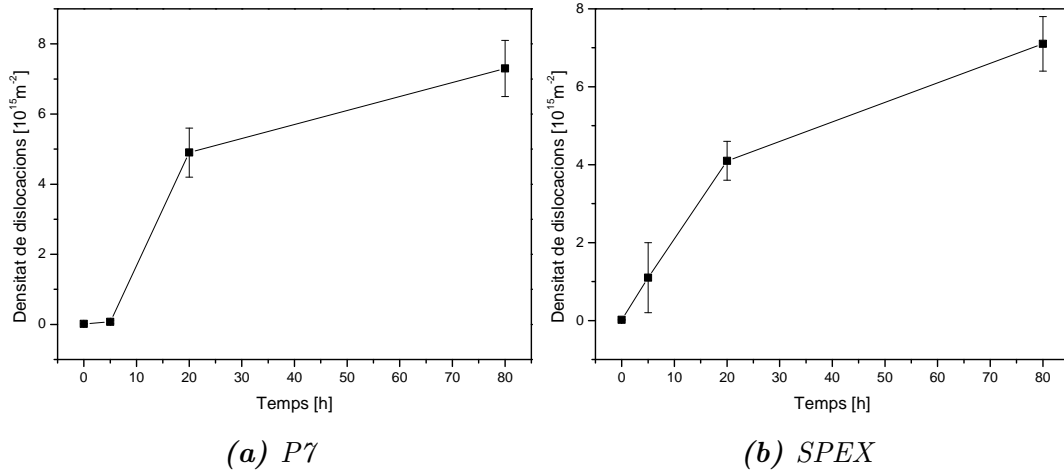


Figura 3.22: Evolució de la densitat de dislocacions amb la mòlta de la fase principal de la mostra $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$.

t[h]	bcc-Fe[%]	fcc-Ni[%]	hcp-Zr[%]	am-B[%]	fcc-Cu[%]
0	80	4.9	2.1	12	1
5	97.9(5)	2.1(2)	-	ND	-
20	100	-	-	ND	-
80	100	-	-	ND	-

Taula 3.19: Percentatge de fase de la mostra $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ mòlta amb el micromolí P7.

t[h]	bcc-Fe[%]	fcc-Ni[%]	hcp-Zr[%]	am-B[%]	fcc-Cu[%]
0	80	4.9	2.1	12	1
5	98.8(5)	1.2(2)	-	ND	-
20	100	-	-	ND	-
80	98	-	-	ND	-

Taula 3.20: Percentatge de fase de la mostra $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ mòlta amb el micromolí SPEX.

Respecte el percentatge de les fases, en el cas del P7, (Taula 3.19 i Figura 3.23) inicialment s'hi han col·locat els valors nominals igual que en les mostres amb Nb. Amb les 5h de mòlta es deixaven de detectar el Cu, el qual s'ha inclòs a la fase majoritària, i el B i el Zr (pels motius mencionats). Per tant, només hi resta la presència d'una fase α -Fe(Ni,Zr,B,Cu) i una de Ni. A partir de les 5h el Ni en solitari ja no és detectable i només es percep la presència d'una fase de Fe on en la matriu de Fe es troben dissolts els aliatges precursors.

En el cas de l'SPEX (Taula 3.20), la tendència en el percentatge de cada fase durant la mòlta és molt similar al que s'obté quan es mol amb el P7. L'única diferència que cal mencionar és que per a les 5h, la proporció en percentatge de Ni és aquí la meitat de la que és amb el P7. Amb això es pot afirmar que amb l'SPEX s'evoluciona més ràpid cap a la solució sòlida única que amb el P7. Aquest darrer fet, també es constata a les mostres amb Nb.

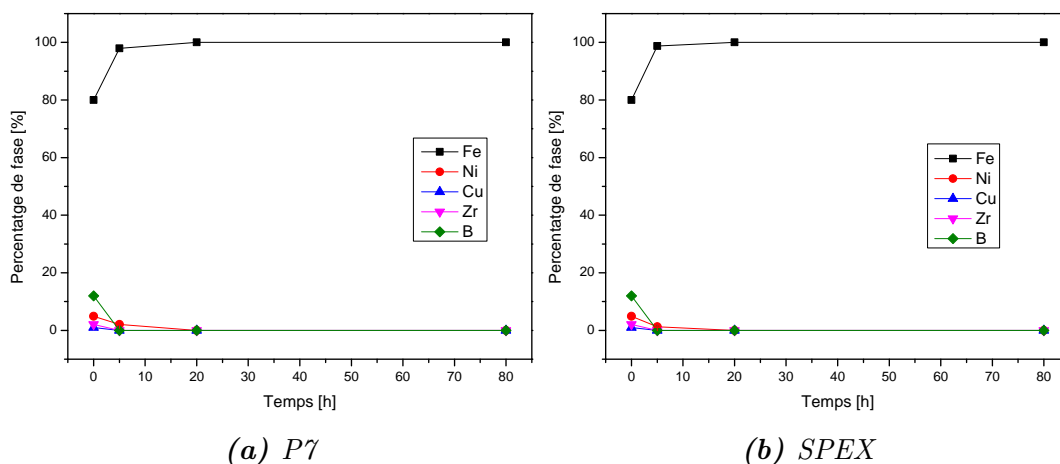
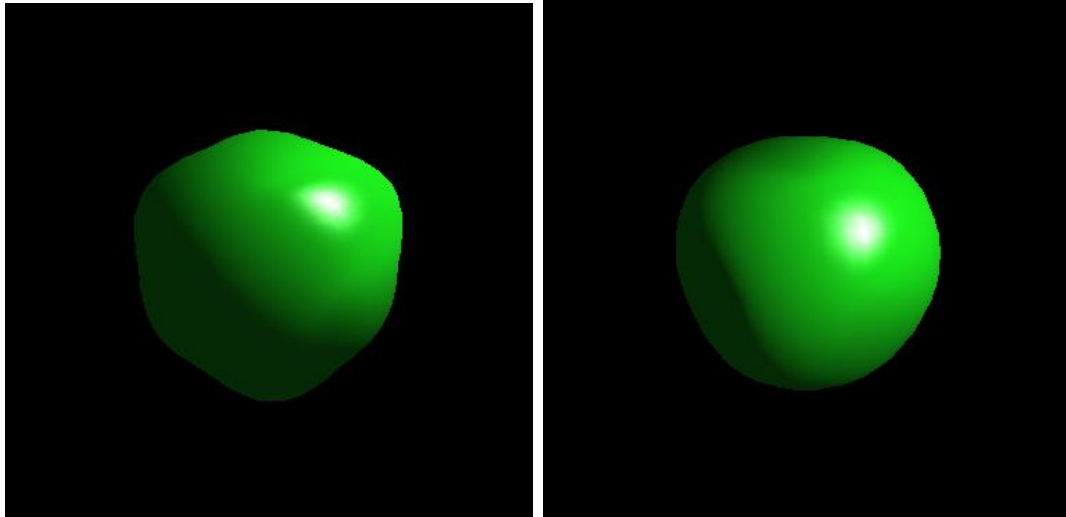


Figura 3.23: Evolució del percentatge de cada fase de la mostra $Fe_{80}(Ni_{70}Zr_{30})_7B_{12}Cu_1$ al llarg de la mòlta.

Al final de l'anàlisi s'ha generat la forma que tindrien les partícules cristal·lines segons el model de Popa que genera el mateix programari. Tal com es pot veure a la figura 3.24, els cristalls de la mostra de P7 presenten una forma cúbica amb els vèrtex i les arestes arrodonits. Per altra banda, la mostra mòlta amb SPEX presenta un cristall pràcticament esfèric. Aquesta darrera mostra, difereix de les tres que s'han vist anteriorment en aquest capítol. Cal tenir en compte, però, que per 80 hores aquesta mostra presentava un difractograma amb unes característiques pròpies.



(a) P7

(b) SPEX

Figura 3.24: Forma dels grans nanomètrics després de 80 hores de mòlta de la fase principal de la mostra $Fe_{80}(Ni_{70}Zr_{30})_7B_{12}Cu_1$ segons el model de Popa.

3.4 Anàlisi morfològica

Per aprofundir més en l'anàlisi de la mostra al final de la mòlta, s'han captat diverses imatges SEM amb diferent resolució. Es pot veure a la figura 3.25 una micrografia de la mostra de $Fe_{80}Nb_7B_{12}Cu_1$ a escala de $1\mu m$ a l'esquerra en la qual s'hi veuen diverses partícules de diferents grandàries i a la part dreta, a escala de $2\mu m$, es centra en una d'aquestes partícules en concret. Si s'observen les imatges de la mostra mòlta amb SPEX (Figura 3.26) es poden apreciar imatges a la mateixa escala. Com a anàlisi qualitatiu, amb el P7 s'han obtingut unes mostres molt més arrodonides que no pas amb l'SPEX on aquestes presenten una forma més irregular.

A les figures 3.27 i 3.28 es veuen les mateixes imatges però per al cas de la mostra de $Fe_{80}(Ni_{70}Zr_{30})_7B_{12}Cu_1$. Es constata que per al P7 les partícules queden molt més homogènies en mida que no pas el que es veia amb la mostra de $Fe_{80}Nb_7B_{12}Cu_1$. Per a les imatges amb la secció augmentada es pot veure clarament com amb l'SPEX s'aconsegueixen unes mides de partícula inferiors que les que s'obtenien amb P7.

Per a obtenir més informació a partir d'aquestes imatges de SEM, es generen uns histogrames amb les grandàries de les partícules de les pólvores metàl·liques. El comptatge es fa mitjançant el programari *ImageJ* emprant micrografies de cada mostra. Aquestes histogrames es poden veure a la figura 3.29. Per extraure informació detallada es va ajustar una funció *LogNormal* (Equació 3.3).

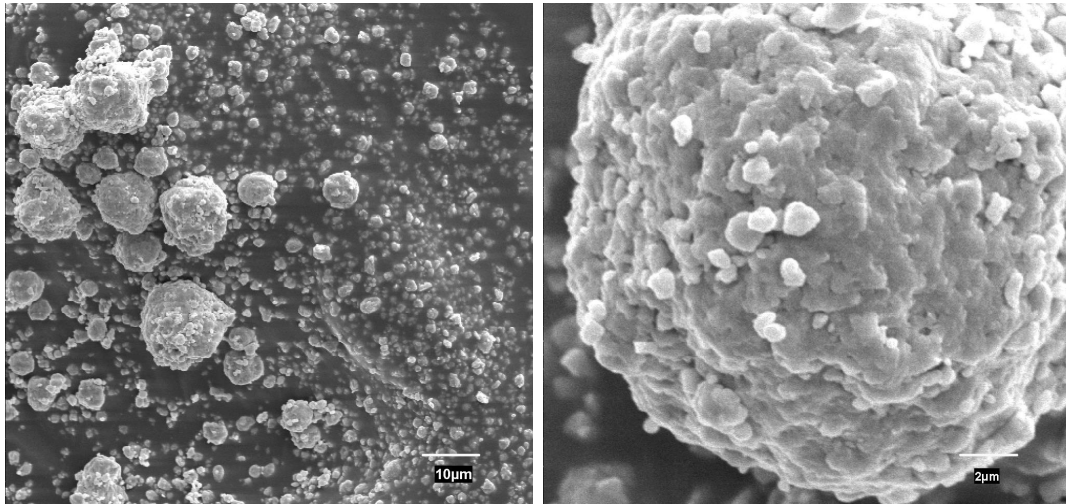


Figura 3.25: Imatges SEM de la mostra $Fe_{80}Nb_7B_{12}Cu_1$ al cap de vuitanta hores de mòlta amb el micromolí P7. A l'esquerra una perspectiva general (Barra d'escala: $10\mu m$) i a la dreta una aglomeració de partícules (Barra d'escala: $2\mu m$).

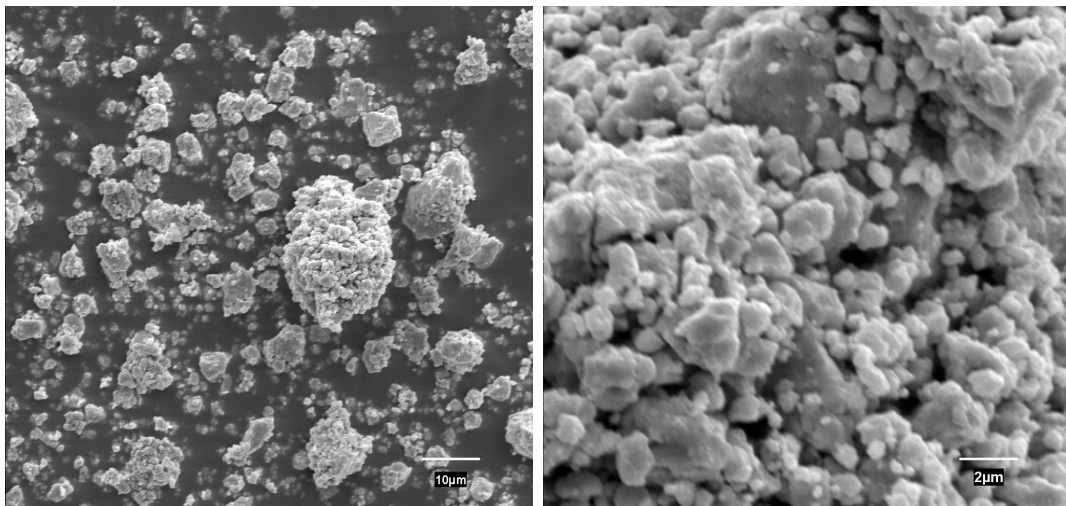


Figura 3.26: Imatges SEM de la mostra $Fe_{80}Nb_7B_{12}Cu_1$ al cap de vuitanta hores de mòlta amb el micromolí SPEX. A l'esquerra una perspectiva general (Barra d'escala: $10\mu m$) i a la dreta una aglomeració de partícules (Barra d'escala: $2\mu m$).

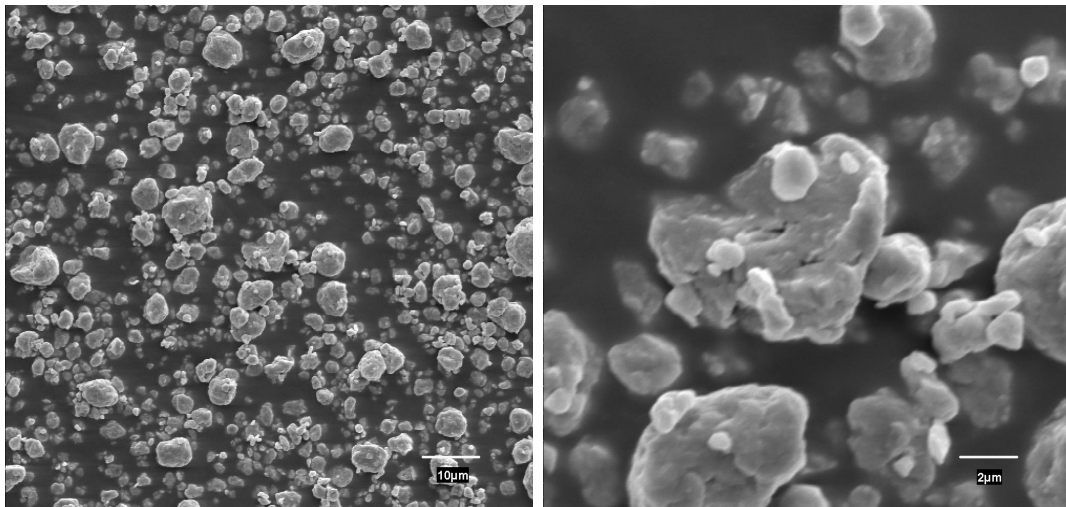


Figura 3.27: Imatges SEM de la mostra $Fe_{80}(Ni_{70}Zr_{30})_7B_{12}Cu_1$ al cap de vuitanta hores de mòlta amb el micromolí P7. A l'esquerra una visió general (Barra d'escala: $10\mu m$) i a la dreta una porció augmentada (Barra d'escala: $2\mu m$).

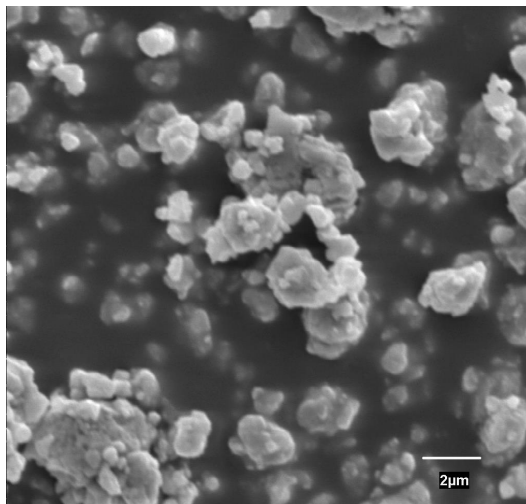


Figura 3.28: Imatges SEM de la mostra $Fe_{80}(Ni_{70}Zr_{30})_7B_{12}Cu_1$ al cap de vuitanta hores de mòlta amb el micromolí SPEX. Visió a escala de $2\mu m$.

$$y = y_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi\omega x}} \exp \frac{-[\ln \frac{x}{x_c}]^2}{2\omega^2} \quad (3.3)$$

On els diferents paràmetres d'ajust són la línia de base (y_0), la posició central (x_c), la desviació estàndard logarítmica (ω) i l'àrea (A). A partir d'aquests es calculen la mitjana (Eq. 3.4) i la desviació típica (Eq. 3.5).

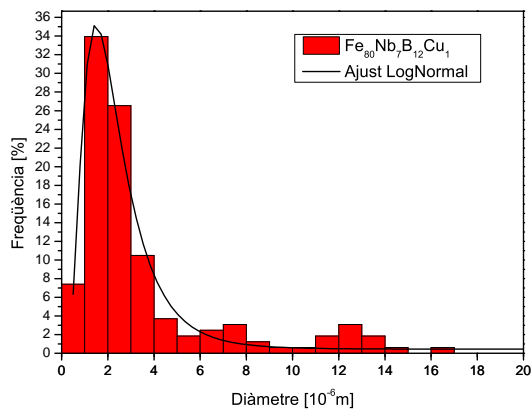
$$\mu = \exp \left(\ln x_c + \frac{\omega^2}{2} \right) \quad (3.4)$$

$$\sigma = \left[\exp \left(\ln x_c + \frac{\omega^2}{2} \right) \right] \sqrt{\exp(\omega^2) - 1} \quad (3.5)$$

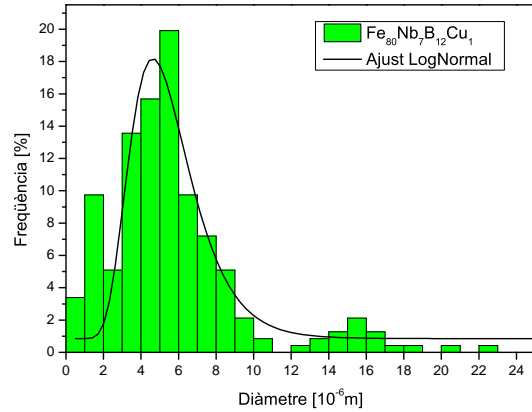
Els valors dels paràmetres d'ajust de la distribució així com també μ i σ es troben a la taula 3.21. S'observa que la mostra $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ presenta una mida de gra molt similar si es comparen els resultats pels dos micromolins. Per la seva banda i presentant un comportament totalment diferenciat, es troba la mostra $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ la qual presenta una mida mínima de $2.44\mu\text{m}$ si està mòlta amb P7 i $5.52\mu\text{m}$ si es mol amb SPEX.

Mostra	Molí	y_0	x_c	ω	A	μ	σ
$\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$	P7	0.4(2)	2.07(6)	0.57(2)	88(3)	2.44579	1.53669
$\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$	P7	3.4(2)	3.39(9)	0.57(3)	95(3)	3.99701	2.48629
$\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$	SPEX	0.9(5)	5.2(2)	0.35(4)	74(7)	5.52791	1.96573
$\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$	SPEX	0.2(2)	2.50(8)	0.71(2)	94(3)	3.20526	2.57551

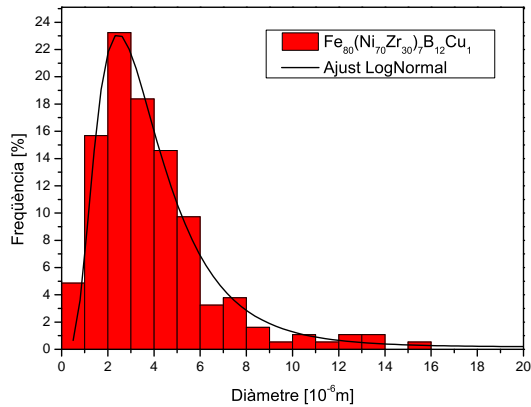
Taula 3.21: Paràmetres d'ajust de la distribució LogNormal



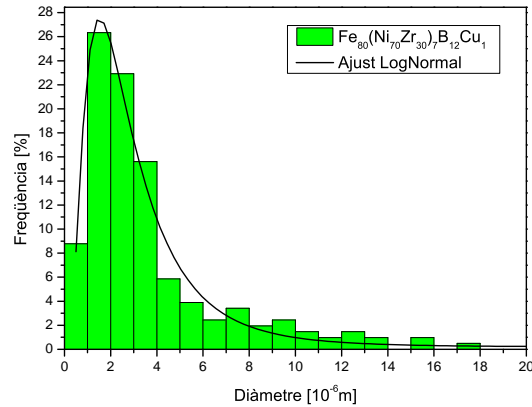
(a) $Fe_{80}Nb_7B_{12}Cu_1$ P7



(b) $Fe_{80}Nb_7B_{12}Cu_1$ SPEX



(c) $Fe_{80}(Ni_{70}Zr_{30})_7B_{12}Cu_1$ P7



(d) $Fe_{80}(Ni_{70}Zr_{30})_7B_{12}Cu_1$ SPEX

Figura 3.29: Freqüència de mides de partícula de les mostres de $Fe_{80}Nb_7B_{12}Cu_1$ i $Fe_{80}(Ni_{70}Zr_{30})_7B_{12}Cu_1$ moltes amb micromolins P7 i SPEX durant 80 hores.

3.5 Comportament tèrmic

En aquest apartat s'analitzen les mostres produïdes amb ambdós micromolins, tant les que contenen Nb com les que contenen el compost NiZr. Per a cadascuna de les mostres s'han realitzat un conjunt d'experiments de calorimetria diferencial en atmosfera d'argó (amb un cabal de 40 ml/min).

S'ha dut a terme una anàlisi de l'evolució del comportament tèrmic amb el temps de mòlta. Aquest estudi s'ha realitzat per a les mostres mòltes durant 5, 20 i 80 hores a una velocitat d'escalfament de 10K/min. Per altra banda, s'ha també s'ha calculat l'energia d'activació del procés associat al pic principal dels aliatges molturats durant 80 hores emprant el mètode de Kissinger (velocitats d'escalfament de 10, 20, 30 i 40 K/min). Tècniques alternatives per a analitzar els processos de relaxació estructural i de cristallització són la difracció de raigs X i l'espectroscòpia Mössbauer de transmissió [82].

Es poden observar a la figura 3.30 les corbes DSC dels diferents aliatges mòlts durant 5, 20 i 80h.

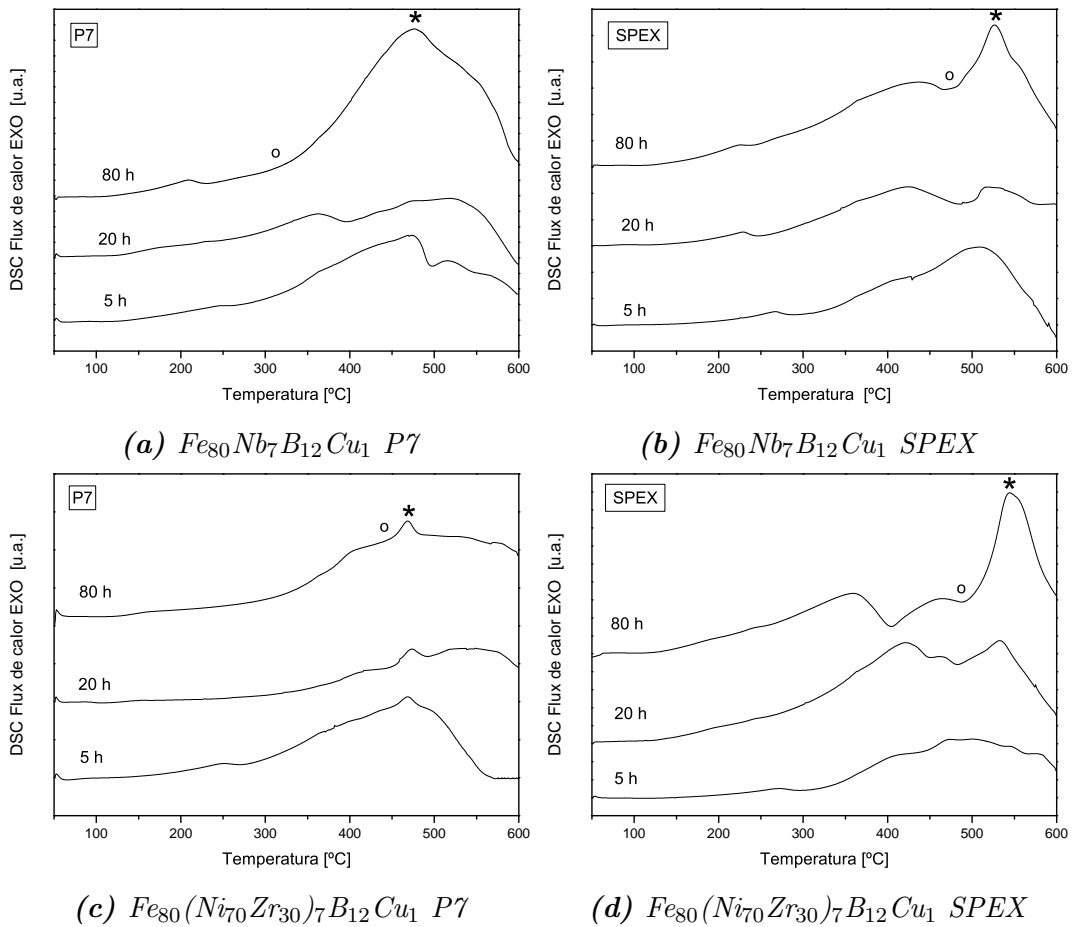


Figura 3.30: Corbes DSC de les mostres de $Fe_{80}Nb_7B_{12}Cu_1$ i $Fe_{80}(Ni_{70}Zr_{30})_7B_{12}Cu_1$ mòltes amb micromolins P7 i SPEX durant 80 hores. o i * representen l'inici i el màxim del procés cristal·lí respectivament.

En tots els casos s'observen múltiples processos exotèrmics en amplis intervals de temperatura i amb un cert grau de solapament. Els processos exotèrmics a més baixa temperatura (per dessota 400°C) solen estar associats a fenòmens de relaxació (de les tensions provocades per la mòlta mecànica, disminució del volum lliure) o d'homogeneïtzació i ajustament composicional de la fase existent mitjançant difusió. Els processos exotèrmics a temperatura més elevada estan associats a la cristal·lització (nucleació i/o creixement cristal·lí). Emprant el mètode de les tangents s'obtenen per la mostra $Fe_{80}Nb_7B_{12}Cu_1$ les temperatures d'inici de procés cristal·lí de l'entorn de 320°C i 470°C per P7 i SPEX respectivament. En el cas de la mostra $Fe_{80}(Ni_{70}Zr_{30})_7B_{12}Cu_1$ aquests valors són de 440°C i 490°C.

Per a determinar la natura del procés associat al pic principal es determina l'energia aparent d'activació fent la representació gràfica de $\ln(\beta/T_p^2)$ en funció de $1/T_p$ on β és la velocitat d'escalfament i T_p és la temperatura del màxim de pic. A partir d'aquestes dades es realitza un ajust lineal (Vegeu figura 3.31 i taula 3.22).

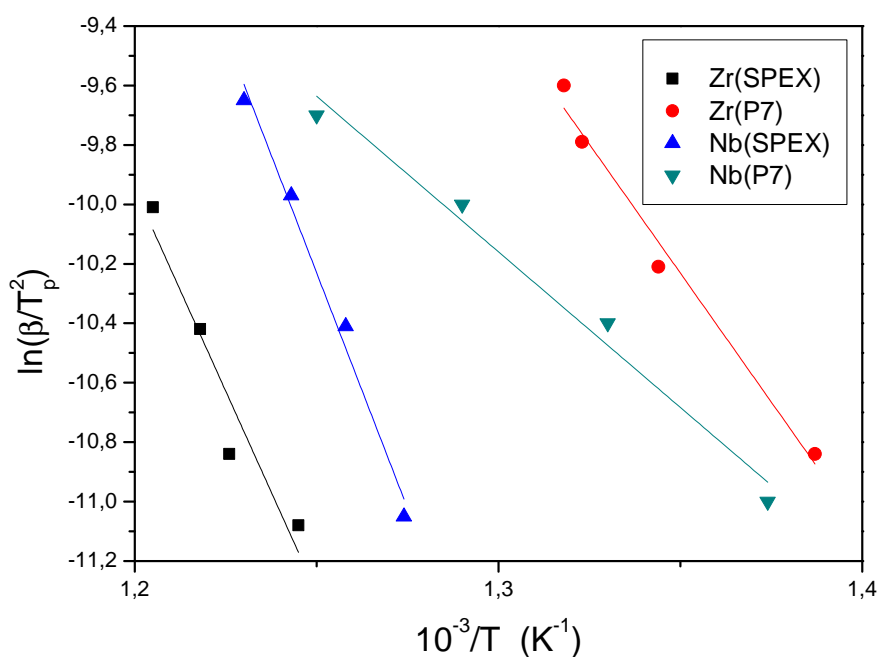


Figura 3.31: Ajust lineal amb el mètode de Kissinger de les mostres de $Fe_{80}Nb_7B_{12}Cu_1$ i $Fe_{80}(Ni_{70}Zr_{30})_7B_{12}Cu_1$ mòltes durant 80 hores amb ambdós micromolins.

Mostra	P7	SPEX
$\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$	87(11) kJ/mol	263(21) kJ/mol
$\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$	144(13) kJ/mol	225(44) kJ/mol

Taula 3.22: Energies d'activació de les mostres de $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ i $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ mòltes durant 80 hores amb ambdós micromolins.

En les mostres mòltes amb el micromolí P7 l'energia d'activació és inferior a 150 kJ/mol i en les mòltes en el micromolí SPEX l'energia d'activació es troba per sobre els 200 kJ/mol. Tenint en compte que les mostres després de 80h de mòlta són nanocrystal·lines, és d'esperar que el procés principal correspongui al creixement cristal·lí de la fase bcc rica en Fe detectada per difracció de raigs-X. Aquest creixement cristal·lí ha estat detectat en d'altres aliatges de base Fe de composició similar obtinguts per mòlta mecànica [21]. Si l'aliatge fos amorf, caldria esperar que les energies d'activació estiguessin associades a la cristal·lització d'una nova fase (nucleació més creixement). L'energia d'activació dels diferents processos són característiques per a cada tipus de reacció [83]. Segons la bibliografia, les energies d'activació pel creixement cristal·lí de mostres nanocrystal·lines de base ferro es situen al voltant dels 140 kJ/mol [84] o 178 kJ/mol pel ferro pur. En mostres que contenen diversos elements, aquestes energies poden variar. En aliatges Fe-Co-Nb-B obtinguts per aliat mecànic s'han calculat energies entre 238 i 261 kJ/mol [22]. El fet d'introduir ambdós elements (Nb i B) és que afavoreixen la formació de la fase nanocrystal·lina (o de l'amorfa depenent de composició i condicions de mòlta). La substitució parcial de Nb per B afavoreix l'estabilitat tèrmica en front del creixement cristal·lí, per contra els nanocrystals són de major grandària. En aliatges de base Fe-Zr-B s'han calculat energies entre 320 i 370 kJ/mol [85, 86].

Cal ésser conscient de la influència del mètode emprat. Per exemple, amb un altre mètode d'ajust lineal, el d'Ozawa, els valors són entorn un 5% superiors [87].

També s'empren d'altres tècniques per a determinar l'energia d'activació. Un exemple és l'espectroscòpia de ressonància ferromagnètica, FMR. En un estudi de Bisasi [88] s'obtingué una energia d'activació per a mostres de Fe-Co-B-Si de 230 kJ/mol. En un altre estudi [89], a partir de mesures termomagnètiques isoterms, es calcula una energia de 309 kJ/mol en un aliatge Fe-Zr-B.

Aquestes energies són força baixes en no incloure la nucleació d'una nova fase cristal·lina a partir de l'amorf, ja que els nuclis són els mateixos nanocrystals de la fase preexistent. Per mostres amorfes en què ha de nuclear una nova fase, les energies tenen valors més alts i se situen al voltant dels 300 kJ/mol [90] o 365 kJ/mol [91], o inclús els 425 i 550 kJ/mol en aliatges Fe-Nb-B [92].

El coneixement del comportament tèrmic d'aquests materials és important, és cone-

gut que un increment en la grandària dels nanocristalls afavoreix una major coercitivitat [13].

3.6 Comportament magnètic

Es complementa l'anàlisi de les dues mostres fent un estudi sobre el comportament magnètic. Concretament, hom es centra en els cicles d'histèresi de les mostres un cop acabada la mòlta (80h).

Per a obtenir-los, s'empra un magnetòmetre de mostra vibrant (VSM) Lakeshore. Durant l'experiment les mostres es trobaven a una temperatura de 298K i es sotmeteren a valors de camp magnètic H compresos entre els -14250 Oe i els 14250 Oe. Les masses preses de cada mostra per a l'experiment estan compreses entre els 9 i els 14 mg. Els cicles d'histèresi magnètica es mostren a les figures 3.32a i 3.32b.

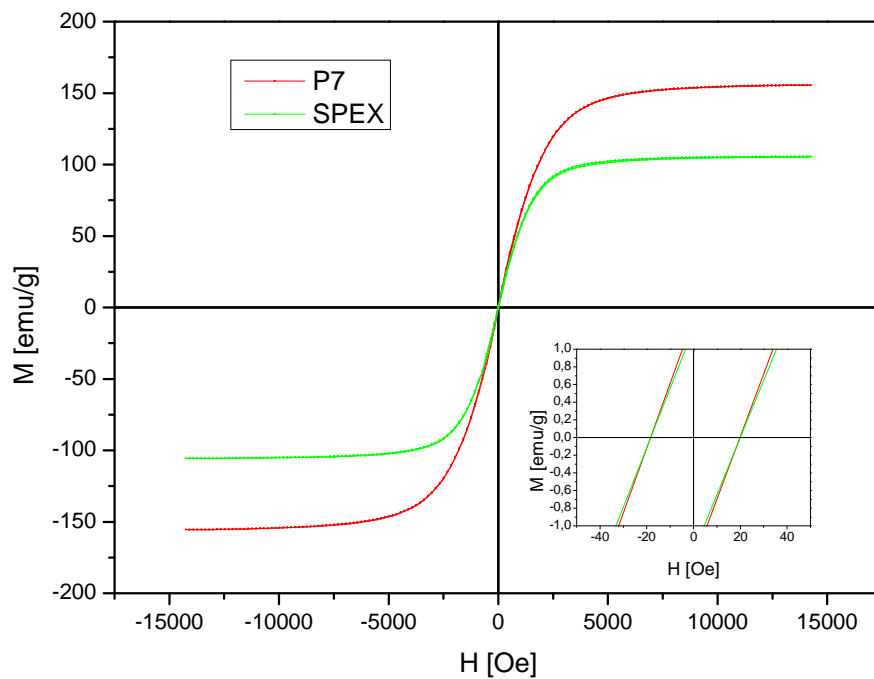
Aquests cicles amb forma sigmoide s'observen normalment en mostres nanoestructurades amb petits dominis magnètics. Això és degut no només a la presència de distorsions estructurals dins dels grans, sinó també a l'elevada densitat de nanocristalls, la qual facilita el moviment de les fronteres de domini. Les dues mostres analitzades presenten ferromagnetisme en el seu estat nanocristal·lí a temperatura ambient.

Les dues mostres tenen uns valors de coercitivitat, H_c , baixos, compresos entre els 12.9 i els 28.6 Oe amb una variació més pronunciada entre els dos aliatges si es molturen mitjançant l'SPEX (Vegeu taula 4.11). Aquests valors baixos són similars als que es poden trobar a la literatura [93], cosa que és un requisit essencial per als materials magnètics tous. El fet que la segona fase present a les mostres no sigui tan magnèticament tova com la fase principal de bcc-Fe provoca un increment de H_c . Hi ha altres consideracions a tenir en compte com la influència del bor. Algunes vegades es formen inclusions d'aquest element [94], que no es poden detectar mitjançant raigs X, i que afavoreixen l'enduriment de l'aliatge. A més a més, una quantitat de Nb o de Zr pot quedar a les fronteres de gra.

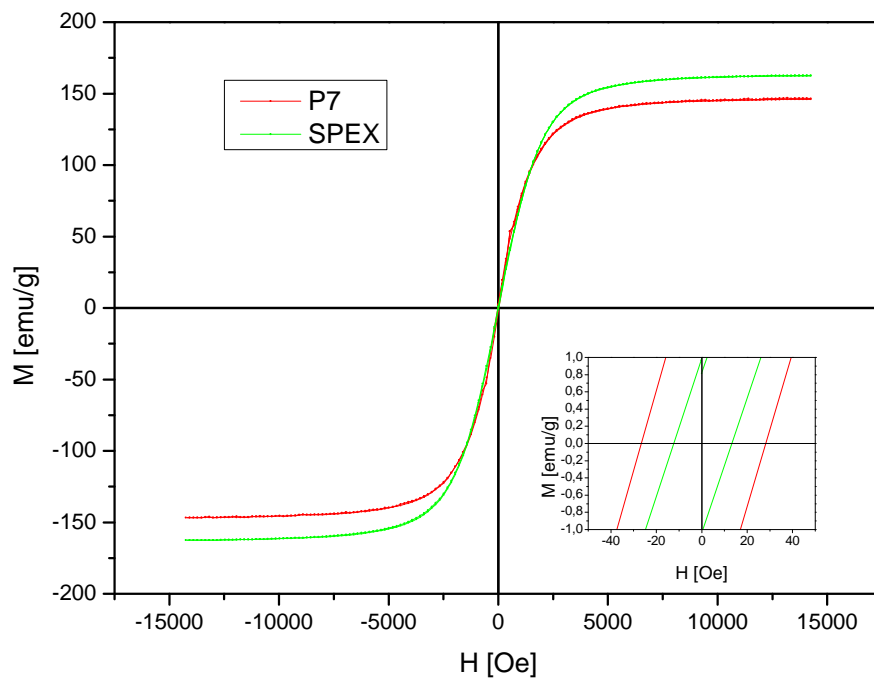
Mostra	H_c [Oe]		M_s [emu/g]	
	P7	SPEX	P7	SPEX
$Fe_{80}Nb_7B_{12}Cu_1$	20.7(1)	19.2(1)	155.6(1)	105.3(1)
$Fe_{80}(Ni_{70}Zr_{30})_7B_{12}Cu_1$	28.6(1)	12.9(1)	146.1(1)	162.6(1)

Taula 3.23: Coercitivitat (H_c) i magnetització de saturació (M_s) de cada mostra en funció del micromolí.

Quant a la magnetització de saturació, els valors obtinguts estan per a la mostra $Fe_{80}Nb_7B_{12}Cu_1$ compresos entre els 105.3 emu/g i els 155.6 emu/g. El decreixement



(a) $Fe_{80}Nb_7B_{12}Cu_1$



(b) $Fe_{80}(Ni_{70}Zr_{30})_7B_{12}Cu_1$

Figura 3.32: *Cicle d'histèresi de les mostres mòltes durant 80 hores amb ambdós micromolins amb un inset que mostra augmentada la zona central.*

Mostra	M_r [emu/g]	M_s [emu/g]	M_r/M_s [-]
$\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ (P7)	1.3	155.6	0.0084
$\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ (SPEX)	1.2	105.3	0.0114
$\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ (P7)	2.5	146.1	0.0171
$\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ (SPEX)	1.0	162.6	0.0061

Taula 3.24: Raó de quadratura (M_r/M_s) per a les diferents mostres.

de la magnetització en aquest aliatge molt amb SPEX suggereix un canvi remarcable en el moment magnètic de l'aliat a causa del canvi de configuració de primers veïns de l'element magnètic Fe. Aquest efecte és coherent amb l'existència d'elements no magnètics com el Nb i el B en els entorns de les posicions del Fe tot reduint el moment magnètic [26]. En aquest mateix aliatge molt amb el P7, una gran quantitat d'elements es troben en la fase Nb(B) detectada mitjançant raigs-X. Per la seva banda, la M_s de la mostra $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ pren uns valors menys dispars, compresos entre 146.1 emu/g i 162.6 emu/g. Una lleugera disminució en la magnetització de saturació és deguda a la fase, altament desordenada, de Zr. És conegut que la saturació de la magnetització augmenta mentre també s'incrementa la fracció cristal·lina, [93]. Per tant, l'aparell de mòlta influeix en el comportament magnètic tou del producte final.

Ambdues mostres presenten un quocient M_r/M_s (raó de quadratura) molt baixos. Aquests valors baixos donen una indicació de l'aplicabilitat del material magnèticament tou en dispositius/sistemes d'alta freqüència. Es pot veure a la taula 3.24 que els aliatges $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ (P7) i $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ (SPEX) són els que presenten la ratio més baixa. Per altra banda, en aliatges nanocristal·lins obtinguts per solidificació ràpida s'ha detectat que l'addició de 1% at. Cu afavoreix el comportament magnètic tou [75].

Normalment, les mostres sotmeses a mòlta mecànica tenen una coercitivitat més elevada que les mostres preparades amb altres mètodes com, per exemple, el de solidificació ràpida [95]. En els materials obtinguts per aliat mecànic, el decreixement de la mida de gra a la nanoescala afavoreix el comportament magnètic tou. Tot i així, també provoca un increment de l'índex de microdeformacions i , per tant, de la coercitivitat. Una opció per a reduir la microdeformació i la coercitivitat es mitjançant la recuita de pols moltes. Cal optimitzar aquest procés per reduir el grau de microdeformació (i coercitivitat) sense un increment significatiu de la grandària cristal·lina i prevenir també la formació de fases no desitjades. El major problema és que valors de coercitivitats inferiors a 100 KA/m no s'aconsegueixen. Una alternativa és la mòlta de cintes amorfes [96]. Les temperatures de Curie d'aliatges similars en composició se situa per sobre dels 500K [26].

3.7 Comparació dels micromolins

Si es comparen les fases presents després de 80 hores de mòlta, es constata que:

- En la composició amb Nb mòlta amb l'SPEX només hi ha present la solució sòlida bcc rica en Fe. Per la seva banda, en la mostra mòlta amb el micromolí planetari P7, a més de la solució sòlida bcc majoritària, hi ha la presència d'una fase minoritària de Nb(B).
- En la composició amb NiZr mòlta amb l'SPEX a més de la solució sòlida hi ha una fase desordenada minoritària. En l'aliatge obtingut amb el P7, només hi ha la solució sòlida bcc rica en Fe.

Amb aquests resultats obtinguts es constata que, amb molta probabilitat, la mòlta és més energètica i eficient en l'SPEX. En un cas, a les 80h en el P7 no ha estat possible obtenir una única fase (segurament caldria augmentar el temps de mòlta per afavorir la desaparició completa de la fase Nb(B) i la integració del Nb, via solució sòlida o a les fronteres de gra). En l'altre, amb l'SPEX l'energia és suficient per tal que es formi una fase altament desordenada. A la bibliografia es troben múltiples estudis comparatius entre equips de mòlta mecànica a nivell de laboratori. Aquests es basen en la comparació via dades experimentals i/o simulacions. En conjunt, aquests estudis conclouen que la mòlta amb micromolins planetaris és menys energètica que la mòlta amb el molí tipus agitador com és l'SPEX. S'han aplicat models matemàtics *ab initio* per a mostrar la mecànica del procés de mòlta [97]. També dades experimentals per a determinar la velocitat de les boles o de rotació dels contenidors [98]. Aquests estudis es basen generalment en l'energia transferida durant la mòlta [99]. Per a realitzar una comparativa un paràmetre escaient és la potència transmesa per unitat de massa de pols (P/m) [100].

Respecte a les característiques dels aliatges produïts, l'SPEX afavoreix una millor dispersió dels òxids i una grandària nanocristal·lina menor [101]. Zolriasatein et al. [102] en estudis comparatius sobre aliatges metàl·lics obtenen partícules de menor grandària en l'equip SPEX. A més, la grandària cristal·lina també és inferior. Aquests resultats no es donen en totes les mostres d'aquesta tesi. L'aparició i desaparició de diverses fases comporta que la mòlta en ocasions afavoreixi la formació/desaparició de fases i en ocasions la reducció de la grandària dels cristalls. Per exemple, en el sistema ZrB_2/ZrO_2 s'ha detectat [103] que la mòlta en l'SPEX afavoreix la reducció de la grandària de les partícules, mentre que en un micromolí planetari s'afavoreix les fases ZrO_2 i Mg enfront les ZrB_2 i MgO.

Un dels problemes associats a la comparació energètica dels micromolins és que el seu moviment és força diferent (vegeu la figura 3.33). Tal com s'ha descrit al capítol 2

d'aquesta tesi, en els planetaris hi ha un moviment combinat de rotació de la plataforma i dels contenidors. En canvi, en l'agitador SPEX la trajectòria que descriu el centre de masses del vial és similar a un infinit.

Un altre problema és que els factors que hi intervenen són múltiples i amb força relacions entre ells: freqüències de rotació, nombre i característiques de les boles, geometria interna dels contenidors, grau d'emplenat del contenidor, massa de la pols, eficiència en la transferència d'energia, temperatura, atmosfera de mòlta, nombre d'interaccions/xocs amb la pols per unitat de temps,... La figura 3.34 mostra alguna de les dependències amb la freqüència de rotació.

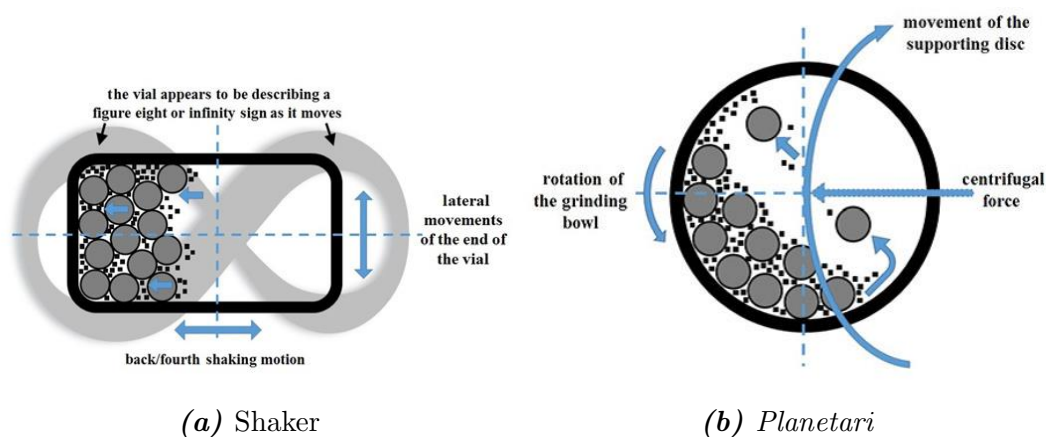


Figura 3.33: Comparativa del moviment dels contenidors en un micromolí tipus shaker (esquerre) i planetari (dreta) [102].

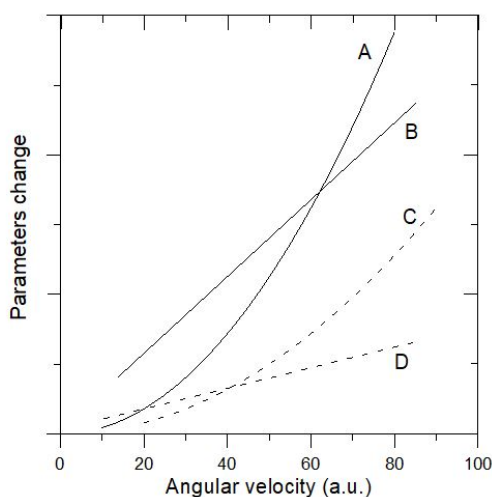


Figura 3.34: Canvi dels paràmetres en funció de la velocitat angular. A: Energia d'impacte (sense lliscament), B: Freqüència efectiva (mida petita de boles), C: Energia d'impacte (amb lliscament), D: Freqüència efectiva (mida gran de boles) [104]

En els estudis realitzats fins ara no s'han comparat entre si els micromolins P7 i SPEX. Per a un estudi comparatiu s'ha optat per un model en què prèviament s'ha comparat un agitador SPEX amb un micromolí planetari P5 [100]. Aquest model es basa que la potència transferida per unitat de massa és proporcional a la raó màssica boles/pols (BPR), a la freqüència de rotació, a la freqüència dels impactes en un període, a aspectes geomètrics com els radis dels contenidors (i radi efectiu de la plataforma en un micromolí planetari), a l'energia cinètica de les boles quan impacte amb la pols (s'utilitza un valor mitjà) i a un factor de lliscament.

En l'SPEX la freqüència és de 14.6Hz=876 rpm (dada proporcionada pel fabricant). En el P7 la freqüència de rotació de la plataforma Ω i del contenidor ω coincideixen: $\omega = \Omega=600$ rpm.

El radi R de la plataforma (mesurat al centre geomètric de la posició del contenidor respecte al centre de la plataforma) del P7 és de 7 cm i el radi intern dels contenidors emprats és de 1.7 cm. El radi intern del contenidor de l'SPEX és de 2.1 cm.

La raó màssica boles/pols emprada en ambdós processos ha estat la mateixa: 5.

Respecte l'energia cinètica, per a l'SPEX s'ha emprat el valor bibliogràfic de l'energia cinètica/massa bola de la bibliografia: 1.80 J/Kg. Per a tenir un valor equivalent en el P7 s'ha optat per a determinar la velocitat d'impacte emprant la següent fórmula [105].

$$v = \sqrt{\left[\frac{\omega^3 \left(R - \frac{R_b}{2} \right)}{\Omega} + \Omega \omega R \right] \left(R - \frac{R_b}{2} \right)} \quad (3.6)$$

Per a calcular la velocitat s'ha emprat el radi de les boles $R_b = 0.6$ cm. La velocitat calculada és de 2.517 m/s i l'energia cinètica/massa boles és de 2.32 J/kg.

El factor de lliscament influeix en el temps necessari per tal que les boles es separin de la paret del contenidor, el temps d'enlairament t_e . Aquest temps influeix en la freqüència de les col·lisions. Per a determinar la relació entre ambdós equips, a més del temps d'enlairament cal determinar un temps de vol de la bola abans de l'impacte. Evidentment, en realitat hi ha una distribució tant de velocitats com d'energies i temps. Nogensmenys, cal tenir en compte que l'objectiu és tenir valors de referència per a establir una comparativa entre ambdós equips.

En ambdós micromolins, la partícula és després de la paret del contenir quan el valor de la normal és zero. A la bibliografia es pot trobar definit temps d'enlairament per a un micromolí planetari com:

$$t_e = \frac{1}{\omega + \Omega} \arccos \left(-\frac{\omega^2 r}{\Omega^2 R} \right) \quad (3.7)$$

Amb els valors de l'equip P7 aquest temps és $t_e = 0.01445$ s

El temps de vol és proporcional al període. A partir de la freqüència del P7 es pot determinar el seu període. El seu temps de vol es determina emprant la seva relació amb el període (vegeu figura 3.35). El valor obtingut és de 0.013 s

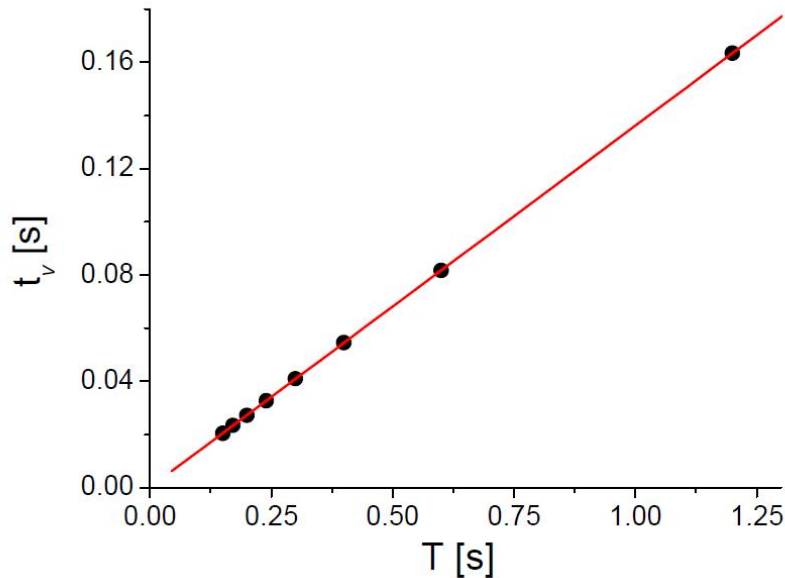


Figura 3.35: Relació entre el període i el temps de vol [94]

En conseqüència, el temps total, la seva suma, és $t_e + t_v$ (P7) = 0.02745 s. En el cas de l'SPEX s'han emprat les dades de la bibliografia: $t_e=0.0073$ s i $t_v=0.0269$ s que condueixen a $t_e + t_v=0.0342$ s.

A la freqüència d'impactes en un període cal tenir en compte la raó entre freqüències d'ambdós equips: 876/600. Aleshores, la relació final és de 1.46 vegades més interaccions en l'SPEX.

Amb aquestes dades es pot determinar la potència transferida a la pols (per unitat de massa de pols), P/m. En el cas de l'SPEX, els paràmetres pràcticament coincideixen amb l'estudi descrit a [100] on $(P/m)_{SPEX}= 530$ W/kg. L'únic paràmetre diferent és que la raó BPR comprada en el procés de producció ara és la meitat, 5. Per tant, en ser la relació directament proporcional, en els aliatges produïts amb l'SPEX en aquesta tesi el seu valor és: $(P/m)_{SPEX}= 265$ W/kg. Respecte el P7, tenint en compte tots els paràmetres obtinguts el valor és $(P/m)_{P7}= 198$ W/kg. Per tant, el micromolí SPEX és més eficient energèticament que el micromolí planetari P7.

Per altra banda, és possible calcular un temps equivalent de mòlta entre diferents micromolins [106]. El càlcul d'aquest temps equivalent es fonamenta en la suposició que la raó de la potència transferida per unitat de massa és directament proporcional a la raó de temps per tal que en dos equips diferents la mòlta aconsegueixi el mateix resultat

final. Es pot determinar emprant una expressió que permet comparar entre diferents micromolins la potència transferida per unitat de massa (P/m) és [100]:

$$\left(\frac{P}{m}\right)_{SPEX} = \phi \left(\frac{P(\Omega_0)}{m}\right)_{Pl.} \left(\frac{\Omega}{\Omega_0}\right) \quad (3.8)$$

Hi ha una raó entre freqüències del micromolí planetari. Aquesta relació s'ha comprovat en estudis realitzats en un equip P5 precisament en aliatges FeNb i FeZr [106]. En el cas d'aquesta tesi la raó entre freqüències del micromolí planetari és 1 (els càlculs previs s'han realitzat considerant com a freqüència de referència $\Omega_0=600$ rpm). Aleshores, l'expressió queda reduïda a:

$$\left(\frac{P}{m}\right)_{SPEX} = \phi \left(\frac{P(\Omega_0)}{m}\right)_{Planetari} \quad (3.9)$$

Substituint els valors obtinguts es calcula un prefactor que dóna com a resultat $\phi = 1.338$. El temps necessari en el P7 és superior del necessari en l'SPEX en el mateix factor. $t_{P7} = 1.338t_{SPEX}$.

Evidentment, hi ha molts factors que poden afectar a aquest temps equivalent. A vegades la mòlta no és prou energètica per a completar un procés i s'arriba a una situació d'equilibri. Per exemple, modificant les condicions de mòlta es pot aconseguir que la fase final sigui amorfa o nanocristal·lina [107], o que sigui nanocristal·lina amb grandàries diferents [104] (Vegeu figures 3.36 i 3.37). Altres possibilitats són l'augment del límit de solubilitats en solucions sòlides o la formació d'intermetal·lics [92, 108].

El resultat obtingut en el present estudi coincideix amb el comportament general descrit a la literatura, on el micromolí agitador SPEX és més eficient energèticament que els micromolins planetaris. Aquest fet influeix a la microestructura final produïda després de les 80h de mòlta i, per tant, les seves propietats i corrobora els resultats obtinguts atès que la interpretació de l'anàlisi microestructural ho confirma.

Aquest estudi energètic comparatiu realitzat integra diferents models aplicats en estudis previs. En ésser extensible a altres micromolins pot ésser la base d'una comparativa més extensa i sistemàtica.

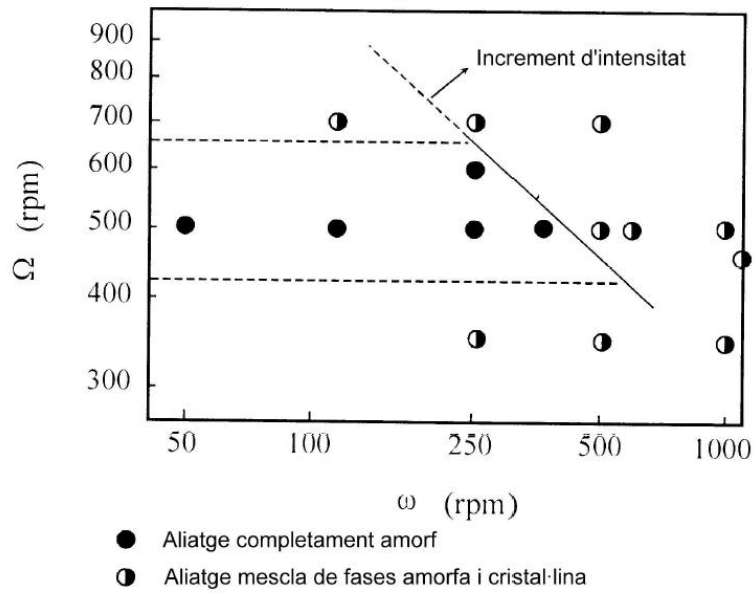


Figura 3.36: Fase obtinguda en funció de les condicions de melta en un aliatge NiZr [107].

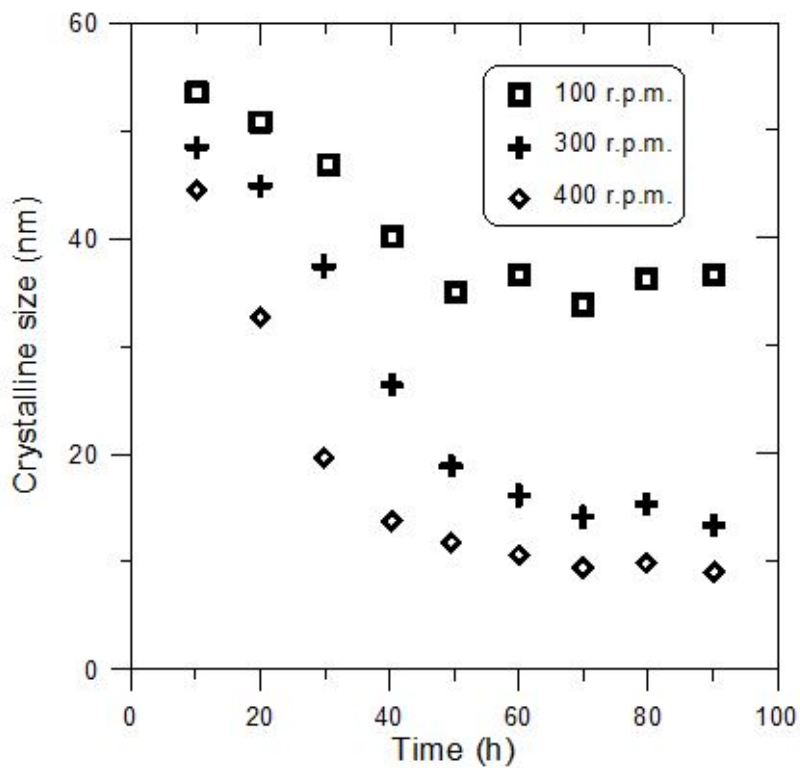


Figura 3.37: Grandària dels nanocristalls d'una fase rica en Fe melta en un micromolí P7 a diferents freqüències de rotació [104].

Capítol 4

Producció i anàlisi d'aliatges

$\text{Fe}_{85-x}\text{Co}_x\text{Nb}_6\text{B}_9$ ($x=10,20$)

4.1 Introducció

En aquest capítol es caracteritzen dues mostres corresponents a la família dels materials HITPERM. Concretament, les mostres analitzades són de $\text{Fe}_{75}\text{Co}_{10}\text{Nb}_6\text{B}_9$ i $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{20}\text{Nb}_6\text{B}_9$ (% at.).

A diferència de les mostres analitzades al capítol 3, ara les dues mostres han estat mòltes en un mateix micromolí, concretament el Pulverisette 7 (P7) atès que es durà a terme una comparativa amb mostres que han estat mòltes amb aquest aparell. En aquest cas, l'interès rau en la influència de la substitució parcial de Fe per Co en l'evolució microestructural durant la mòlta i en la comparació de les propietats de les mostres mòltes durant 80h, comprovant la seva estructura nanocristal·lina, la seva estabilitat tèrmica i el seu comportament magnètic tou.

S'ha emprat el micromolí Pulverisette 7 (P7) per a moldre les mostres durant 80h. Per a analitzar-ne l'evolució microestructural s'han realitzat els difractogrames de les mostres abans de moldre (0h) i després de 10, 20, 40 i 80 hores de mòlta.

De forma anàloga al capítol 3 s'ha emprat el mètode de Rietveld per obtenir els paràmetres físics a , L i ε els quals s'han utilitzat per calcular també ρ mitjançant l'equació 3.2 utilitzada en el capítol anterior.

A més a més, s'han pres diverses imatges de SEM a partir de les quals, fent un comptatge, s'han generat els histogrames corresponents a les grandàries de les partícules que conformen l'aliatge un cop finalitzat el procés de mòlta després de 80h.

L'estudi termodinàmic s'ha fet a través d'una anàlisi per DSC que permetrà analitzar el comportament tèrmic de les mostres.

Es finalitza el capítol fent una anàlisi magnètica dels aliatges amb la qual se n'extreu

H_c , M_s , igual que en el capítol anterior, i a més a més, se n'estudia el comportament de la susceptibilitat magnètica χ , tant la component real com imaginària, que exhibeix la mostra quan és sotmesa a un canvi gradual de temperatura al mateix temps que a un camp magnètic H , i a diferents freqüències.

4.2 Anàlisi per Rietveld

Les mostres presenten una composició $\text{Fe}_{85-x}\text{Co}_x\text{Nb}_6\text{B}_9$ amb $x=10,20$ (També anomenades Co_{10} i Co_{20} respectivament en el text). Els difractograms d'aquestes dues mostres abans de moldre-les, pel fet d'ésser tan semblants en composició, són molt similars.

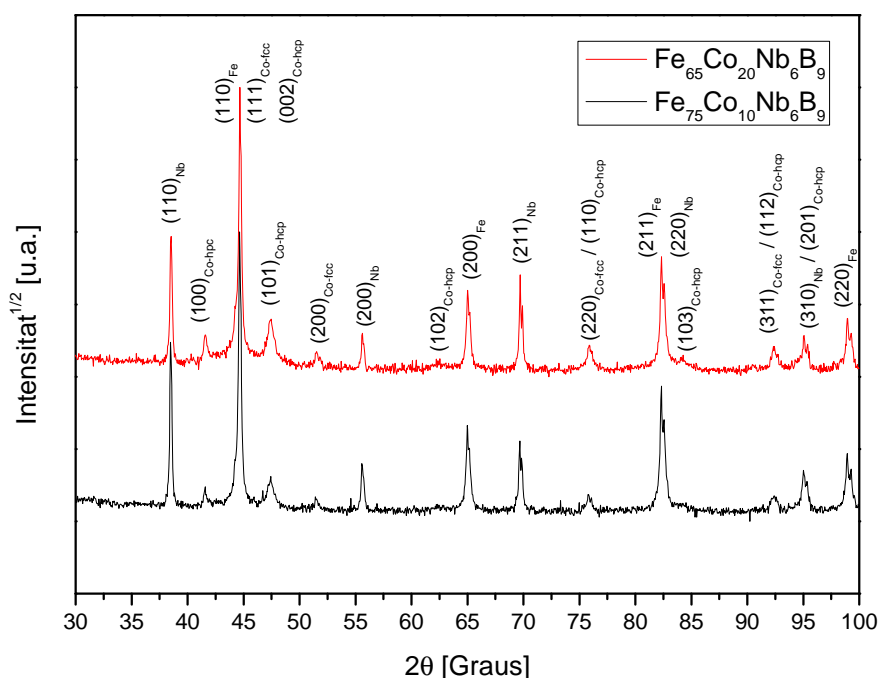


Figura 4.1: Patrons de difracció de les mostres $\text{Fe}_{75}\text{Co}_{10}\text{Nb}_6\text{B}_9$ i $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{20}\text{Nb}_6\text{B}_9$ abans de la mólta

Observant la figura 4.1 hom s'adona que la principal diferència recau en la intensitat que presenten les nombroses reflexions que hi ha presents.

S'han identificat mitjançant la comparació amb els difractograms dels precursors purs a quina fase pertany cadascun dels pics presents. Concretament s'identifiquen els pics de reflexió (110), (211) i (220) de l'estructura cúbica a baixa temperatura típica del Fe. El pic (211) es troba solapat amb el pic (311) del Nb i el principal (110), amb dos pics corresponents a dues fases allotròpiques del Co (cúbica fc i hexagonal hcp).

Es tenen, doncs, a la mostra ja normalment dues fases de Co cadascuna d'elles amb una estructura cristal·logràfica diferenciada i també un difractograma diferenciat.

Fase	Reflexions
bcc-Fe	(110) (200) (220) (211)
fcc-Co	(111) (200) (220) (311)
hcp-Co	(100) (002) (101) (102) (110) (103) (112) (201)
bcc-Nb	(110) (200) (211) (220) (310) (222)

Taula 4.1: Reflexions presents en els difractogrames i fase a què corresponen.

La fase que correspon a l'estructura cúbica del fcc-Co presenta els pics (111) (solapat amb Fe i hcp-Co), (200), (220) i (311) (Solapats els dos últims amb hcp-Co). Per la seva banda, el hcp-Co presenta una estructura més complexa per la gran quantitat de pics. Concretament hi ha presents les reflexions (100), (002) (solapat amb Fe i fcc-Co), (101), (102), (110) (solapat amb fcc-Co), (103), (112) (solapat amb fcc-Co) i (201) (Solapat amb Nb). De la fase bcc associada al Nb se'n detecten les reflexions (110), (200), (220), (311) (solapat amb Fe) i (222) (solapat amb hcp-Co).

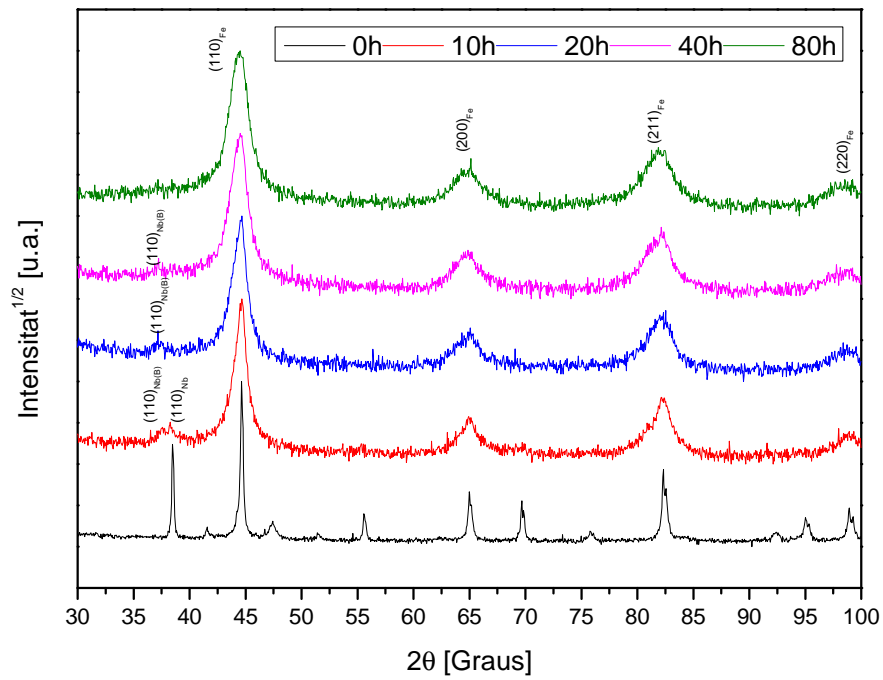
Per acabar, tot hi haver-hi bor a la mostra, aquest no és detectable per l'aparell a través de la difracció de raigs X a causa del seu baix poder difractiu i pel fet d'ésser amorf.

A mesura que se sotmeten les mostres a l'efecte dels micromolins s'observa que llurs difractogrames varien notablement. Amb només 10h de mòlta deixen d'ésser fàcilment detectables la totalitat dels pics del Co independentment de la fase a la qual pertanyin. Posteriorment, amb una anàlisi acurada del percentatge de fases mitjançant Rietveld es constata si encara en queda cobalt o bé s'ha dissolt a la fase majoritària del Fe.

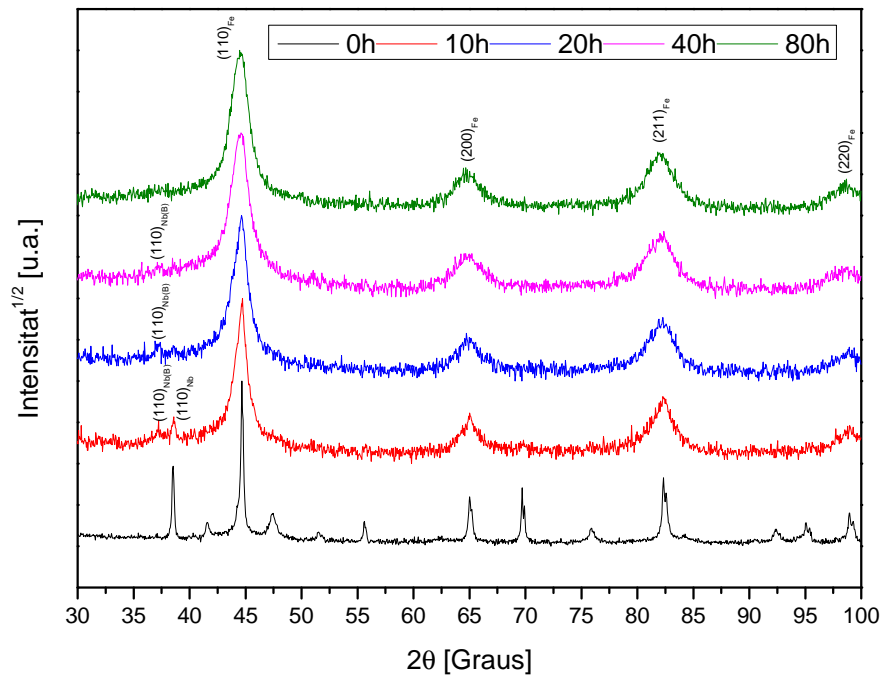
Els pics de Nb, a diferència del Co, encara són detectats a les 10h. Concretament, hi ha un doble pic a l'entorn dels 37° que, tal com s'ha observat anteriorment, correspon als pics (110) del Nb i (110) del Nb(B). Aquest darrer estant associat a una nova fase generada durant les primeres 10h. Aquest doble pic es veu molt més definit amb la mostra Co₂₀. Pel fet d'ésser el Nb un àtom de grandària superior als altres, té més tendència que el bor entri dins la seva xarxa cristal·logràfica que no pas a entrar dins la solució sòlida rica en ferro que es forma.

Transcorregudes 20h, a part de les quatre reflexions de la fase majoritària, l'únic pic observable és l'(110) de la fase Nb(B). La tendència seguida aquí és, doncs, la mateixa que es veu en les mostres del capítol anterior en què inicialment es forma el doble pic per després acabar essent indetectable el Nb i deixant només a la vista la contribució del Nb(B).

Per a temps de mòlta superiors (40h i 80h) els únics pics restants són els de la solució sòlida en base Fe els quals s'han eixamplat força al llarg del procés.



(a) $Fe_{75}Co_{10}Nb_6B_9$



(b) $Fe_{65}Co_{20}Nb_6B_9$

Figura 4.2: Evolució dels patrons de difracció de les mostres de $Fe_{75}Co_{10}Nb_6B_9$ i $Fe_{65}Co_{20}Nb_6B_9$

Amb l'anàlisi per Rietveld es quantificaran els canvis experimentals observats en els difractogrames.

t[h]	σ [-]	R_w [%]	R_{wnb} [%]	R_b [%]	R_{exp} [%]
0	1.3281273	18.983364	21.914251	12.720324	14.293332
10	1.2819562	20.681324	18.505451	15.589298	16.13263
20	1.2707722	19.719414	21.129274	15.079542	15.517662
40	1.1773624	18.24553	15.303135	13.668059	15.496952
80	1.0879971	16.728777	13.774126	11.775254	15.375754

Taula 4.2: Paràmetres d'ajust Rietveld dels difractogrames de la mostra $Fe_{75}Co_{10}Nb_6B_9$.

t[h]	σ [-]	R_w [%]	R_{wnb} [%]	R_b [%]	R_{exp} [%]
0	1.40039898	20.040731	18.59591	14.21295	14.310823
10	1.2060932	22.255308	20.62509	16.397758	18.452394
20	1.2568287	20.809286	17.640327	15.7792845	16.556978
40	1.1444354	17.870583	14.426489	12.66187	15.615195
80	1.1153152	16.766106	13.393402	11.719488	15.032617

Taula 4.3: Paràmetres d'ajust Rietveld dels difractogrames de la mostra $Fe_{65}Co_{20}Nb_6B_9$.

Els ajusts per a les mostres abans que experimentin cap mòlta (Figura 4.3) presenten un refinament amb paràmetres $\sigma=1.33$ i $\sigma=1.40$ pel Co_{10} i el Co_{20} respectivament (Taulas 4.2 i 4.3) cosa que indica que el primer és matemàticament més afinat que el segon.

En concordança amb els paràmetres de refinament, gràficament es visualitza la concordança entre els difractogrames teòrics i experimentals. La reflexió on aparentment hi ha més divergència és la corresponent al pic principal, fet afavorit pel solapament de diverses reflexions en aquesta posició angular. Cal indicar que el mètode de Rietveld calcula la grandària cristal·lina i altres paràmetres a partir d'un ajust i no té en compte que l'aliatge té una distribució de grandàries cristal·lines, fet que es fa més evident a les zones del difractograma amb més raó soroll/senyal.

El refinament de les mostres moltes durant 10h (Figura 4.4) obté un ajust dels pics més intensos en la seva part central. A ambdues mostres s'hi observen i s'hi ajusten els pics (110) del Nb i de la nova fase Nb(B). Cal remarcar que tot i tenir les dues mostres la mateixa quantitat de Nb i B, els pics obtinguts són notablement diferents essent molt més pronunciats els de la mostra Co_{20} i també els que millor s'ajusten si es comparen

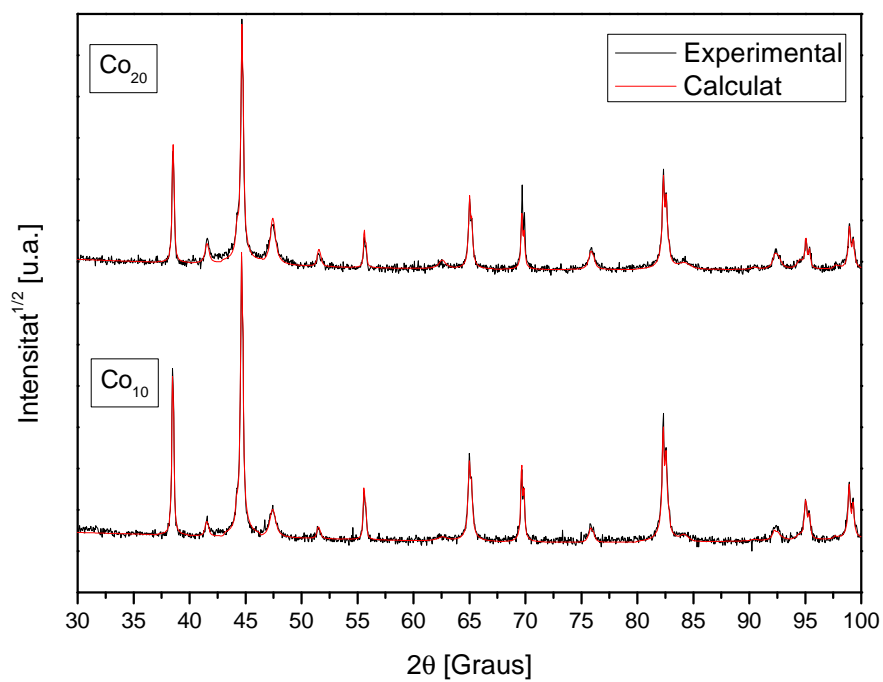


Figura 4.3: Diffractogrames experimental i calculat de les mostres Co_{10} i Co_{20} sense mòlta.

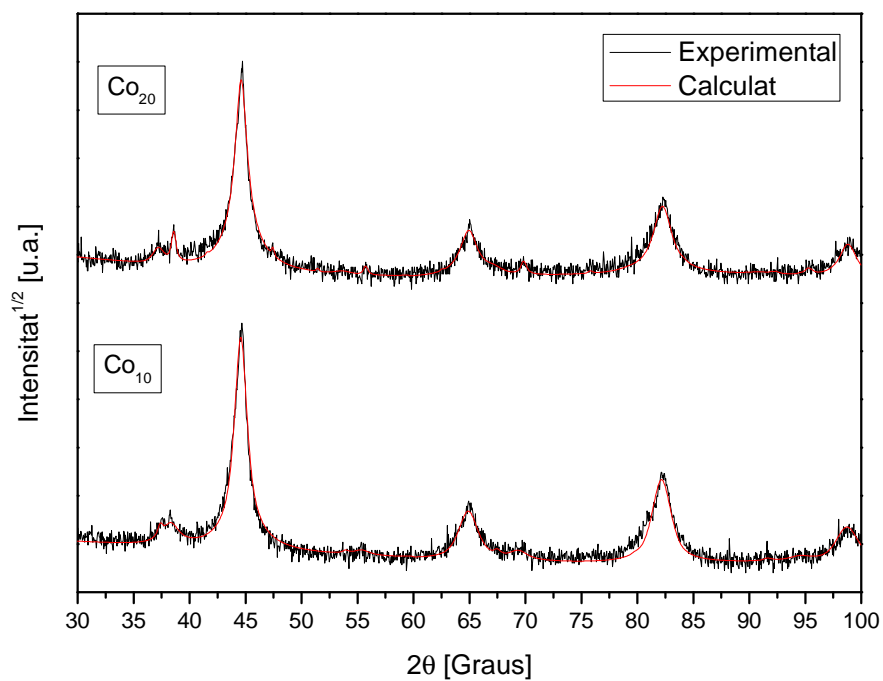


Figura 4.4: Diffractogrames experimental i calculat de les mostres Co_{10} i Co_{20} amb 10h de mòlta.

els difractograms experimental i calculat. Tanmateix, tot i ajustar-se millors els pics, hi ha un menor ajust en les posicions angulars que els separa i el pic principal de la solució sòlida en base Fe cosa que no passa amb la mostra Co_{10} . En aquesta, el desajust es produeix en la reflexió (211) del Fe on es pot constatar que la part angular inferior (a l'entorn dels 80°) hi ha una asimetria en el pic causada per una grandària cristal·lina no homogènia. Matemàticament, el programari dóna uns paràmetres de refinament que difereixen notablement entre ells $\sigma=1.28$ i $\sigma=1.21$ respectivament per a Co_{10} i Co_{20} .

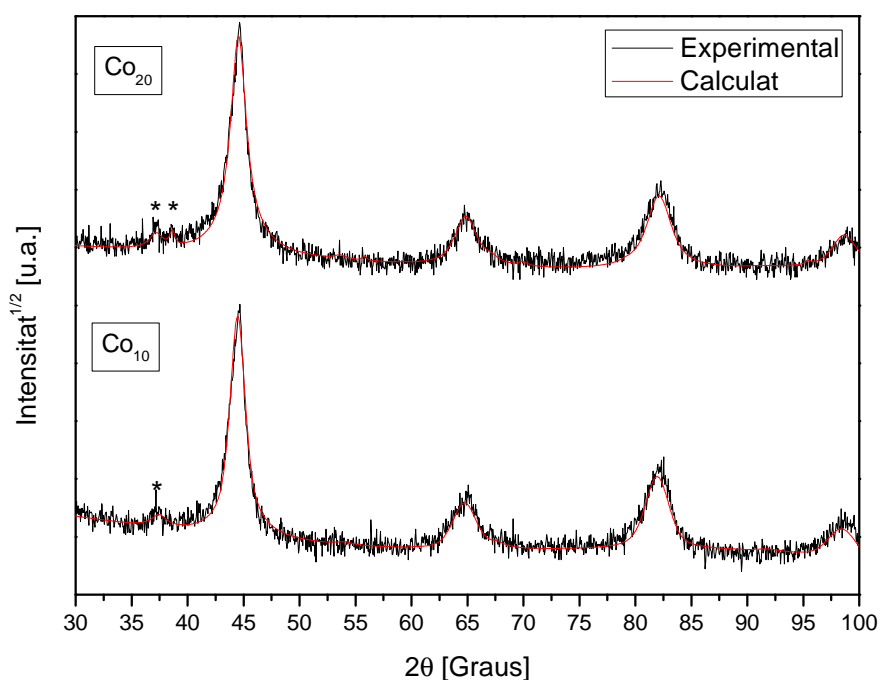


Figura 4.5: Difractogrames experimental i calculat de les mostres Co_{10} i Co_{20} amb 20h de mòlta.

Respecte les mostres molturades 20 hores, en els ajusts per Rietveld dels dos difractograms (Figura 4.5) s'obtenen uns paràmetres de refinament molt semblants, $\sigma=1.27$ i $\sigma=1.26$ respectivament (Taules 4.2 i 4.3). Els pics dels difractogrames calculats s'ajusten en la seva totalitat als experimentals. En el cas del Co_{10} només es constata la presència del pic principal de la fase Nb(B) mentre que en la mostra Co_{20} hi són presents els pics principals de les dues fases amb contingut majoritari de Nb. En aquest darrer cas cal mencionar que l'ajust dels dos pics s'ha hagut de fer mitjançant un ajust específic no deixant completament lliure el programari. D'aquesta manera s'aconsegueix que el MAUD detecti les dues reflexions presents. Altrament, el programari interpreta els dos pics com una única reflexió (problemàtica anàloga a la de les mostres del capítol anterior).

A les 40h s'obté un ajust amb un paràmetre de refinament molt similar per a les dues

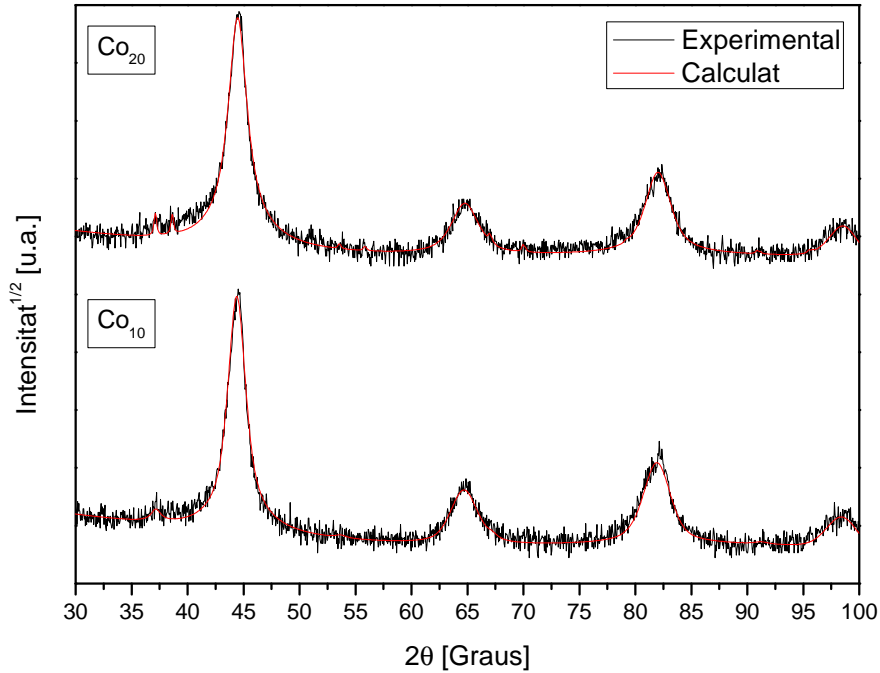


Figura 4.6: Diffractogrames experimental i calculat de les mostres Co_{10} i Co_{20} amb 40h de mòlta.

mostres cosa que segueix la tendència de les 20h. Les reflexions de la solució sòlida rica en Fe mostren un bon ajust entre els diffractogrames calculats i experimentals. Tanmateix, persisteix el desajust a l'entorn dels pics del Nb i el Nb(B) sobretot a la mostra Co_{20} . Cal mencionar també que novament s'han hagut d'ajustar aquestes pics de forma manual igual que a les 20h, essent necessari un ajust específic.

La mòlta continua fins a les 80h. Els diffractogrames es mostren a la figura 4.7. Aquests exhibeixen un ajust adequat en la totalitat dels seus pics. A més a més, no es detecta la presència dels pics de Nb i Nb(B) que es troben entre les 10h i les 40h. Pot semblar que quedin restes d'alguna reflexió en les posicions on en temps anteriors es detecta la fase de Nb(B) però quan s'ha intentat fer un ajust específic per quadrar aquests pics, el resultat no és significatiu. A causa d'això, s'ha optat per prescindir d'aquestes fases. S'obté, per als dos casos, el paràmetre de refinament més baix de tots els diffractogrames analitzats en aquest capítol i que corresponen a $\sigma=1.09$ i $\sigma=1.12$ per a Co_{10} i Co_{20} respectivament.

L'halo que es veu a l'entorn del pic principal del Fe correspondria a entorns de Fe altament desordenats. No es detecta la formació de borurs de Fe, FeB, Fe_2B que s'han detectat en aliatges amb un contingut de B superior (15-20 at. %) [109].

A partir de les anàlisis de Rietveld s'han extret els mateixos paràmetres que en el capítol anterior: paràmetre de xarxa, índex de microdeformacions, grandària cristal·lina, percentatge de fase i densitat de dislocacions.

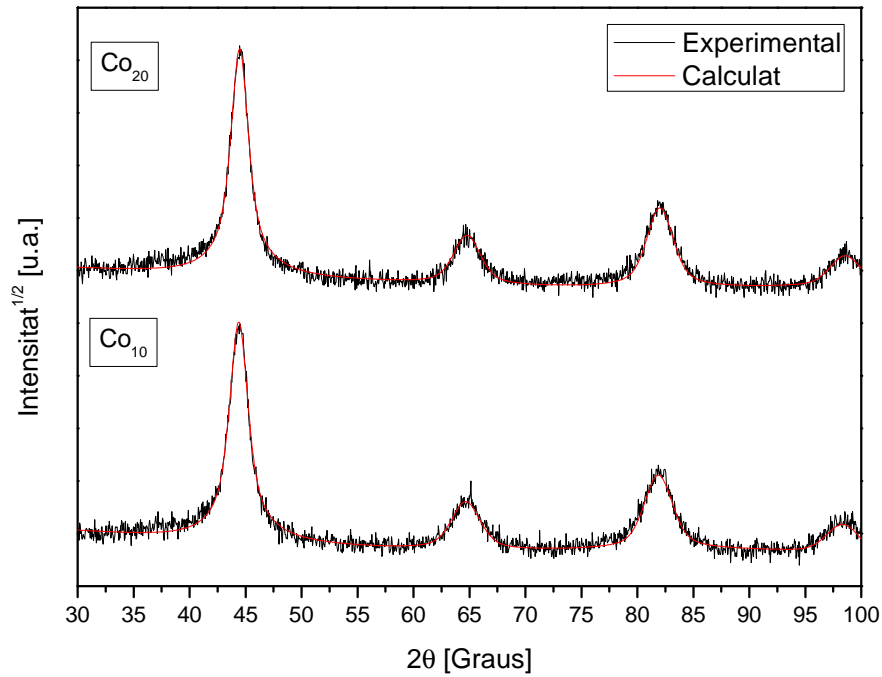


Figura 4.7: Diffractogrames experimental i calculat de les mostres Co_{10} i Co_{20} amb 80h de mòlta.

t[h]	a[Å]	
	Fe ₇₅ Co ₁₀ Nb ₆ B ₉	Fe ₆₅ Co ₂₀ Nb ₆ B ₉
0	2.86761(4)	2.86652(5)
10	2.8736(3)	2.8717(3)
20	2.8797(4)	2.8758(4)
40	2.8825(3)	2.8794(4)
80	2.8836(3)	2.8791(3)

Taula 4.4: Paràmetre de cel·la en funció del temps de mòlta de la fase principal de les mostres Co_{10} i Co_{20} (bcc-Fe per a 0h, solució sòlida en base bcc-Fe per a la resta de temps).

Es comprova que per ambdues mostres el paràmetre de xarxa té tendència a augmentar de forma pràcticament constant durant les primeres 20h de mòlta. Tot seguit, aquest creixement disminueix per totes dues (més per a la de Co_{10}) i, finalment, en el darrer temps de mòlta, el creixement del paràmetre per Co_{10} és menor que en el temps anterior però continua en augment, tanmateix, per la mostra de Co_{20} disminueix lleugerament (Figura 4.8).

Numèricament, la primera mostra parteix d'un paràmetre de xarxa de $2.86761(4)\text{\AA}$ per arribar a $2.8836(3)\text{\AA}$ mentre que la segona va de $2.86652(5)\text{\AA}$ a $2.8791(3)\text{\AA}$ (Taula 4.4). Això representa un augment del 0.56% i del 0.44% respectivament. El fet de partir de paràmetres de xarxa inicials diferents és degut a la diferència en la composició de les dues mostres.

Comparant dues mostres amb el mateix temps de mòlta però amb contingut de Co diferent, la que conté més Co sempre és la que té el paràmetre de xarxa inferior. Tot i tenir el Fe i el Co radis atòmics molt similars, el del Co és lleugerament inferior (1.26\AA i 1.25\AA respectivament). En el moment en què els àtoms de Co s'incorporen a la fase del Fe ho fan en posicions substitucionals [110] fet que provoca que el paràmetre de xarxa sigui menor i, per tant, com més Co hi hagi substituït els àtoms de Fe, com que els percentatges dels altres elements no varien el paràmetre de cel·la serà més petit.

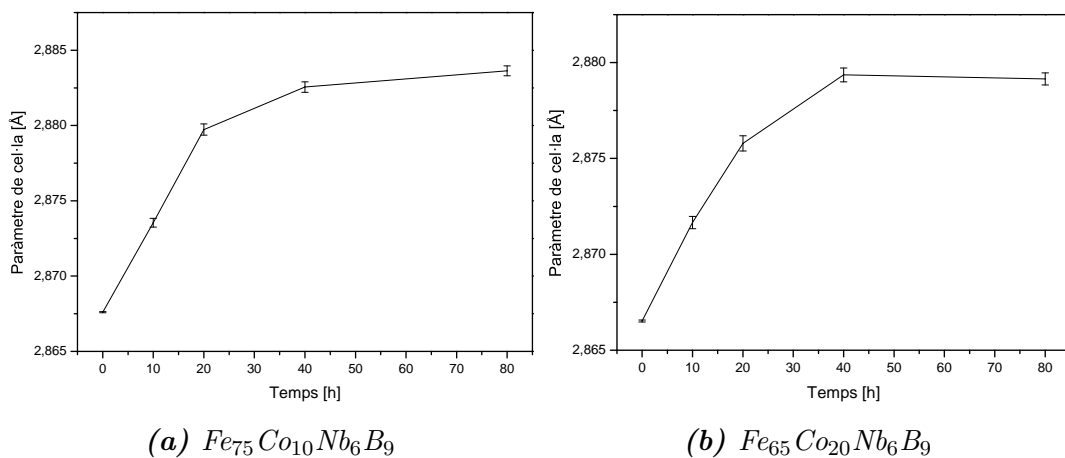


Figura 4.8: Evolució del paràmetre de cel·la al llarg de la mòlta de la fase principal de les mostres Co_{10} i Co_{20} .

La grandària dels nanocristalls de les mostres presenta inicialment un comportament diferenciat. Per les 0h, la mostra de Co_{10} té, com en els aliatges estudiats al capítol anterior, valors similars per a les direccions cristal·logràfiques (110), (211) i (220) mentre que la direcció (200) la presenta força menor. Per altra banda, el Co_{20} , tot i que presenta el mateix comportament, la diferència entre la reflexió principal i les restants és de ≈ 6 nanòmetres (Taula 4.5). La causa és que durant l'ajust del difractograma corresponent, aquest és adequat sense necessitat de fer servir el model de Popa [64], cosa que hauria

t[h]	L[nm]							
	Fe ₇₅ Co ₁₀ Nb ₆ B ₉				Fe ₆₅ Co ₂₀ Nb ₆ B ₉			
	(110)	(200)	(211)	(220)	(110)	(200)	(211)	(220)
0	228(6)	135(6)	228(6)	228(6)	156(5)	150(5)	156(5)	156(5)
10	12.9(2)	9.1(2)	12.9(2)	12.9(2)	11.3(2)	8.2(2)	9.4(2)	11.3(2)
20	11.9(3)	9.9(3)	11.9(3)	11.9(3)	9.5(2)	7.3(2)	7.7(2)	9.5(2)
40	9.8(2)	8.5(2)	9.8(2)	9.8(2)	8.0(1)	6.2(1)	8.0(1)	8.0(1)
80	9.5(2)	7.5(2)	9.5(2)	9.5(2)	9.8(1)	7.5(1)	9.8(1)	9.8(1)

Taula 4.5: Grandària cristal·lina de la fase principal de les mostres Co₁₀ i Co₂₀ al llarg de la mòlta.

donat la mateixa grandària per a qualsevol direcció, però, tanmateix, s'opta per recórrer al mètode de Popa per obtenir un ajust encara millor i el resultat n'és el fet que la diferència entre les diferents direccions és pràcticament inapreciable. Això no es detecta quan s'analitzen les microdeformacions atès que, mentre que els paràmetres de Popa corresponents a les grandàries cristal·lines no varien gaire respecte al model isotròpic, en els corresponents a les microdeformacions si que hi ha una variació significativa.

A la resta de grandàries pels diferents temps de mòlta es constata que la tendència és sempre a disminuir i arribant, amb ambdues mostres, a valors pràcticament idèntics al final de la mòlta. Tot i arribar, però, a aquests valors idèntics, l'evolució no és idèntica. Mentre que pel Co₁₀ sempre hi ha un decreixement, en el cas del Co₂₀ els valors mínims s'assoleixen a les 40h per després patir un lleuger augment que els condueix fins als valors de 80h (Figura 4.9).

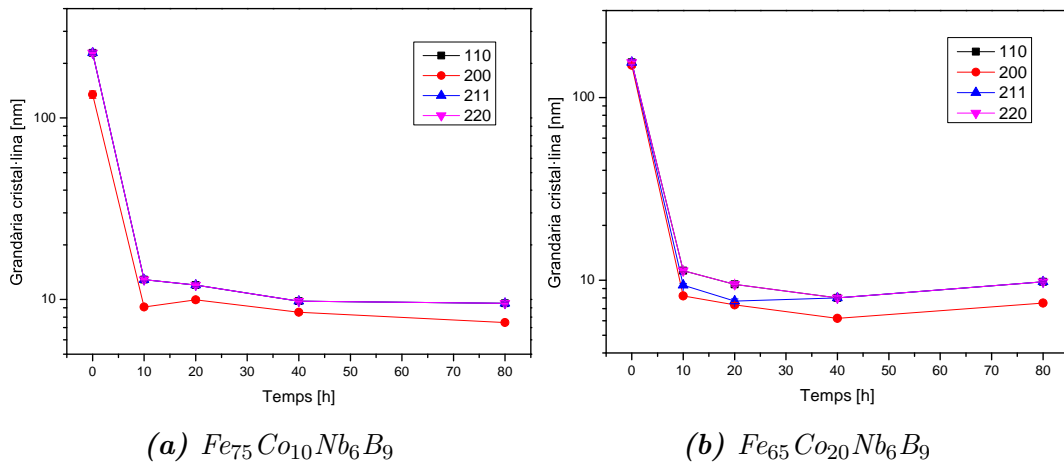


Figura 4.9: Evolució de la grandària cristal·lina de la fase principal de les mostres Co₁₀ i Co₂₀ al llarg de la mòlta.

Observant la tendència que presenta l'índex de microdeformacions ε es pot constatar que el comportament és diferent per les dues mostres. Amb la mostra de Co₁₀ es té un

t[h]	ε [%]							
	Fe ₇₅ Co ₁₀ Nb ₆ B ₉				Fe ₆₅ Co ₂₀ Nb ₆ B ₉			
	(110)	(200)	(211)	(220)	(110)	(200)	(211)	(220)
0	0.022(9)	0.031(9)	0.022(9)	0.022(9)	0.0007(9)	0.001(9)	0.0007(9)	0.0007(9)
10	0.346(1)	0.447(1)	0.346(1)	0.346(1)	0.1(2)	0.1(2)	0.1(2)	0.1(2)
20	0.58(4)	0.82(4)	0.58(4)	0.58(4)	0.32(6)	0.45(6)	0.32(6)	0.32(6)
40	0.62(4)	0.88(4)	0.62(4)	0.62(4)	0.43(5)	0.61(5)	0.43(5)	0.43(5)
80	0.7(1)	0.9(1)	0.7(1)	0.7(1)	0.590(2)	0.835(2)	0.590(2)	0.590(2)

Taula 4.6: Índex de microdeformacions de la fase principal de les mostres Co₁₀ i Co₂₀ al llarg de la mòlta (bcc-Fe per a 0h, solució sòlida en base bcc-Fe per a la resta de temps).

creixement pràcticament constant durant les primeres 20 hores (Figura 4.10) en què es passa de 0.031% a 0.82% en el cas de la direcció principal i de 0.022% a 0.58% per la resta (Taula 4.6). Entra les 20h i les 80h també hi ha un creixement constant tot i que molt menys pronunciat que porta a assolir un valor màxim per a la direcció principal de 0.9%.

Per la segona mostra, Co₂₀, s'obté que durant les primeres 10h el creixement és inferior en comparació amb la primera mostra. Entre les 10h i les 20h hi ha un creixement més pronunciat arribant la direcció (200) fins a un índex de 0.45%. A partir d'aquest punt el creixement és pràcticament constant fins que s'assoleixen uns índexs de 0.835% per a la direcció (200) i de 0.59% per a la resta. La mostra amb menys Co presenta, doncs, quan s'acaba la mòlta, uns índexs de microdeformació més elevats.

Es comprova en l'anàlisi de la grandària cristal·lina i els índexs de microdeformacions que és per la direcció (200) per la que s'obté sempre una grandària més petita i una microdeformació més gran, cosa que es corrobora a la literatura [111].

t[h]	ρ [10 ¹⁵ m ⁻²]	
	Co ₁₀	Co ₂₀
0	0.016(5)	0.0007(9)
10	4.32(5)	1(1)
20	7.8(5)	5.8(6)
40	10.0(6)	8.7(5)
80	12(2)	10(2)

Taula 4.7: Densitat de dislocacions de la fase principal de les mostres Co₁₀ i Co₂₀ al llarg de la mòlta.

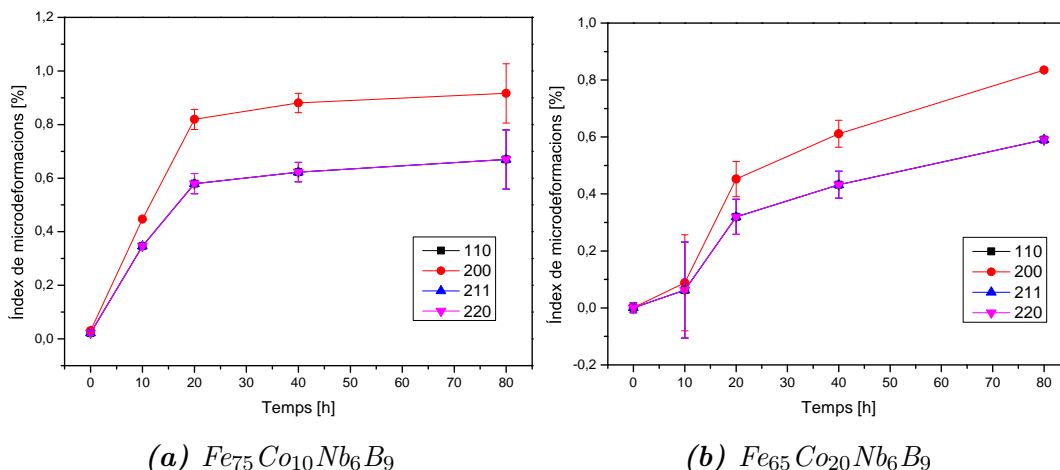


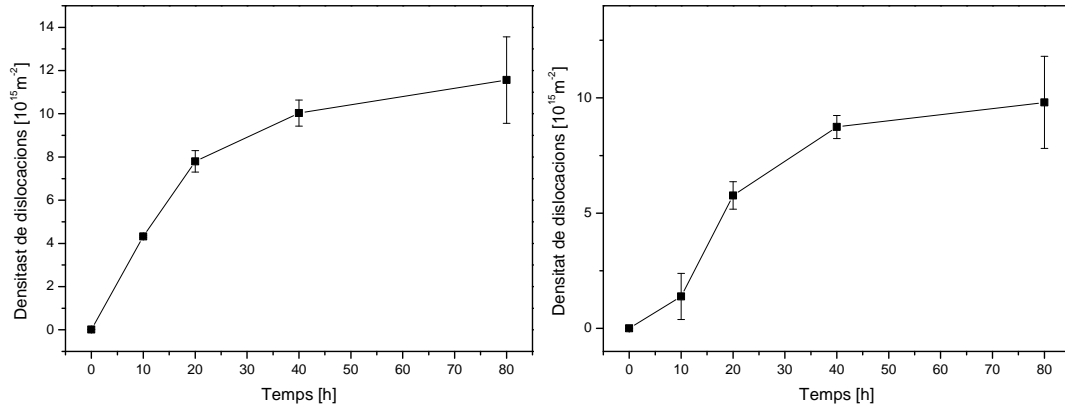
Figura 4.10: Evolució de l'índex de microdeformacions de la fase principal de les mostres Co_{10} i Co_{20} al llarg de la mòlta.

Observant la densitat de dislocacions ρ , la mostra Co_{10} presenta un comportament estable durant tota la mòlta. Aquesta estabilitat es deu, en part, en l'evolució estable que tenen a , L i ε , que són els paràmetres físics que es van servir per calcular ρ . Es parteix d'un valor de $0.016 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ previ a la mòlta i s'arriba a $12 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ a les 80h (Vegeu taula 4.7).

Per la seva banda, la mostra Co_{20} presenta un comportament més erràtic que l'anterior. Igual que aquella manté un comportament constant a causa de l'estabilitat dels paràmetres que permeten calcular ρ , ara es troba que, a causa del comportament no tan constant d'aquests, la tendència de ρ és més dispersa atès que comença amb un augment molt reduït (Figura 4.11) que fa passar de $0.0007 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ a $1 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ en les primeres 10 hores. A partir d'aquest punt si que l'evolució segueix una tendència a l'alça que es va atenuant a mesura que passen les hores de mòlta. Al final s'obté un valor màxim de $10 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$.

A diferència de les mostres del capítol anterior on cada element present inicialment estava en una única fase cristal·logràfica, en les mostres d'aquest capítol, un dels elements, el Co, hi és present amb dues fases cristal·logràfiques diferents: fcc (cúbica) i hcp (hexagonal). Atès que a priori no es coneix el percentatge inicial de contingut específic de cadascuna de les dues fases, s'ha dut a terme un anàlisi per Rietveld afegint-hi ambdues fases i els resultats donats pel programari s'han pres com els percentatges de fase a temps zero. Conseqüentment, ja des de temps zero no es detecta la fase de bor atesa la seva forma amorfa i el baix poder difractiu.

Analitzant el contingut de fase de cada mostra es pot veure una clara diferència només començar. Pel Co_{10} inicialment es detecta aproximadament un 80% de Fe mentre que el Co es separa en la fase fcc i en la fase hcp amb un contingut de l'1.9% i del



(a) $\text{Fe}_{75}\text{Co}_{10}\text{Nb}_6\text{B}_9$

(b) $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{20}\text{Nb}_6\text{B}_9$

Figura 4.11: Evolució de la densitat de dislocacions de les mostres Co_{10} i Co_{20} en funció del temps de mòlta.

t[h]	bcc-Fe[%]	fcc-Co[%]	hcp-Co[%]	fcc-Nb[%]	fcc-Nb(B)[%]	am-B[%]
0	80.8(3)	1.9(2)	6.1(2)	11.2(2)	-	ND
10	96.1(2)	-	-	3.2(2)	0.7(1)	ND
20	98.3(7)	-	-	-	1.7(2)	ND
40	98.9(2)	-	-	-	1.0(1)	ND
80	100	-	-	-	-	ND

Taula 4.8: Percentatge de fase de la mostra $\text{Fe}_{75}\text{Co}_{10}\text{Nb}_6\text{B}_9$ al llarg de la mòlta.

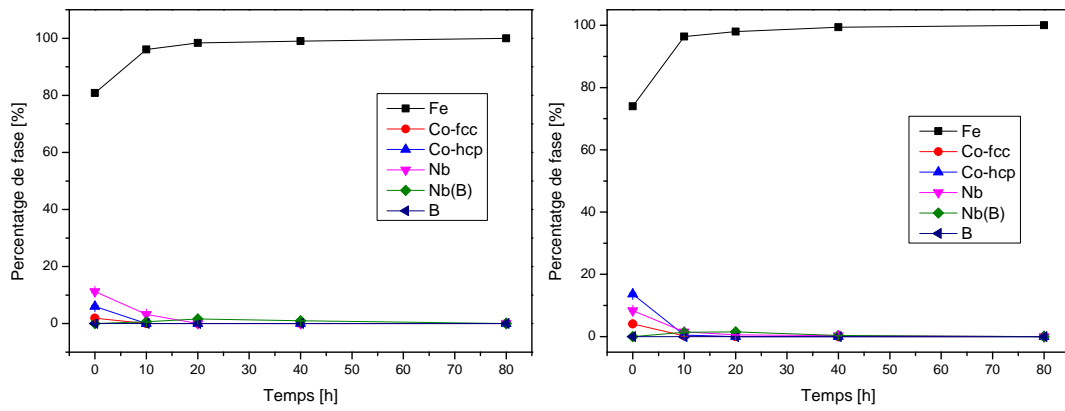
6.1% respectivament cosa que indica una major proporció del a fase hexagonal *hcp*. Hi ha present també una proporció de material detectable de l'11.2% de Nb (Taula 4.8). A 10h de mòlta no hi ha detecció del Co en cap de les seves dues variants. En alguns estudis que treballen amb la mateixa quantitat de Co, els pics d'aquesta fase són indetectables transcorregudes 5h de mòlta [112]. Per altra banda, apareix una nova fase de Nb(B) en una proporció molt baixa. A les 20h les úniques fases presents són la solució sòlida en base Fe i la recentment generada fase de Nb(B) la qual ha augmentat en percentatge. A les 40h aquesta fase ha disminuït el seu contingut i finalment, a les 80h l'únic que resta detectable a la mostra és una única fase rica en Fe.

t[h]	bcc-Fe[%]	fcc-Co[%]	hcp-Co[%]	fcc-Nb[%]	fcc-Nb(B)[%]	am-B[%]
0	73.9(2)	4.1(2)	13.5(4)	8.3(2)	-	ND
10	96.4(2)	0.3(2)	0.5(2)	1.5(1)	1.4(1)	ND
20	97.9(8)	-	-	0.5(1)	1.5(2)	ND
40	99.4(1)	-	-	0.29(5)	0.34(5)	ND
80	100	-	-	-	-	ND

Taula 4.9: Percentatge de fase de la mostra $Fe_{65}Co_{20}Nb_6B_9$ al llarg de la mòlta.

A la mostra Co_{20} , el comportament és similar però amb algunes diferències. Aquí, la mostra inicial té un contingut de Co superior en les dues fases. Aquest contingut ascendeix al 4.1% i al 13.5% per la fase cúbica *fcc* i l'hexagonal *hcp* respectivament. En canvi, la contribució del Fe i el Nb que es detecta és inferior a la de l'altra mostra. Passades 10h, a diferència de la mostra Co_{10} , encara hi ha detectable el Co en les seves dues fases tot i que de manera molt residual. Per altra banda, hi ha presents les fases Nb i Nb(B) amb contribucions pràcticament idèntiques. Després de 20h (i temps superiors) el Co ja no es detecta. El Nb ha disminuït en contingut i el Nb(B) s'ha mantingut. A les 40h, el percentatge de Nb(B) ha baixat considerablement i els percentatges dels dos Nb tornen a estar en valors similars. Per acabar, a les 80h, només hi ha la presència de la fase majoritària de solució sòlida en base ferro igual que pel Co_{10} . Es pot observar gràficament aquesta evolució dels percentatges de fase a la figura 4.12.

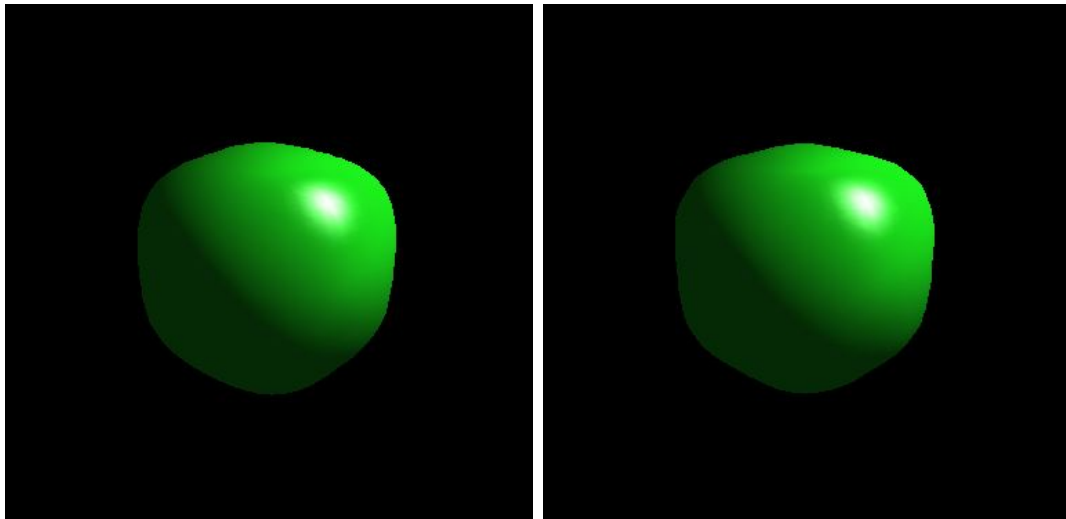
Es finalitza l'anàlisi per Rietveld presentant la forma que tindrien els nanocristalls després de 80h de mòlta seguint el model de Popa igual que s'ha fet amb les mostres del capítol 3. Com es pot veure a la figura 4.13 s'obtenen resultats molts similars, una estructura cúbica amb les arestes i vèrtexs arrodonits.



(a) $Fe_{75}Co_{10}Nb_6B_9$

(b) $Fe_{65}Co_{20}Nb_6B_9$

Figura 4.12: Evolució del percentatge de cada fase de les mostres Co_{10} i Co_{20} al llarg de la mòlta.



(a) $Fe_{75}Co_{10}Nb_6B_9$

(b) $Fe_{65}Co_{20}Nb_6B_9$

Figura 4.13: Forma dels grans nanomètrics després de 80 hores de mòlta de les mostres Co_{10} i Co_{20} segons el model de Popa .

4.3 Anàlisi morfològica

Mitjançant el microscopi electrònic de rastreig (SEM) s'han obtingut diverses imatges de les mostres de Co_{10} i Co_{20} després de 80 hores de mòlta. Es poden observar a les figures 4.14 i 4.15 una visió general dels grans de la mostra i una imatge més centrada en un conjunt de grans.

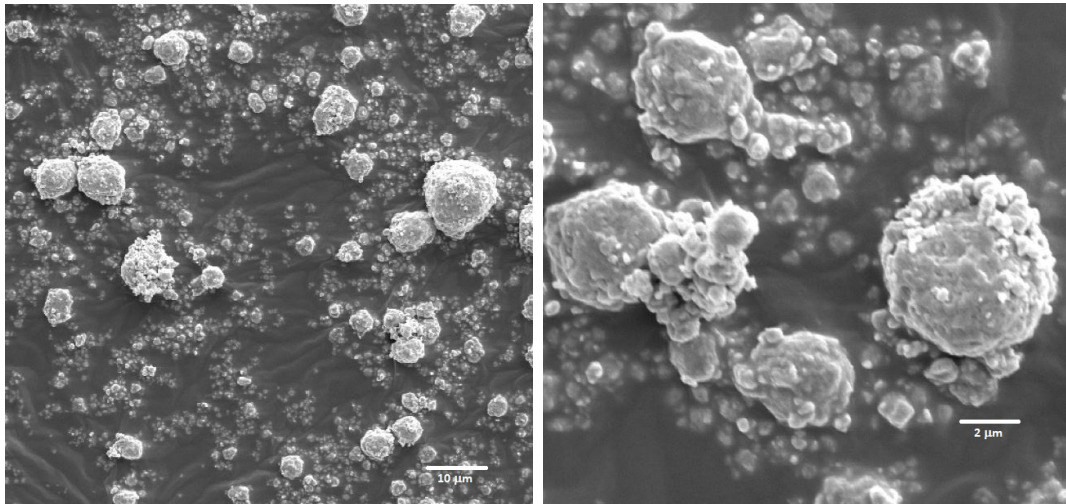


Figura 4.14: Imatges SEM de la mostra Co_{10} al cap de vuitanta hores de mòlta. A l'esquerra una perspectiva general (Barra d'escala: $10\mu m$) i a la dreta una aglomeració de partícules (Barra d'escala: $2\mu m$).

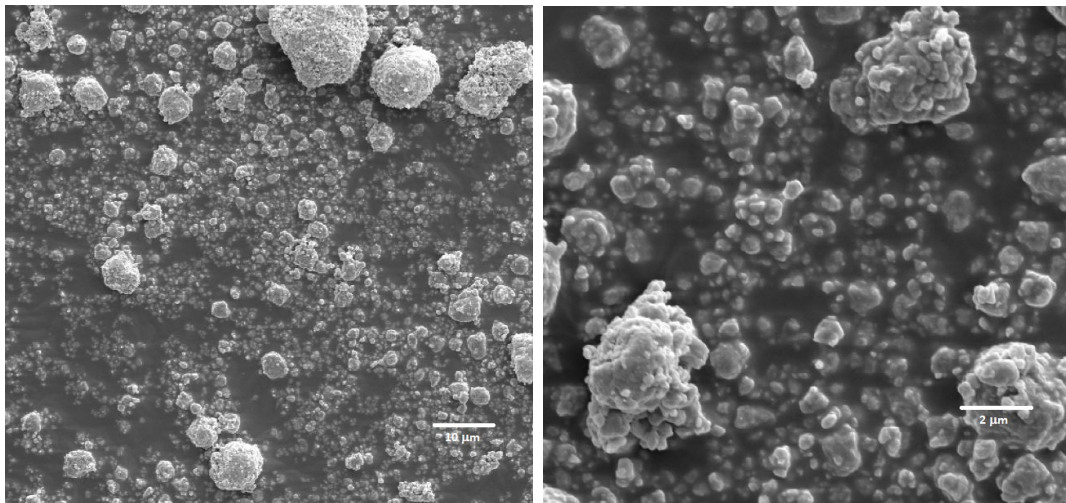


Figura 4.15: Imatges SEM de la mostra Co_{20} al cap de vuitanta hores de mòlta. A l'esquerra una perspectiva general (Barra d'escala: $10\mu m$) i a la dreta una aglomeració de partícules (Barra d'escala: $2\mu m$).

Mitjançant les imatges de l'enfocament general de la mostra s'ha fet un recompte del nombre de grans en funció del seu diàmetre. Els resultats s'han representat ens

els histogrames que hom pot veure a la figura 4.16. Observant aquests histogrames es pot constatar que la moda per a la mida de gra de la mostra de $Fe_{75}Co_{10}Nb_6B_9$ és a l'entorn de $0.5 \mu m$ mentre que per a la de $Fe_{65}Co_{20}Nb_6B_9$ és de $1.5 \mu m$.

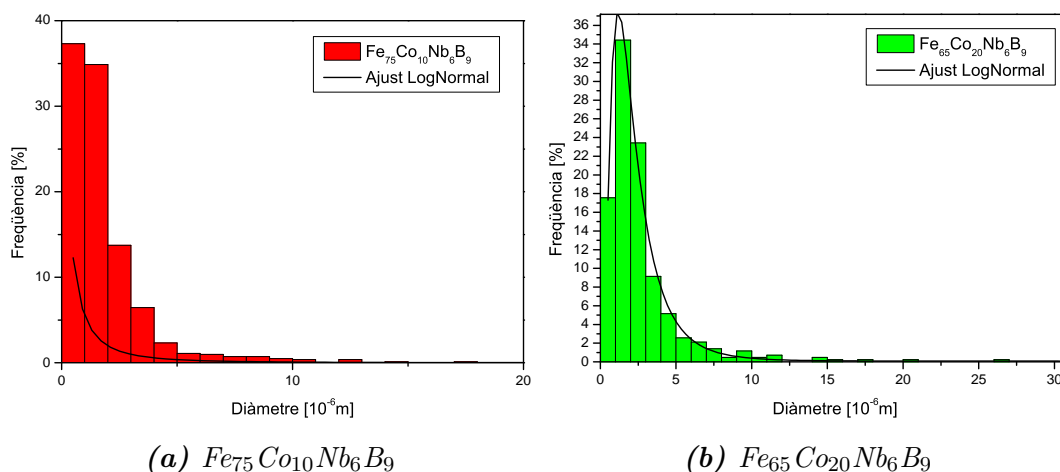


Figura 4.16: Distribució de la mida de gra després de 80 hores de molla de les mostra de $Fe_{75}Co_{10}Nb_6B_9$ i $Fe_{65}Co_{20}Nb_6B_9$.

Duent a terme un ajust *lognormal* dels histogrames igual que en el capítol anterior, es pot obtenir el valor mitjà de les mides dels grans. A la taula 4.10 es mostren els paràmetres d'ajust. S'observa que la mitjana de la mida dels grans per a Co_{10} i Co_{20} és de $2.47393 \mu m$ i $2.42253 \mu m$ respectivament, amb unes desviacions típiques de $1.104672 \mu m$ i $1.896236 \mu m$.

Mostra	y_0	x_c	ω	A	μ	σ
$Fe_{75}Co_{10}Nb_6B_9$	0.18(7)	2.26(1)	0.426(7)	92(1)	2.47393	1.104672
$Fe_{65}Co_{20}Nb_6B_9$	0.1(1)	1.90(4)	0.69(1)	97(2)	2.42253	1.896236

Taula 4.10: Paràmetres d'ajust de la distribució *LogNormal*

4.4 Comportament tèrmic

L'energia d'activació es considera normalment un valor llindar de l'energia per sobre de la qual qualsevol petita fluctuació energètica afavoreix la transformació. Nogensmenys, la cristallització (nucleació i/o creixement cristal·lí) d'aliatges metàl·lics amb diversos elements (com és el cas dels aliatges tipus FINEMENT, NANOPERM o HITPERM) comporten gran varietat de processos microestructurals de composició química local diversa. A més a més, aquesta composició pot variar amb el temps (alguns àtoms com per exemple els de Nb o Zr poden restar a les fronteres de gra) afectant a paràmetres

cinètics com els coeficients de difusió [113]. Evidentment, aquests complexos processos de cristallització comporten que l'energia d'activació no sigui constant (variï amb el grau de transformació). A més, les energies associades a la nucleació i al creixement cristal·lí són diferents. Per això, mètodes com el de Kissinger permeten d'obtenir energies d'activació a la temperatura del pic de la transformació. Hi ha diferents mètodes isoconversionals [114, 115] que s'empren en la determinació de l'energia d'activació en funció de la fracció cristallitzada. Això no obstant, un dels problemes habituals en l'anàlisi tèrmica de la cristallització en aliatges obtinguts per mòlta mecànica és que l'interval de temperatura sol ésser gran i a més es solapa amb la relaxació de tensions microestructurals de les mostres (tensions produïdes durant la mòlta mecànica). Per tant, és difícil determinar una línia de base escaient per a poder utilitzar un mètode isoconversional i és habitual emprar només mètodes lineals com el de Kissinger emprant només la temperatura de pic (i en conseqüència, només una fracció transformada).

La presència d'elements minoritaris a l'aliatge influeix en l'energia d'activació. Per exemple, l'addició de molibdè produeix un augment en l'energia d'activació de cristallització de la fase bcc rica en Fe en aliatges del tipus FINEMET [116]. Per altra banda l'addició de metalls de transició sol disminuir l'energia d'activació [117].

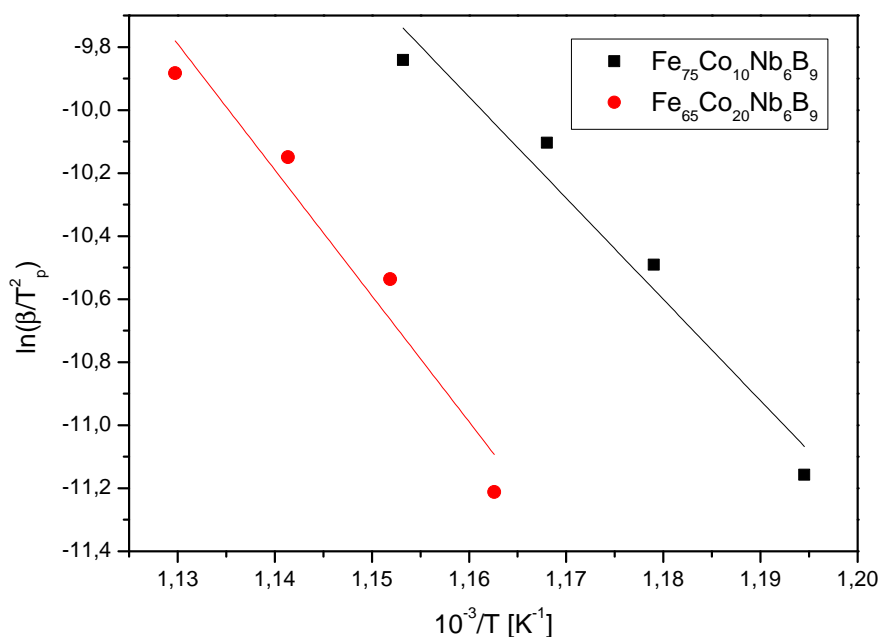


Figura 4.17: Ajust lineal amb el mètode de Kissinger de les mostres $Fe_{75}Co_{10}Nb_6B_9$ i $Fe_{65}Co_{20}Nb_6B_9$ mòltes durant 80h.

Respecte l'anàlisi de les mostres d'aquest capítol (Figura 4.18), es poden observar múltiples processos exotèrmics per sota dels 500°C que s'associen a la relaxació estructural i homogeneïtzació dels aliatges. El procés exotèrmic principal es dona a temperatures per sobre 500°C i en un interval de temperatures similar (temperatura

de pic lleugerament superior 6°C a la mostra Co_{20}). Les temperatures d'inici de procés cristal·lí són a l'entorn dels 500°C i els 550°C per Co_{10} i Co_{20} . L'energia d'activació (del procés principal) calculada en les dues mostres d'aquest capítol presenta un valor de $267(15)$ kJ/mol pel Co_{10} i $332(13)$ kJ/mol pel Co_{20} .

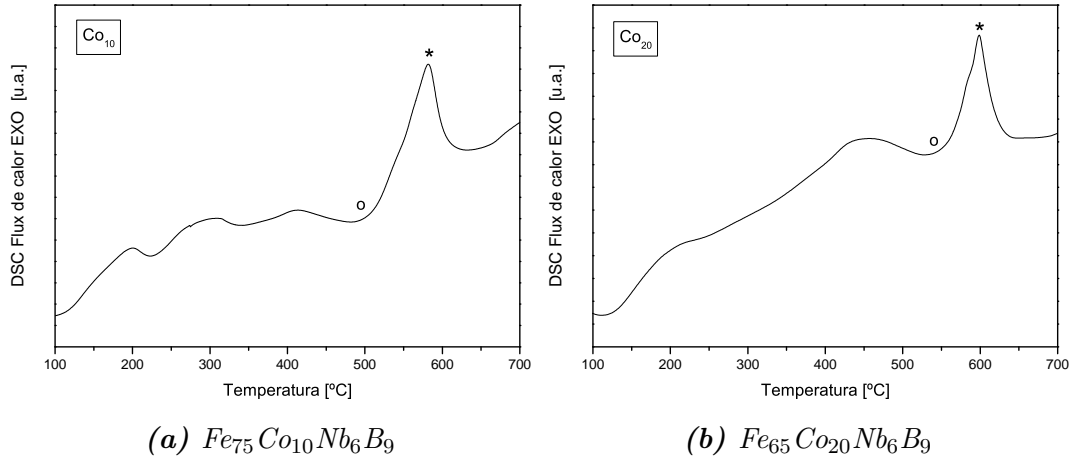


Figura 4.18: DSC de les mostres de $\text{Fe}_{75}\text{Co}_{10}\text{Nb}_6\text{B}_9$ i $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{20}\text{Nb}_6\text{B}_9$ moltes durant 80 hores. \circ i $*$ representen l'inici i el màxim del procés cristal·lí respectivament.

Per tant, en ésser l'energia d'activació superior, l'addició de cobalt afavoreix l'estabilització de la fase nanocristal·lina obtinguda per molta mecànica. Aquest fet queda confirmat atès que en un estudi previ [118] l'aliatge sense cobalt $\text{Fe}_{85}\text{Nb}_6\text{B}_9$ té una energia d'activació inferior als 200 kJ/mol. Per altra banda, una millor estabilitat tèrmica en front de la cristal·lització s'ha detectat en aliatges amb el 20 at. % Co, de tipus (Fe-Co-B) [2]. L'addició de Cu disminueix aquest efecte en afavorir la nucleació.

Per altra banda, en els aliatges rics en ferro l'addició de cobalt és d'interès perquè augmenta la temperatura de Curie i, per tant, la temperatura llindar (i l'interval de temperatures d'aplicació) per mantenir un comportament ferromagnètic.

Respecte les temperatures de cristal·lització, les dels aliatges obtinguts per tècniques de solidificació ràpida són superiors a les obtingudes per aliat mecànic [119].

4.5 Comportament magnètic

Des del punt de vista magnètic, l'addició de Co en aliatges rics en ferro normalment comporta (a més de l'augment en la temperatura de Curie) un augment de la magnetització de saturació [120] de la base bcc rica en Fe. A més, pot produir un augment de la coercitivitat [121]. L'augment en la magnetització de saturació és afavorit per l'augment del moment magnètic en la fase rica en Fe (Vegeu figura 4.19 [122]). Aquest

augment també es sol associar a una millor ordenació a nivell de parell atòmic entre els àtoms de Fe i de Co [123].

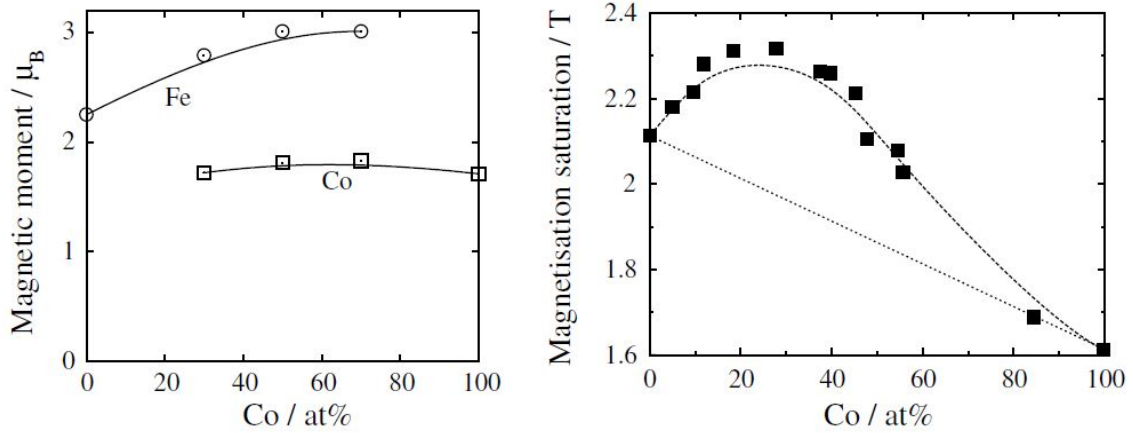


Figura 4.19: Moments magnètics del Fe i el Co en aliatges binaris de diferents composicions (A partir de [124]) (esquerre). Magnetització de saturació d'aliatges $Fe_{1-x}Co_x$ com a funció de la composició (A partir de [125] (dreta)).

Per altra banda, és conegut que l'addició d'un element metal·loide no afavoreix alts valors en la magnetització de saturació (Figura 4.19). Aquest fet és originat perquè una part dels electrons de la capa externa 3d dels elements ferromagnètics s'enllaça amb àtoms de l'element no magnètic, disminuint el nombre (i la densitat) total d'electrons de la capa externa 3d que aporten moment magnètic efectiu a la mostra. L'efecte concret depèn de l'element no metàl·lic. Per exemple, l'addició de fòsfor provoca una major reducció en la magnetització de saturació que l'addició de bor [126]. Per altra banda, a més de factors com la grandària cristal·lina el grau d'ordre a nivell atòmic també influeix en la resposta termomagnètica [127]. En aliatges produïts per mòlta mecànica l'aliatge sol presentar inhomogeneïtats a nivell atòmic afavorides pel procés de mòlta.

Una comparativa dels valors de la magnetització de saturació en aliatges amorfs i nanocristal·lins de base Fe o Fe-Co es mostra a la figura 4.20 [128].

Els resultats de la taula 4.11 mostren que la coercitivitat augmenta amb la substitució parcial de Fe per Co. En canvi, la magnetització es manté pràcticament constant. Aquest fet (en ésser les grandàries cristal·lines similars en ambdues composicions) és probablement originat per un major índex de microdeformacions a la mostra Co_{10} , ja que els defectes cristal·logràfics dificulten el moviment i ordenació dels dominis magnètics fent augmentar la magnetització de saturació.

Emprant les dades dels cicles d'histeresi (Figura 4.21) s'han determinat els valors per a la magnetització romanent M_r els quals, juntament amb M_s s'han emprat per

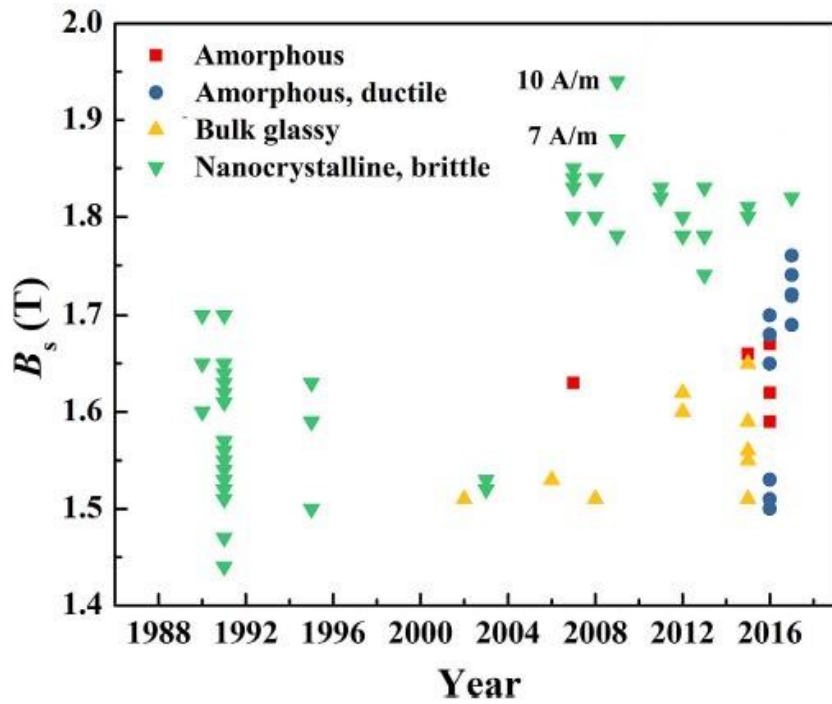


Figura 4.20: Magnetització de saturació d'aliatges amorfs i nanocristal·lins de base Fe o Fe-Co [128].

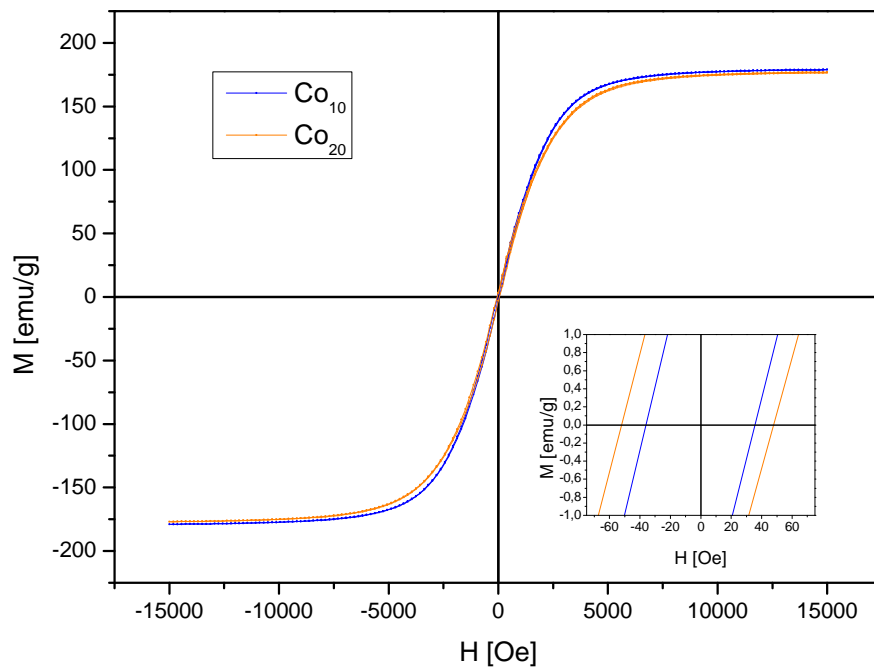


Figura 4.21: Cicle d'histèresi de les mostres de $Fe_{75}Co_{10}Nb_6B_9$ i $Fe_{65}Co_{20}Nb_6B_9$ moltes durant 80 hores.

Mostra	H_c [Oe]	M_s [emu/g]
Fe ₇₅ Co ₁₀ Nb ₆ B ₉	36(1)	178.9(1)
Fe ₆₅ Co ₂₀ Nb ₆ B ₉	50(1)	177.0(1)

Taula 4.11: Coercitivitat (H_c) i magnetització de saturació (M_s) de cada mostra.

Mostra	M_r [emu/g]	M_s [emu/g]	M_r/M_s [-]
Fe ₇₅ Co ₁₀ Nb ₆ B ₉	2.52	178.9	0.014
Fe ₆₅ Co ₂₀ Nb ₆ B ₉	3.38	177.0	0.019

Taula 4.12: Raó de quadratura (M_r/M_s) per a les diferents mostres.

a calcular la raó de quadratura M_r/M_s . Per als aliats mecànics aquest valor sol ésser baix, entre 0.01 i 0.1 [129] tal com és el cas de les presents mostres (Taula 4.12). Un valor proper a la unitat seria adient per a sistemes d'emmagatzematge magnètic. Per altra banda, valors propers a zero són adequats per a nuclis de transformadors o electroimants.

Per acabar l'anàlisi magnètica s'estudia la susceptibilitat magnètica. La susceptibilitat magnètica en mesures en freqüència (susceptibilitat magnètica AC) té dues components (la real i la imaginària). La component real mesura el grau de magnetització d'un material com a resposta al camp magnètic aplicat. La component imaginària està relacionada amb el desfasament entre la resposta del material i el camp magnètic aplicat i amb la pèrdua d'energia magnètica associada. Generalment, si la fase principal no varia, amb molta mecànica els valors d'ambdues components augmenta amb el temps de molta [130]. En el present estudi s'ha optat per caracteritzar les mostres moltes durant 80 hores aplicant un camp magnètic extern amb un valor baix (1 Oe). Les freqüències escollides han estat 333, 666 i 110 Hz. A les dues mostres s'han realitzat les mesures en condicions ZFC (zero field cooling) que correspon a l'escalfament de la mostra aplicant el camp quan la mostra ha estat prèviament refredada sense aplicar camp. En el cas de la mostra Co₂₀ a més, hi ha la mesura en condicions FC (field cooling), corresponent a un refredament posterior aplicant camp.

La component real mostra, a les freqüències estudiades, una tendència a disminuir, sobretot a partir de 200K, sense arribar a un valor proper a zero que indicaria l'inici de la transformació del ferro a paramagnetisme. Les corbes ZFC i FC de la mostra Co₁₀ són diferents (especialment a una freqüència de 333 Hz). En aquest cas la diferència augmenta en disminuir la temperatura de forma gairebé continua. Aquest fet pot estar relacionat que a baixes temperatures hi ha zones on apareix un comportament superparamagnètic o de vidre d'espín. Ambdós comportaments han estat detectats

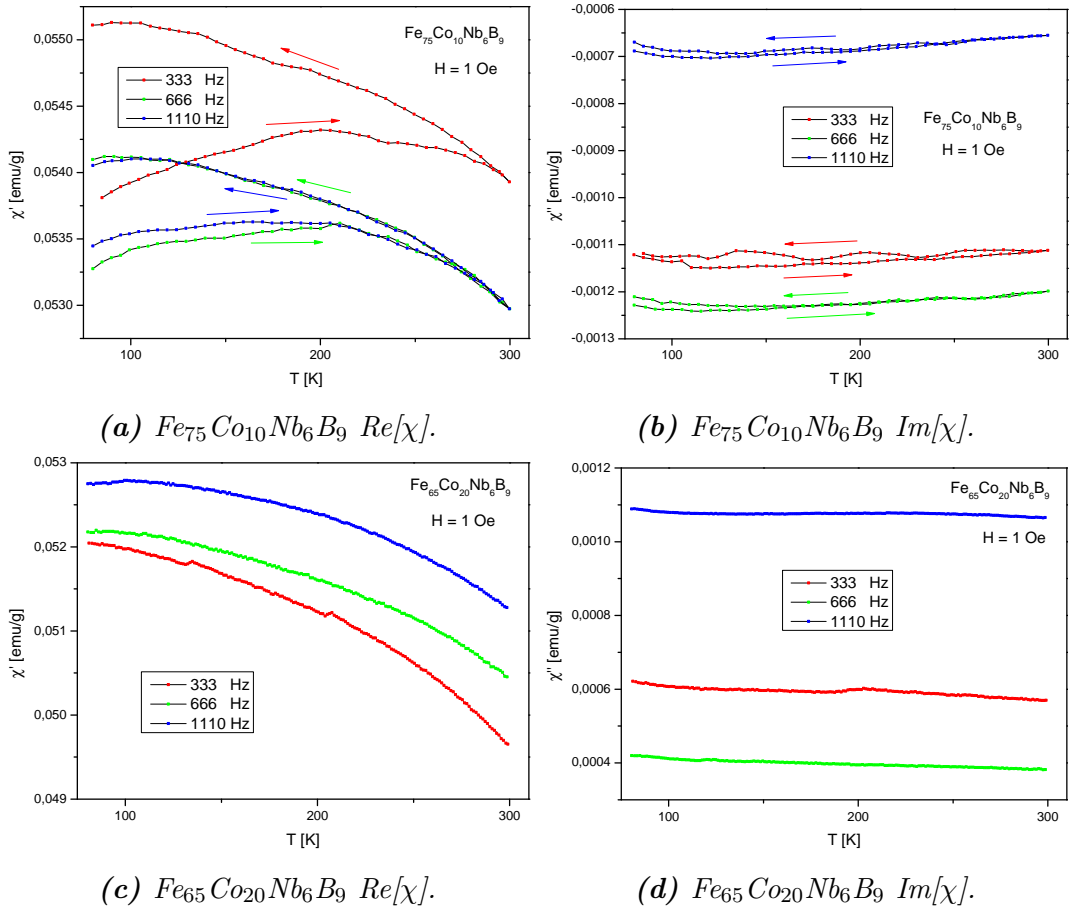


Figura 4.22: Evolució de les components reals i imaginària de la susceptibilitat magnètica de les mostres $Fe_{75}Co_{10}Nb_6B_9$ i $Fe_{65}Co_{20}Nb_6B_9$ per diferents freqüències

en mostres obtingudes per molta mecànica [131, 132]. Per a determinar el comportament real caldria fer mesures complementàries, especialment a temperatures inferiors a 100K, ja que és a valors baixos que es solen trobar tant la temperatura de bloqueig (superparamagnetisme) com la de congelació (vidres d'espín).

Per altra banda, a una freqüència fixada, els valors de la component imaginària (incloent les mesures FC) es mantenen constants fins a 300K. Aquest fet indica que no hi ha transformacions estructurals o magnètiques significatives, incloent els processos de relaxació magnètica típics de mostres nanoestructurades i nanopartícules [133]. En conseqüència, les petites fluctuacions en ambdós senyals que es detecten poden estar associades a inhomogeneïtats en l'ordenació magnètica a nivell atòmic dels àtoms de Fe i de Co.

Respecte la influència de les freqüències concretes, no es detecta una tendència clara. Les baixes freqüències de treball (lluny de les freqüències típiques de la ressonància ferromagnètica, de l'ordre dels GHz) fan que les mesures estiguin en una zona plana de la corba susceptibilitat versus freqüència i subjecte a forces oscil·lacions en els seus valors. Fins a valors d'entorn de 3000 o 5000 Hz la resposta no es sol estabilitzar de forma clara [134].

4.6 Comparació amb aliatges amb Ni

En el present apartat es comparen els resultats obtinguts per les mostres d'aquest capítol amb una mostra pura sense presència de cobalt: $\text{Fe}_{85}\text{Nb}_6\text{B}_9$ i dues mostres en què el cobalt és substituït per níquel: $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_{10}\text{Nb}_6\text{B}_9$ i $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Nb}_6\text{B}_9$. Aquestes tres mostres han estat estudiades en un treball anterior [135].

t[h]	L(nm)	ε [%]	a[Å]
0	293(9)	0.031(2)	2.867(1)
10	17.4(4)	0.43(2)	2.873(2)
20	13.4(5)	0.64(3)	2.872(1)
40	9.4(2)	0.66(2)	2.882(1)
80	7.9(1)	0.65(1)	2.884(1)

Taula 4.13: Resultats de la mostra $\text{Fe}_{85}\text{Nb}_6\text{B}_9$ [135].

Es poden veure a la taula 4.13 els resultats extrets de la bibliografia [135] quant a la grandària cristal·lina, l'índex de microdeformacions i el paràmetre de xarxa per la mostra sense afegit de níquel ni cobalt, o sigui $\text{Fe}_{85}\text{Nb}_6\text{B}_9$. A les taules 4.14 i 4.15 s'hi troben els mateixos paràmetres per les mostres $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_{10}\text{Nb}_6\text{B}_9$ i $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Nb}_6\text{B}_9$.

t[h]	L(nm)	ε [%]	a[Å]
0	219(7)	0.015(5)	2.866(1)
10	12.1(1)	0.47(2)	2.870(1)
20	11.8(5)	0.73(3)	2.878(1)
40	9.1(2)	0.71(3)	2.880(1)
80	9.7(1)	0.71(2)	2.881(1)

Taula 4.14: Resultats de la mostra $Fe_{75}Ni_{10}Nb_6B_9$ [135].

Comparant amb la mostra sense Ni ni Co, el primer que s'observa és que la tendència en l'evolució del paràmetre de xarxa és molt similar per les tres mostres deixant de banda una disminució de la mostra sense Ni ni Co a les 20 hores de mòlta (Figura 4.23). Observant el valor d'aquest paràmetre a 80 hores, la mostra $Fe_{85}Nb_6B_9$ és la que presenta un valor més elevat mentre que a l'altre extrem, amb un paràmetre més petit hom hi troba l'aliatge $Fe_{65}Co_{20}Nb_6B_9$. Els àtoms de cobalt es col·loquen en posicions substitucionals. La mida d'aquests àtoms és similar a la del Fe però més petita. Això provoca que el paràmetre de xarxa sigui més petit com més cobalt hi hagi a l'aliatge tal com es corrobora amb els resultats obtinguts.

t[h]	L(nm)	ε [%]	a[Å]
0	295(9)	0.043(3)	2.866(1)
10	15.5(1)	0.60(5)	2.865(2)
20	9.1(4)	0.678(5)	2.871(1)
40	5.9(1)	0.61(7)	2.877(2)
80	5.9(1)	0.69(5)	2.880(1)

Taula 4.15: Resultats de la mostra $Fe_{65}Ni_{20}Nb_6B_9$ [135].

Quant a la grandària cristal·lina, l'evolució amb la mòlta és molt similar (Figura 4.24), essent sempre la que té més contingut en cobalt la que presenta una grandària menor i la que no té Ni ni Co la que mostra valors més elevats. Tot i les diferències que hi pugui haver durant la mòlta, quan s'assoleixen les 80 hores els valors terminals de L són pràcticament els mateixos cosa que sembla indicar que la presència del Co no té efectes perceptibles en la grandària cristal·lina quan els temps de mòlta són elevats.

Per la seva banda, els índexs de microdeformacions mostren un creixement diferenciat (Figura 4.25). Mentre les mostres $Fe_{85}Nb_6B_9$ i $Fe_{75}Co_{10}Nb_6B_9$ presenten un creixement durant les primeres 20 hores per després estabilitzar-se, la mostra $Fe_{65}Co_{20}Nb_6B_9$ exhibeix creixement durant tota la mòlta. Finalment, a 80 hores, la mostra sense Ni ni Co és la que presenta un valor inferior de l'índex de microdeformacions. Es pot con-

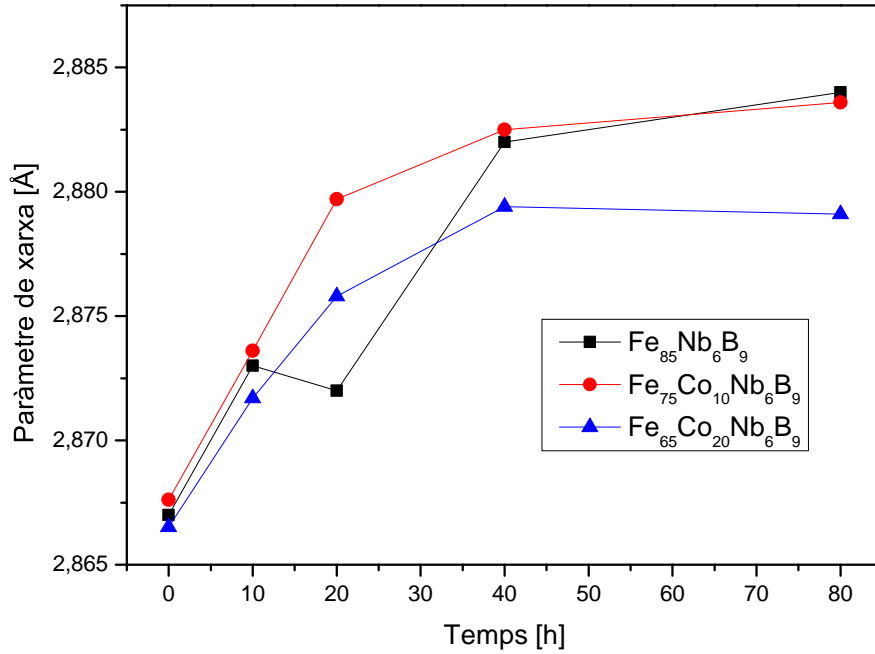


Figura 4.23: Comparativa entre els paràmetres de xarxa de $Fe_{85}Nb_6B_9$, $Fe_{75}Co_{10}Nb_6B_9$ i $Fe_{65}Co_{20}Nb_6B_9$.

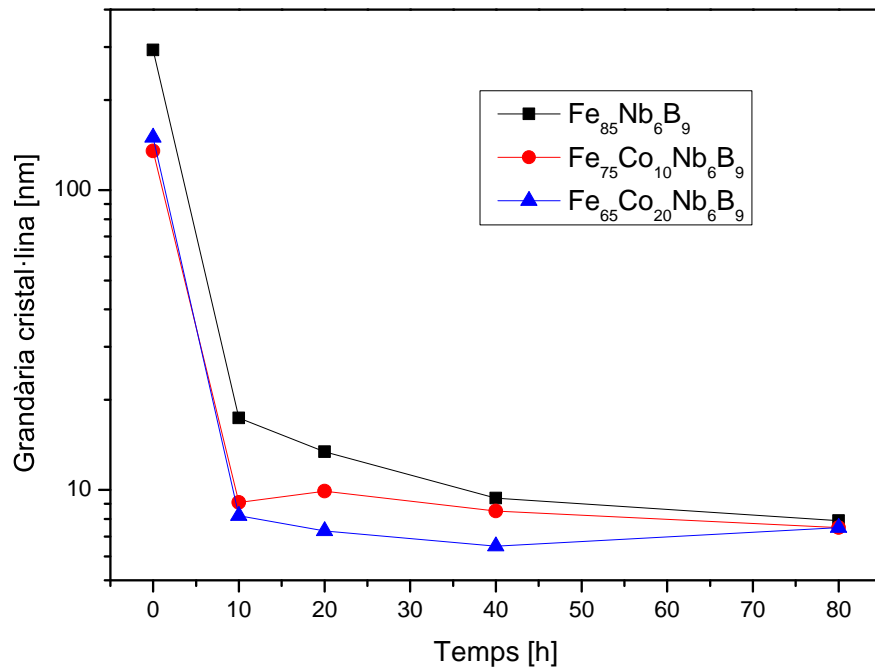


Figura 4.24: Comparativa entre les grandàries cristal·lines de $Fe_{85}Nb_6B_9$, $Fe_{75}Co_{10}Nb_6B_9$ i $Fe_{65}Co_{20}Nb_6B_9$.

cloure, doncs, que l'addició de cobalt produeix un augment de la densitat de defectes cristal·logràfics.

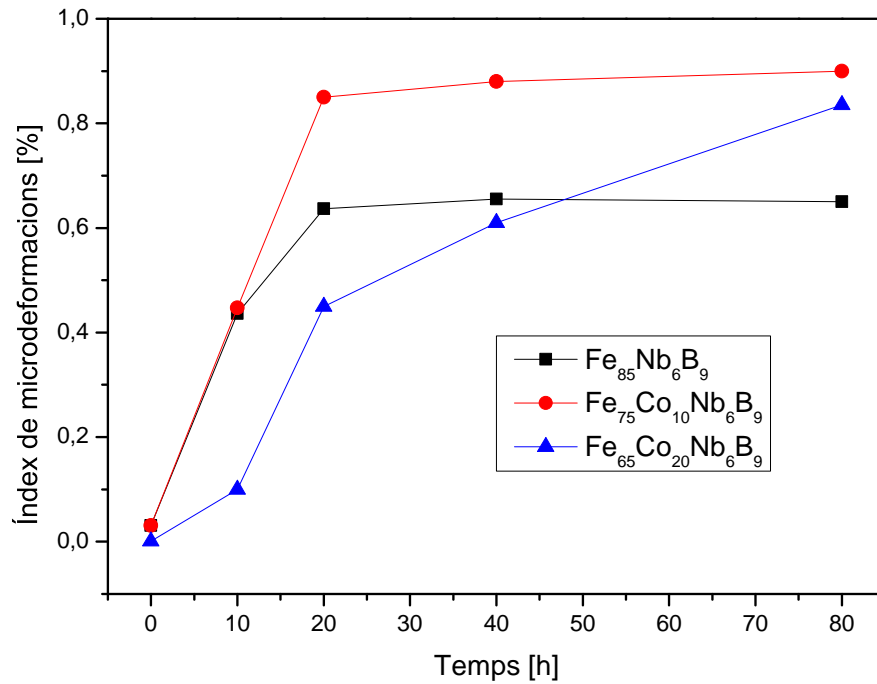


Figura 4.25: Comparativa entre els índex de microdeformacions de $Fe_{85}Nb_6B_9$, $Fe_{75}Co_{10}Nb_6B_9$ i $Fe_{65}Co_{20}Nb_6B_9$.

A més de les comparacions amb la mostra sense addició de Co o de Ni, és interessant també la comparació entre mostres amb el mateix contingut d'aquests dos elements. Començant per les mostres Co_{10} i Ni_{10} s'observa una evolució paral·lela en el paràmetre de xarxa essent sempre superior per la mostra de Co_{10} (Figura 4.26). Els àtoms de Co en posició substitucional en són la causa. Els valors finals són 2.884\AA i 2.881\AA .

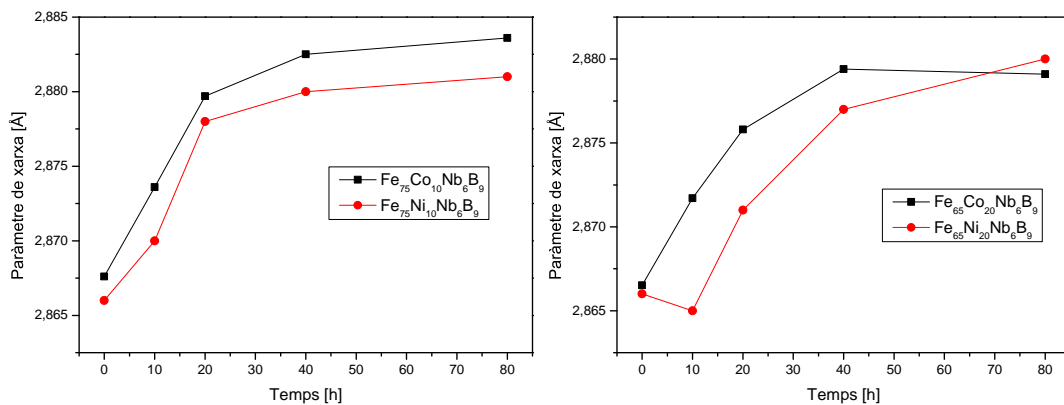


Figura 4.26: Comparativa entre els paràmetres de xarxa de $Fe_{85-x}Co_xNb_6B_9$ i $Fe_{85-x}Ni_xNb_6B_9$, $x=10,20$.

Pel que fa referència a la grandària cristal·lina (Figura 4.27) hi continua havent una evolució paral·lela, presentant valors de grandària menors la mostra Co_{10} arribant

aquesta als 7.5 nm pels 9.7 del Ni₁₀. Finalment, l'índex de microdeformacions és superior pel Co₁₀ prenent un valor, al cap de 80h, de 0.9% pels 0.71% del Ni₁₀.

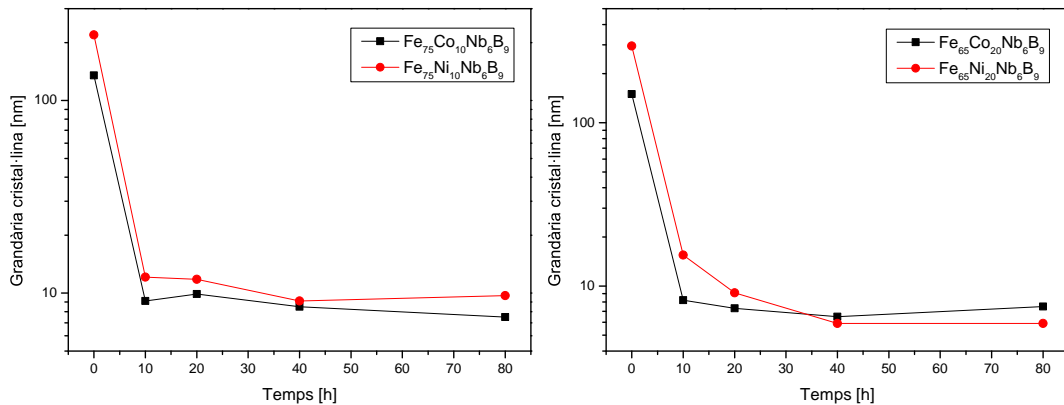


Figura 4.27: Comparativa entre els índex de microdeformacions de $Fe_{85-x}Co_xNb_6B_9$ i $Fe_{85-x}Ni_xNb_6B_9$, $x=10,20$.

Per altra banda, les mostres Co₂₀ i Ni₂₀ presenten com a tret diferencial respecte Co₁₀ i Ni₁₀ que ara no mostren una evolució en paral·lel amb la mòlta. Una explicació d'aquest fet podria ésser que la major presència del Ni o Co i les reflexions corresponents, més intenses que amb Co₁₀ i Ni₁₀, fan més complex l'anàlisi per Rietveld a causa d'una major superposició de pics de reflexió en els difractograms. Això podria donar uns resultats de l'ajust matemàtic no tan acurats respecte la microestructura real. Deixant aquest aspecte de banda s'obté, quan finalitza la mòlta, un valor de 2.88Å pel Ni₂₀ i 2.879Å pel Co₂₀ (valors pràcticament idèntics). Pel que fa referència a la grandària cristal·lina és ara la mostra de Ni qui exhibeix una grandària inferior transcorregudes les 80h. Finalment, l'índex de microdeformacions no mostra una alternança en els resultats (Figura 4.28) i si bé durant la mòlta és el Ni₂₀ qui té un índex percentual superior, passades les 80 hores de mòlta és el Co₂₀ qui finalitza amb un índex superior de 0.835% en front 0.69% del Ni₂₀.

Per acabar, és interessant remarcar que generalment, en els treballs en què s'analitza una mostra que conté Fe i Nb, es troben, en el transcurs de la mòlta, amb l'aparició de compostos com Fe₂B [136], Fe₃B [137] o Fe₂₃B₆ [138]. Aquest fet sol passar quan la proporció ferro-bor de les mostres és similar a la d'un dels tres aliatges esmentats. En estudis realitzats en mostres de composicions no properes a les del present estudi, el comportament és divers, a vegades s'hi formen aquests compostos (ex: Fe₂B en Fe₅₀Al₅₀(Ni₇₀Zr₃₀)₁₀B₁₀ [136]) i a vegades no es formen (ex: Fe₆₀Ni₂₀Cr₁₀B₁₀ [139]). En conseqüència, no hi ha una relació directe entre la proporció Fe-B i la generació o no de compostos.

Amb independència de l'aliatge analitzat, si hi ha la presència de Nb i B i es sotmet la mostra a mòlta, sempre acaba apareixent una fase de Nb(B) amb un paràmetre de

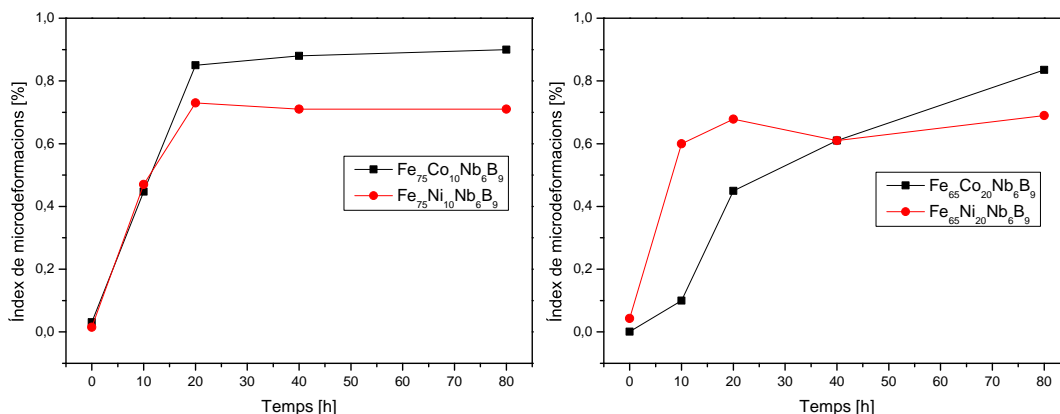


Figura 4.28: Comparativa entre els índex de microdeformacions de $Fe_{85-x}Co_xNb_6B_9$ i $Fe_{85-x}Ni_xNb_6B_9$, $x=10,20$.

xarxa superior al del Nb. Caldria estudiar què passa en el cas que no hi ha molta posterior i només hi ha cristallització induïda tèrmicament. Allà, segurament es formaria algun aliatge i no pas la introducció del B en posicions intersticials.

4.7 Compactació

En el processat posterior d'aquests materials obtinguts en forma de pols, es sol procedir a la seva consolidació i/o sinterització. Aquest processat comporta un canvi en la resposta magnètica dels aliatges. En aquest apartat s'analitzen les mostres amb Co i es compara la coercitivitat amb la d'altres aliatges. A més, en alguns casos s'avalua la influència de la compactació.

S'han fet les mesures de coercitivitat dels aliatges en forma de pols passades les 80h de les mostres $Fe_{75}Co_{10}Nb_6B_9$, $Fe_{65}Co_{20}Nb_6B_9$ així com també $Fe_{85}Nb_6B_9$. En el VSM la mesura és en Oe i en els coercímetres en A/m, cal aplicar que la relació $1 \text{ Oe} = 1000/4\pi \text{ A/m}$. Dues mostres de cada composició de les pólvors han estat preparades en panellets d'argent i se'ls ha posat una laca per tal d'aferrar-les per fer les mesures de coercitivitat. La coercitivitat ha estat mesurada amb un Försters-Koerzimat. La taula 4.16 en mostra els valors de la mitjana i l'error estadístic associat (fent sis mesures a dues mostres de la mateixa composició).

Els valors obtinguts pels aliatges $Fe_{75}Co_{10}Nb_6B_9$ i $Fe_{65}Co_{20}Nb_6B_9$ són similars als determinats per VSM expressats en A/m (2865 A/m i 3979 A/m respectivament). Respecte la influència de la substitució parcial del Fe pel Co, el cobalt provoca un augment de la coercitivitat.

A continuació s'ha procedit a premsar les pastilles. Les pastilles han estat realitzades a partir de mostres de pólvors d'entre 1.05 i 1.25 g compactades a una pressió de 600 MPa durant 30 minuts en buit. Les pastilles són de 10 mm de diàmetre i

Mostra	H_c [A/m]
$Fe_{85}Nb_6B_9$	2747(129)
$Fe_{75}Co_{10}Nb_6B_9$	2954(185)
$Fe_{65}Co_{20}Nb_6B_9$	4011(211)

Taula 4.16: Coercitivitat dels aliatges $Fe_{85}Nb_6B_9$, $Fe_{75}Co_{10}Nb_6B_9$ i $Fe_{65}Co_{20}Nb_6B_9$ molturats durant 80 hores i compactats.

d'aproximadament 3 mm de gruix (Figura 4.29)



Figura 4.29: Pastilla (diàmetre 10 mm).

Les temperatures seleccionades per a realitzar els tractaments de recuit han estat 350°C i 600°C. Evidentment, per a una mostra concreta la determinació de la temperatura d'inici de la cristal·lització detectada per calorimetria és un factor indicatiu de la temperatura de recuit adient. No obstant això, l'aplicació de pressió o els tractaments tèrmics poden desplaçar la temperatura d'inici de la cristal·lització a temperatures més altes, augmentant l'estabilitat tèrmica. Aquest fet s'ha de tenir en compte en compactar pólvores pensant en la fabricació de peces amb la seva forma final [140]. La figura 4.30 mostra l'evolució de la coercitivitat pels tres aliatges en funció de la temperatura.

El tractament tèrmic afavoreix la disminució de la densitat de defectes cristal·logràfics (incloses les dislocacions) induïts durant el procés de mòlta [85]. És conegut que tractaments a baixes temperatures (entorn 300-400°C) provoquen una relaxació de les tensions estructurals, un lleuger augment de la magnetització de saturació i una disminució de la coercitivitat [19]. Una temperatura de recuit elevada que indueixi la cristal·lització total o parcial de la mostra comporta un augment de la grandària cristal·lina i un augment de la coercitivitat amb la conseqüent minva de comportament magnètic tou. Aquest efecte és el que s'ha detectat en fer el recuit a 600°C a les tres mostres.

Quant a la comparativa del comportament magnètic, a la taula 4.17 es poden veure els resultats de la coercitivitat a temperatura ambient, a 600°C (i a 350°C en algunes mostres) per a diferents aliatges obtinguts per mòlta mecànica (material no publicat procedent d'estudis previs del grup de recerca en materials i termodinàmica de la Universitat de Girona).

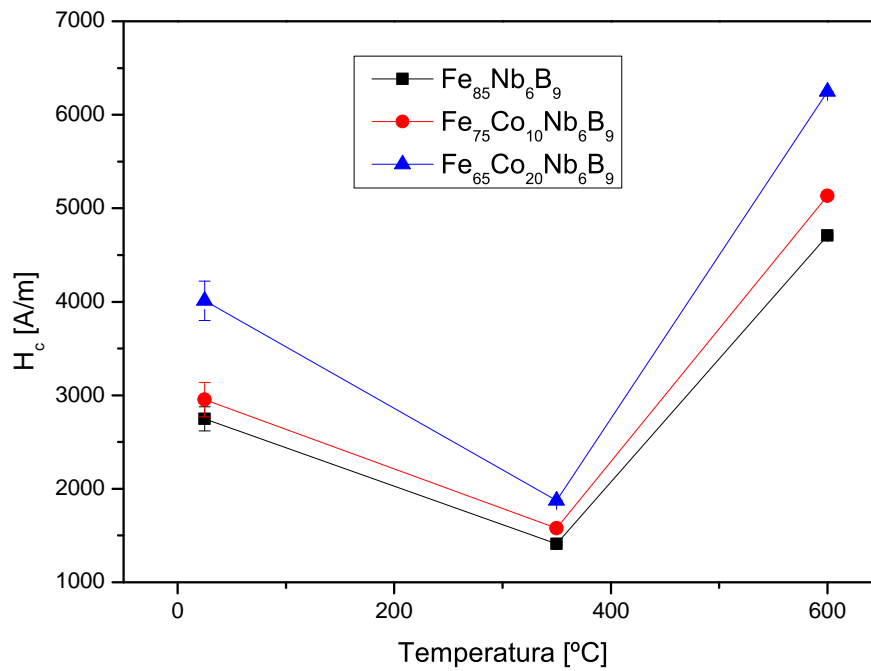


Figura 4.30: Coercitivitat en funció de la temperatura dels aliatges $Fe_{85}Nb_6B_9$, $Fe_{75}Co_{10}Nb_6B_9$ i $Fe_{65}Co_{20}Nb_6B_9$ molturats durant 80 hores i compactats.

Mostra	H_c [A/m] T. Ambient	H_c [A/m] 350°C	H_c [A/m] 600°C
$Fe_{40}Ni_{40}Nb_{10}B_{10}$	1549(73)	-	989(9)
$Fe_{70}Co_{10}P_{10}Si_{10}$	2812(96)	-	4795(15)
$Fe_{60}Ni_{20}P_{10}Si_{10}$	1783(95)	-	1885(12)
$Fe_{80}Nb_{10}B_{10}$	2925(118)	2622(12)	7145(8)
$Fe_{70}Ni_{10}Nb_{10}B_{10}$	1983(128)	2015(15)	3826(15)
$Fe_{60}Ni_{20}Nb_{10}B_{10}$	1059(27)	-	1582(6)

Taula 4.17: Coercitivitat a diferents temperatures d'aliatges de base Fe obtinguts per molta mecànica i compactats.

Es constata a la majoria que el tractament tèrmic a 600°C provoca un augment de la coercitivitat. Nogensmenys, en el cas de l'aliatge $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{10}\text{B}_{10}$ hi ha una disminució d'entorn del 37% en el seu valor; i en l'aliatge de composició $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{20}\text{P}_{10}\text{Si}_{10}$ el valor es manté pràcticament constant. El no augment de la coercitivitat en aquests aliatges es considera associat a la seva estabilitat tèrmica en front el creixement cristal·lí de la fase nanocristal·lina existent. La presència d'un contingut alt amb Ni (20-40 at.%), complementada amb la del Nb afavoreix aquest fet en situar-se a les fronteres de gra [22]. L'aliatge mecànic afavoreix l'estabilitat de la fase bcc típica del Fe enfront de la fcc del Ni a temperatura ambient, tot ampliant el límit de solubilitat del Ni dins de l'estructura cristal·logràfica del Fe [141]. Nogensmenys, en tots els casos els valors de la coercitivitat són superiors als d'aliatges produïts per molta mecànica de precursors en forma d'encenalls de cinta mitjançant solidificació ràpida [96]. Una alternativa és utilitzar la pols dels aliatges per a fer deposició, per exemple amb un procés de *thermal spraying* [142].

Capítol 5

Materials magnètics amb memòria de forma

5.1 Introducció

Aquest capítol marca un canvi respecte els dos anteriors atès que es deixen de banda els materials magnètics en base ferro per passar a veure els materials magnètics amb memòria de forma. En els primers s'empria el mètode de l'aliat mecànic per obtenir les mostres en forma nanocristalina, els aliatges del capítol present s'obtenen en forma d'encenalls mitjançant les tècniques de fusió en forn d'arc elèctric i la posterior solidificació ràpida.

L'objectiu d'aquest capítol és crear des de zero els fitxers d'informació cristal·logràfica (fitxer CIF) per a cinc mostres diferents. Cadascuna d'aquestes mostres correspon a una de les cinc estructures principals que presenten els aliatges Heusler. Tot i que hi ha bases de dades d'informació cristal·logràfica amb gran diversitat de fitxers CIF, no hi ha fitxers disponibles per a tots els materials existents i, per tant, hi ha la necessitat de crear-los. Amb els fitxers creats, es duu a terme un anàlisi amb el mètode de Rietveld [58, 61] per tal de comprovar la seva validesa i si realment representen, de manera teòrica, la mostra que s'està estudiant.

Els cinc aliatges analitzats en aquest capítol corresponen a aliatges Heusler no estequiomètrics amb transformació martensítica i són: $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Sn}_{10}$, $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{40}\text{In}_{10}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{In}_5$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35.5}\text{In}_{14.5}$ i $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{42.5}\text{Sn}_{7.5}$. Aquestes mostres es produeixen mitjançant el mètode de la solidificació ràpida en una atmosfera d'argó emprant un disc de Cu amb una velocitat lineal de $48\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ partint d'aliatges massics obtinguts per fusió en forn d'arc elèctric a partir de precursors d'alta puresa. Com a resultat s'obtenen encenalls amb una amplada mitjana de 1.5 – 2 mm i d'una llargada de 6 – 7 mm i de gruix micromètric (15-25 μm). L'amplada dels grans columnars no és uniforme. La difracció

de raigs X s'ha realitzat a la superfície de l'encenall que no es trobava en contacte amb la roda durant la solidificació ràpida, aquesta superfície s'anomena superfície lliure.

La identificació inicial de la fase corresponent a cada mostra, es duu a terme utilitzant la bibliografia i comparant els seus difractogrames amb un conjunt de patrons de difracció teòrics especialment generats per aquest treball. Aquests patrons han estat generats per composicions arbitràries i emprant la longitud d'ona del coure (longitud d'ona que utilitza el difractòmetre de les dades experimentals).

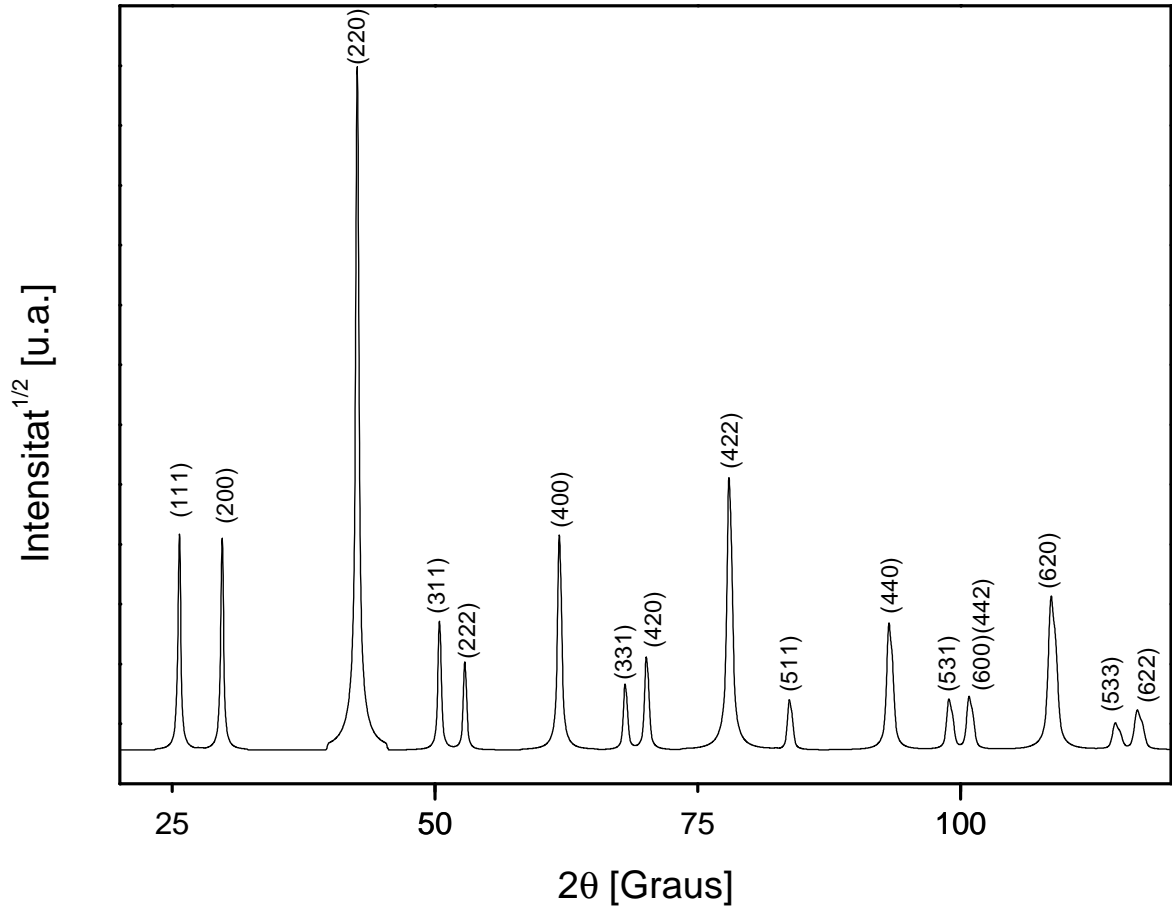


Figura 5.1: Patró de difracció teòric d'una mostra de fase austenita amb una estructura $L2_1$, composició estequiomètrica $Mn_{50}Ni_{25}Sn_{25}$ i un paràmetre de xarxa de 6.0074\AA .

Els difractogrames teòrics s'han obtingut per les estructures de la fase austenita, $L2_1$ i $B2$, per un composició estequiomètrica de $Mn_{50}Ni_{25}Sn_{25}$ (X_2YZ). L'estructura $L2_1$ (Fig. 5.1) exhibeix 16 reflexions en l'interval angular comprès entre els 20° i els 120° . Els índex de Miller d'aquestes reflexions s'han obtingut utilitzant un codi de MATLAB *l21.m* especialment creat per a aquest treball. El paràmetre de cel·la s'ha obtingut amb el mateix codi utilitzant una longitud d'ona ponderada que té en compte la doble longitud d'ona de la radiació del coure amb un factor 2:1. L'estructura $B2$

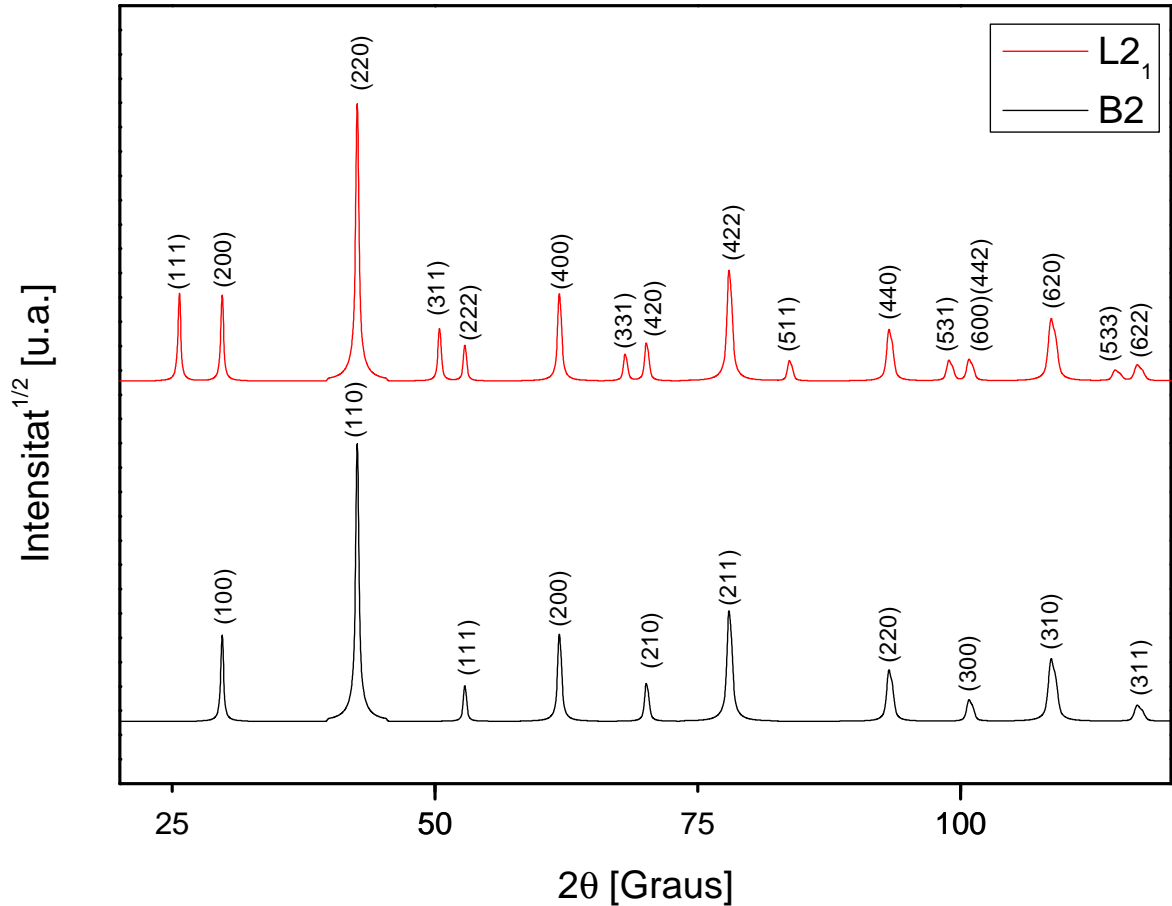


Figura 5.2: Comparació dels patrons de difracció teòrics de dues mostres de fase austenita amb estructures $L2_1$ i $B2$ amb paràmetres de xarxa de 6.0074\AA i 3.0036\AA respectivament i amb composició estequiomètrica $Mn_{50}Ni_{25}Sn_{25}$.

correspon a una pèrdua de periodicitat dels àtoms de posició Y i Z. No es pot representar amb una típica cel·la $L2_1$ i en comptes d'aquesta, s'utilitza una cúbica centrada al cos (bcc). Aquest nou patró perd els pics d'índex senar de la $L2_1$ i els índexs dels pics que romanen es veuran dividits per dos perquè el paràmetre de xarxa és ara la meitat del que era a la $L2_1$. El motiu és que la cel·la $B2$ la conforma $\frac{1}{8}$ part de la cel·la associada a l'estructura $L2_1$ (Vegeu figures 1.12 i 1.13). La indexació i el paràmetre d'aquesta xarxa s'han obtingut amb el codi $b2.m$ de MATLAB, amb les mateixes propietats que el $l21.m$, el qual s'ha escrit especialment per a emprar-lo en aquest treball. Es poden veure gràficament a la figura 5.2 les similituds i les diferències entre els patrons que mostren les dues estructures de la fase austenita d'un aliatge Heusler amb memòria de forma.

Mentre les estructures de la fase austenita mostren un difractograma que segueix un patró molt concret, això no és possible amb la martensita tetragonal $L1_0$. A la fase

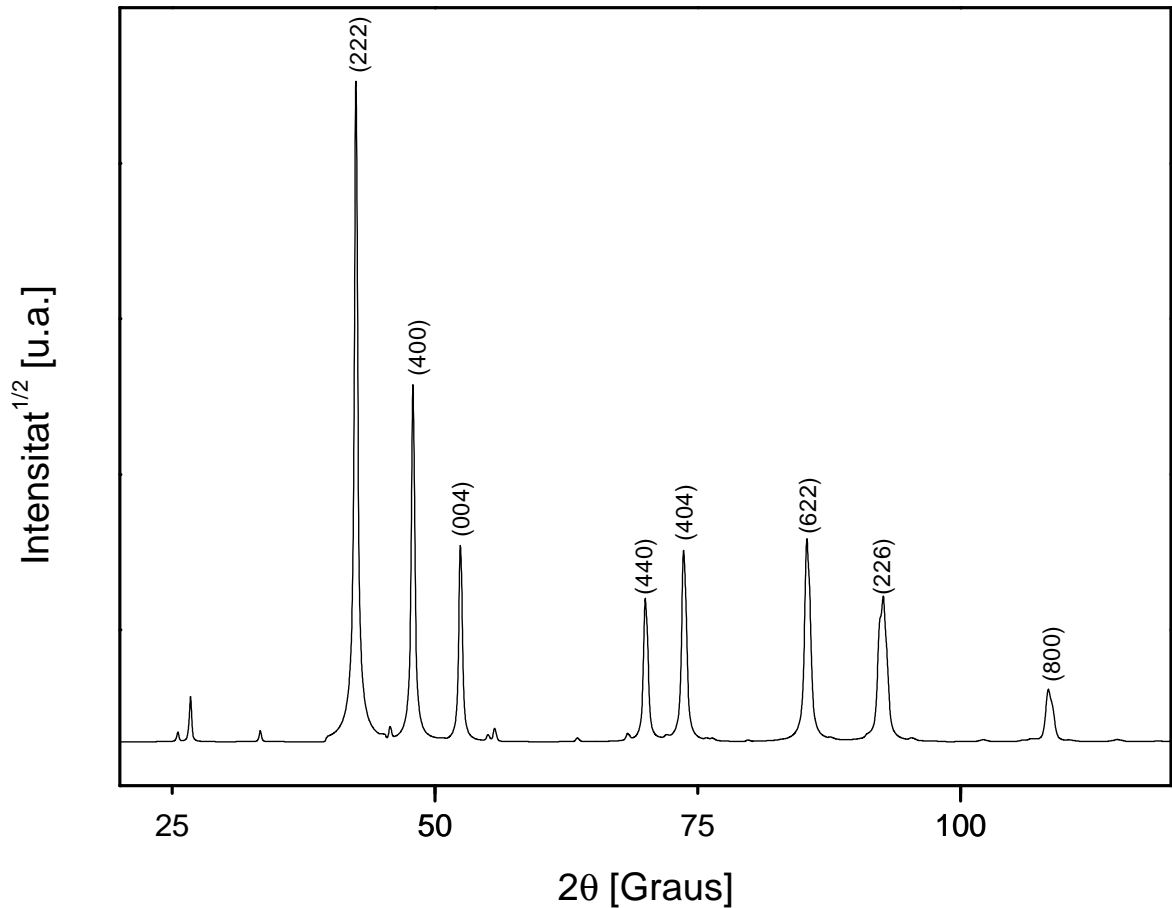


Figura 5.3: Patró de difracció teòric d'una mostra de fase martensita amb estructura $L1_0$, composició no estequiomètrica $Ni_{50}Mn_{45}Sn_5$ i paràmetres de xarxa $a=7.6073\text{Å}$ i $c=6.9877\text{Å}$.

austenita, en ser cúbica, només hi ha un paràmetre de xarxa. Disminuir i augmentar aquest paràmetre provocava que tots els pics del difractograma es desplaçassin cap a la dreta o l'esquerra respectivament, mantenint la distància entre ells fixa mostrant sempre un mateix patró. En el cas de la tetragonal $L1_0$, atès que hi ha dos paràmetres de xarxa per modificar, la distància entre els pics no segueix sempre el mateix patró. Canviar un dels dos paràmetres fa moure alguns pics mentre que d'altres romandran inalterats. Amb això, no és possible de trobar un patró "estàndard" per a aquesta estructura ja que els pics sempre tindran una posició relativa diferent depenent dels paràmetres de cell·la (el mateix problema es trobaria en totes les estructures no cúbiques). En conseqüència, el que es mostra aquí és un patró amb una estructura típica tetragonal $L1_0$ d'un aliatge Heusler que serà útil per a identificar l'estructura. S'ha creat un difractograma teòric amb composició no estequiomètrica $Ni_{50}Mn_{45}In_5$ per a una $L1_0$ (Fig. 5.3). La presència de pics minoritaris en el difractograma és degut al fet que per l'estructura teòrica s'ha assumit que tenia un desplaçament tèrmic, B , igual a zero per a la simplificació. Cal

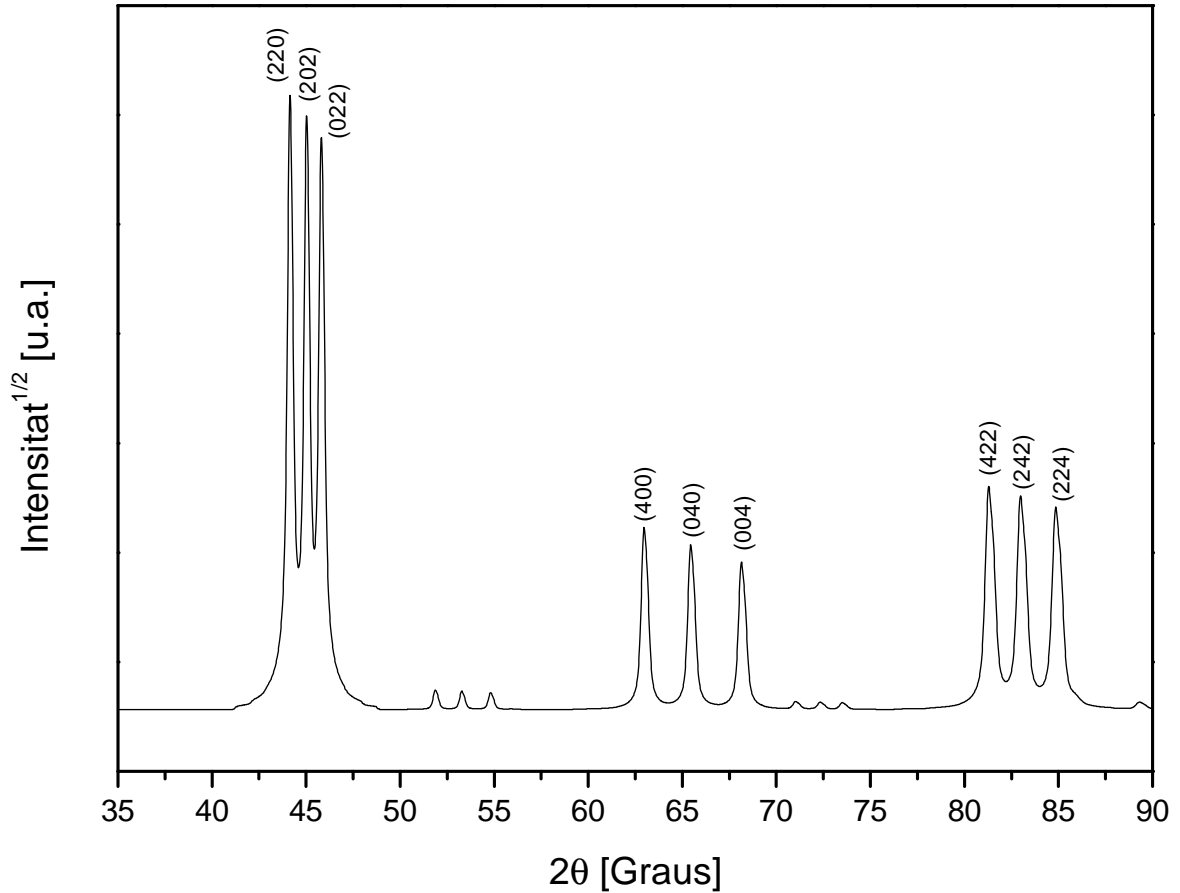


Figura 5.4: Patró de difracció teòric d'una mostra de fase martensita amb una estructura ortoròmbica no modulada, composició estequiomètrica $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ i paràmetres de xarxa $a=5.9\text{\AA}$, $b=5.7\text{\AA}$ i $c=5.5\text{\AA}$.

tenir present que això no és així en les estructures reals.

Quan s'incrementa el factor B , els pics més petits tendeixen a dissimular-se a causa que el seu factor d'estructura, F_k , es veu reduït (Eq. 5.1). Per altra banda, com que les dades experimentals acostumen a tenir un fons molt ample, aquests pics que abans es dissimulaven acaben essent al final de tot invisibles. Com que no tornen a aparèixer en les dades experimentals i no es poden obtenir amb el programari de refinament, s'han omès quan s'ha dut a terme la indexació utilitzant la bibliografia [43, 44]. Els paràmetres de cel·la s'han obtingut amb el codi *l10.m* de MATLAB (similar a *l21.m* i *b2.m*) creat especialment per a ésser utilitzat en aquest treball.

$$|F_k|^2 = m_k \left| \sum_{n=1}^L f_n e^{\left(-B_n \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)} e^{[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)]} \right|^2 \quad (5.1)$$

- F_k =Factor d'estructura.
- m_k =Multiplicitat del pic.

- f_n =Factor de dispersió atòmic per a l'àtom n .
- B_n =Factor tèrmic per a l'àtom n .
- λ =Longitud d'ona de la radiació.
- hkl =Índexs de Miller.
- x_n, y_n i z_n =Posició de l'àtom n .

En el cas de les martensites modulades, no és possible de mostrar-ne un patró de difracció típic atès que a part de les reflexions de l'estructura cristal·lina també hi apareixen les reflexions satèl·lit dels pics principals causats per la modulació de l'estructura cristal·logràfica. Dependent del grau i de la forma d'aquesta modulació, els pics satèl·lit apareixeran en diferents posicions angulars. No és possible de predir a priori on seran presents.

Si l'estructura, ortoròmbica o monoclínic, no estigués modulada, seria possible d'obtenir un patró de difracció teòric mostrant les seves característiques principals. Per exemple, un difractograma típic d'una estructura ortoròmbica no modulada d'un aliatge Heusler amb memòria de forma es pot veure a la figura 5.4 corresponent a l'aliatge tipus Heusler més estudiat, el Ni_2MnGa . La seva indexació s'ha dut a terme mitjançant bibliografia [143]. El patró de difracció mostra tres pics en comptes d'un per a cada una de les tres reflexions principals ((220), (400) i (422)) que presentava l'estructura cúbica $L2_1$. El nombre i la intensitat dels pics minoritaris en el difractograma pot veure's significativament afectat en funció de la composició estequiomètrica [144] o no estequiomètrica [128, 143] de la mostra o, per altra banda, si hi hagués un factor tèrmic B elevat, podrien desaparèixer totalment. En el cas d'ésser modulada a més d'ortoròmbica apareixerien pics addicionals als que es veuen a la figura 5.4. Amb graus baixos de modulació, aquests pics satèl·lit addicionals apareixerien principalment a l'entorn de les posicions angulars $40^\circ \sim 45^\circ$, tot afegint més pics als tres que ja hi ha prèviament produïts per les reflexions de l'estructura cristal·logràfica. Si l'estructura fos monoclínic en comptes d'ortoròmbica, hi apareixeria un quart pic a les proximitats dels tres que es veuen a la figura 5.4 a causa de l'existència d'un angle β diferent de 90° i, si a més d'ésser monoclínic és també modulad, apareixerien novament els pics satèl·lits en posicions aleatòries que dependrien del grau de la modulació.

5.2 $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Sn}_{10}$

La primera mostra que s'estudia correspon a un estructura austenita $L2_1$. La seva identificació es pot dur a terme mitjançant la bibliografia i també comparant el difrac-

tograma experimental de la mostra, que es pot veure a la figura 5.5, amb l'estructura teòrica $L2_1$ generada que es pot veure a la figura 5.1. Ambdós comparteixen els mateixos pics a l'interval $27^\circ \sim 110^\circ$ el qual és l'interval angular del que es va obtenir el difractograma per a aquesta mostra. El fet que els pics amb índexs senars del difractograma teòric mostrin més intensitat de la que mostren els seus corresponents pics al difractograma experimental és a causa que en el teòric s'ha assumit una composició estequiomètrica. Quan el grau d'estequiometria disminueix, la intensitat d'aquests pics senars també disminueix. Independentment d'aquest fet, es comprova que la mostra exhibeix una estructura $L2_1$.

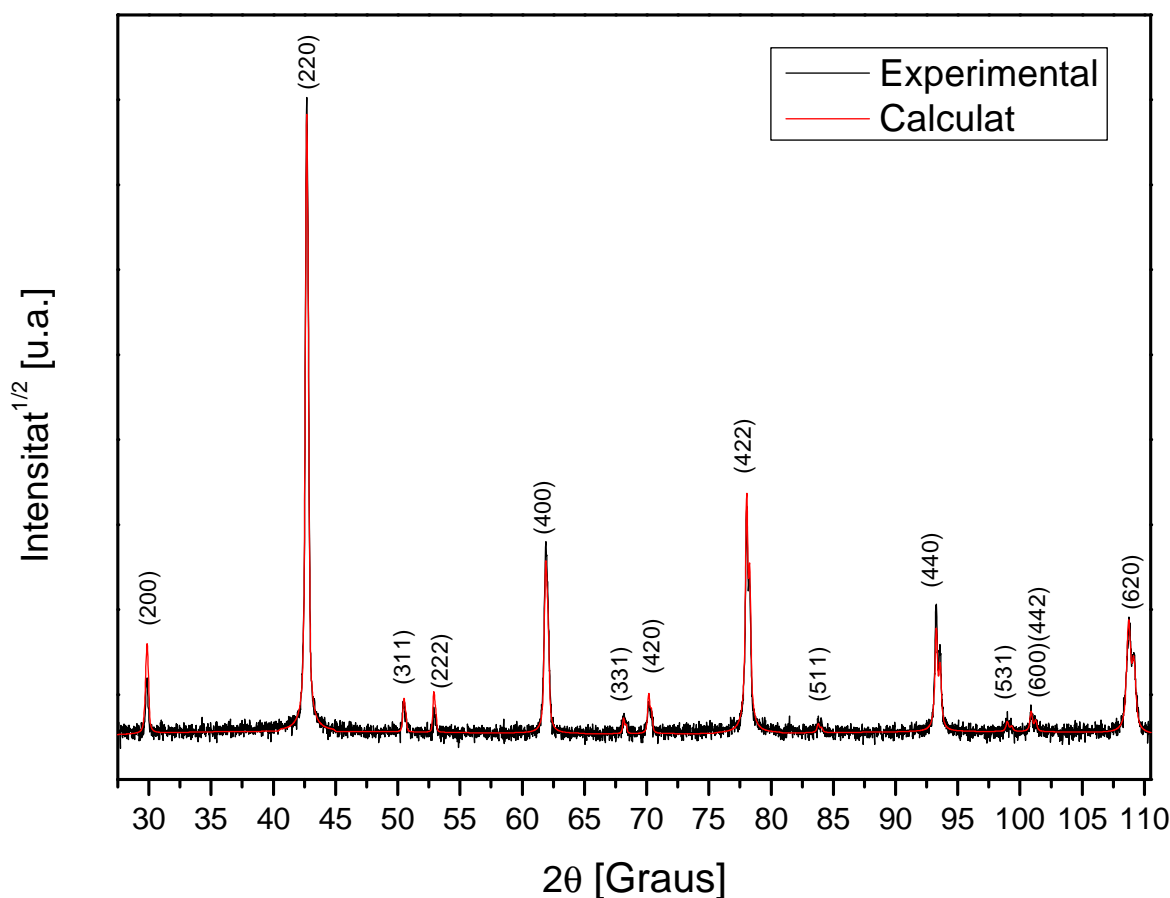


Figura 5.5: Difractogrames experimental i calculat d'una mostra de fase austenita amb estructura $L2_1$ amb composició no estequiomètrica $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$.

Seguint els passos donats a la metodologia, s'ha generat un fitxer CIF per a aquesta mostra i els seu conjunt de paràmetres bàsics es recull a la taula 5.1.

Després del refinament, el qual s'ha dut a terme seguint els passos prèviament indicats, mirant les diferències entre les dades teòriques i experimentals a la figura 5.5, es pot veure que la funció teòrica s'ajusta correctament a l'experimental exceptuant la intensitat d'alguns pics. Aquest desajust en l'alçada d'alguns pics, la qual no és

Simetria	Cúbica			
Grup espacial	$Fm\bar{3}m$			
a	6Å			
	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}	Ocup.
Mn ₁	¼	¼	¼	1
Ni ₁	½	½	½	1
Sn ₁	0	0	0	0.4
Ni ₂	0	0	0	0.6

Taula 5.1: Conjunt bàsic de paràmetres per a la generació del fitxer CIF per a la mostra no estequiomètrica de composició $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$ en la forma d'una cel·la cúbica $L2_1$.

molt pronunciada, és deguda a la textura de la mostra. Tal com s'ha mencionat a la metodologia, les mostres que s'estan estudiant no són en forma massissa sinó en forma d'encenall. Aquesta forma d'encenall mostra una distribució columnar dels cristalls tal com es pot veure a les imatges de la figura 5.6. Aquesta estructura columnar creix perpendicularment a la superfície de la roda i el sentit del flux de calor és oposat el sentit de la solidificació. Aquesta distribució en columnes afavoreix algunes direccions i això causa que els pics tinguin diferent intensitat que la que tindrien si fossin en la forma massissa.

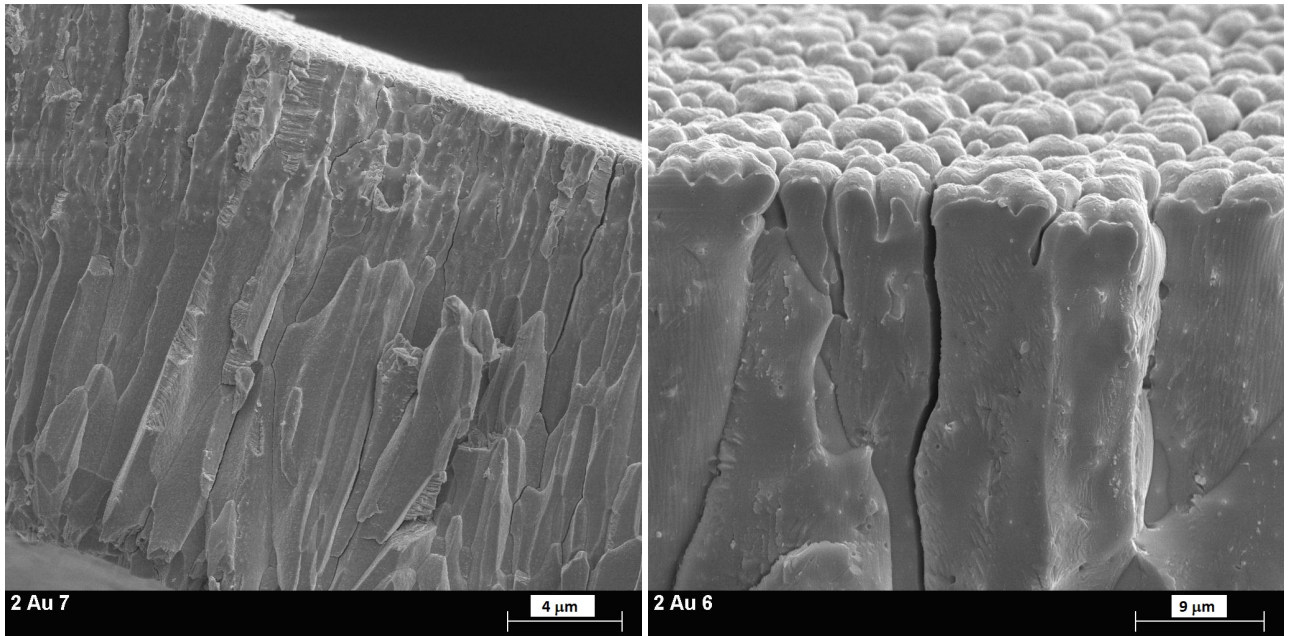


Figura 5.6: Imatges SEM de la mostra $Mn_{50}Ni_{40}Sn_{10}$ en forma d'encenall amb vista lateral i lateral-superficial a esquerra i dreta respectivament.

Els efectes d'aquesta textura es podrien introduir al MAUD i utilitzar-los per al refinament si les dades experiments s'haguessin obtingut des de diferents angles. El difractòmetre que s'ha utilitzat no té aquesta capacitat i, per tant, el tractament de la textura no es pot dur a terme així com tampoc l'estudi del grau d'orientació preferent.

El paràmetre de refinament final que s'obté per a la mostra present és $R_{wp} = 16.6\%$ el qual és acceptable tenint en compte el problema acabat de mencionar amb les orientacions preferents. El paràmetre de xarxa obtingut després del refinament és de $a = 5.98895(5)\text{Å}$ el qual és molt similar al de la hipòtesi inicial que es va introduir en el fitxer CIF i als valors trobats a la literatura [43–45]. El factor tèrmic global, el qual indica l'àrea en què els àtoms es mouen a causa de l'excitació tèrmica, assoleix un valor de $B = 0.34(2)\text{Å}^2$.

5.3 $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{40}\text{In}_{10}$

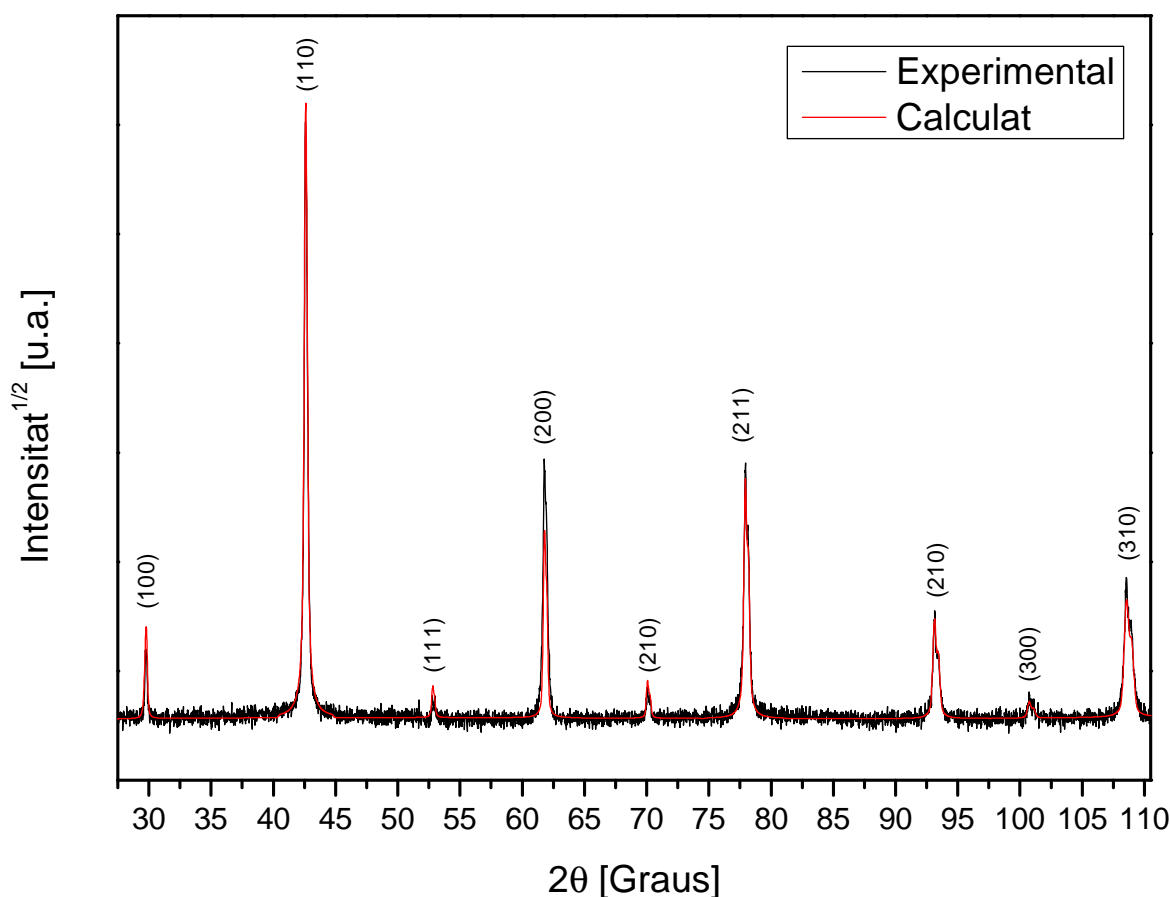


Figura 5.7: Diffractogrames experimental i calculat d'una mostra de fase austenita amb estructura B2 amb composició no estequiomètrica $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{40}\text{In}_{10}$.

La identificació d'aquesta segona mostra s'ha dut a terme de la mateixa manera

que l'anterior, comparant les dades experimentals (Fig. 5.7) amb els patrons teòrics i ha resultat que s'ajusta de manera correcta amb les característiques de l'estructura $B2$ el patró de difracció de la qual es mostra a la figura 5.2 en comparació amb l'estructura $L2_1$. Tal com s'ha dit a la amb anterioritat, la diferència entre els patrons de la $B2$ i la $L2_1$ és la pèrdua dels pics de superestructura en ésser equivalents les posicions Y i Z.

El conjunt de paràmetres necessaris per a la generació del fitxer CIF de l'estructura de la mostra es troba a la taula 5.2 i les dades refinades es poden veure a la figura 5.7.

Simetria		Cúbica		
Grup espacial		$Pm\bar{3}m$		
a		3Å		
	\vec{x}	\vec{y}	\vec{z}	Ocup.
Mn ₁	0	0	0	1
Ni ₁	½	½	½	0.8
In ₁	½	½	½	0.2

Taula 5.2: *Conjunt bàsic de paràmetres per a la generació del fitxer CIF per a la mostra no estequiomètrica de composició $Mn_{50}Ni_{40}In_{10}$ en la forma d'una cel·la cúbica $B2$.*

L'ajust no és tan bo com ho ha estat el de la mostra analitzada anteriorment i això és a causa que la mostra actual presenta una orientació cristal·logràfica preferent amb un grau d'intensitat més elevat que l'anterior. Aquest fet es pot veure de manera clara en la manca d'intensitat del pic indexat com a (200) en les dades ajustades. La posició angular d'aquest pic correspon a la posició del pic de la reflexió indexada com a (400) en l'estructura $L2_1$ pel qual alguns autors reporten aquesta mateixa orientació preferent però molt més marcada [44]. Aquesta orientació preferent, tal com s'ha mencionat, és deguda a la forma columnar de les mostres (Fig. 5.6). El paràmetre final de refinament obtingut en aquesta mostra és $R_{wp} = 17.5\%$, pitjor que el que s'obté amb la mostra anterior i això és degut al fet que en la present mostra el grau de direcció preferent és molt més elevat i, per tant, l'ajust no es pot dur a terme amb precisió. El paràmetre de xarxa obtingut al final de l'ajust és $a = 2.99826(3)\text{Å}$ el qual està en concordança amb els de la literatura [43,44]. A causa de l'alt grau de direcció preferent, el programa dóna valors inferiors a zero per al paràmetre tèrmic B la qual cosa no té sentit físic. S'ha optat, doncs, per fixar aquest valor a zero. Si no hi hagués direcció preferent o aquesta fos poc important, probablement no apareixeria aquest fenomen.

5.4 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{In}_5$

Observant el patró de difracció de la mostra (Fig. 5.8) es veu fàcilment que és molt diferent en comparació amb les anteriors. Això indica que en aquest cas s'està davant d'una estructura martensítica. Comparant el patró amb el conjunt de patrons teòrics es pot afirmar que es tracta d'una martensita $L1_0$ atès que els seus pics comparteixen posicions amb els de la figura 5.3.

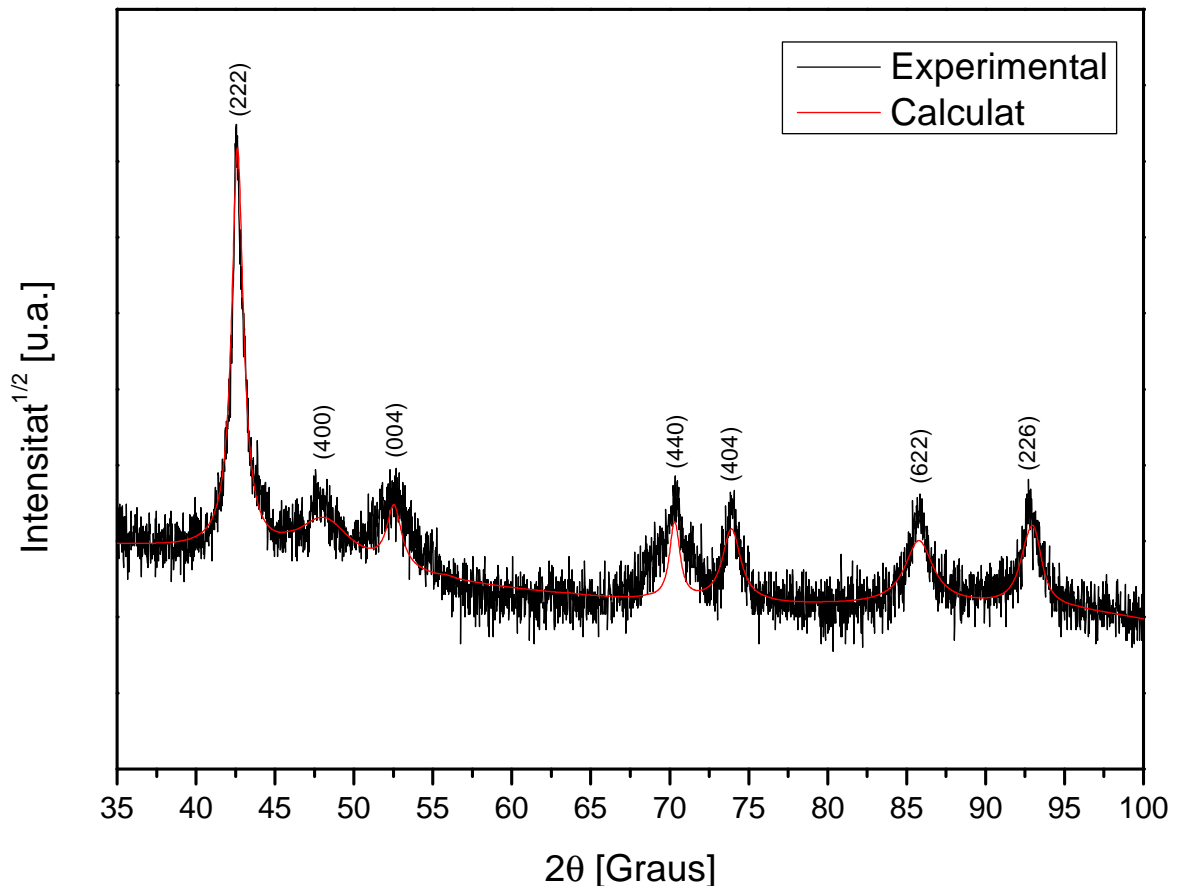


Figura 5.8: Diffractogrames experimental i calculat d'una mostra de fase martensítica amb estructura $L1_0$ amb composició no estequiomètrica $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{In}_5$.

La informació estructural per a la generació del fitxer CIF de la mostra present es troba a la taula 5.3.

Les dades analitzades presentades a la figura 5.8 mostren que la diferència entre les dades experimentals i teòriques és molt dispersa. Aquest fet és causat en part per la línia de fons i a la possible presència d'una segona fase martensítica que mostraria un pic de baixa intensitat entre els pics de les reflexions (222) i (400). Tot i la baixa qualitat de les dades, el valor del paràmetre de refinament obtingut, $R_{wp} = 17.7\%$, no és tan gran com es podria esperar observant els diffractogrames atès que el valor és

Simetria	Tetragonal			
Grup espacial	$I4/mmm$			
a	3.8Å			
c	7Å			
	\vec{x}	\vec{y}	\vec{z}	Ocup.
Ni ₁	½	0	¼	1
Mn ₁	0	0	0	1
In ₁	½	½	0	0.8
Mn ₂	½	½	0	0.2

Taula 5.3: Conjunt bàsic de paràmetres per a la generació del fitxer CIF per a la mostra no estequiomètrica de composició $Ni_{50}Mn_{45}In_5$ en la forma d'una cel·la tetragonal $L1_0$.

molt proper als obtinguts en les mostres anteriors. Els paràmetres de xarxa refinats per a aquesta mostra són $a = 3.7826(8)\text{Å}$ i $c = 6.963(2)\text{Å}$ en concordança ambdós amb la literatura. Cal tenir en compte que algunes autors [43,44] donen un paràmetre de xarxa a el doble de gran ($a = 7.593\text{Å}$) que el que es presenta aquí originat per considerar diferent cel·la unitat. Hi ha present el mateix problema amb el factor tèrmic B que en l'anàlisi anterior i igual que aleshores, s'ha optat per fixar el seu valor a zero.

5.5 $Ni_{50}Mn_{35.5}In_{14.5}$

Comprovant l'estructura cristal·logràfica de la present mostra en estudi, observant el seu patró de difracció (Fig. 5.9), a primera vista es pot dir que correspon a una estructura amb un baix grau de modulació [145] perquè hi ha alguns pics extrems a la zona a l'entorn dels 40° que no apareixen en cap estructura no modulada. Correspon a una estructura modulada ortoròmbica $5M$ ($10M$). La superposició de les dades amb una estructura típica de cinc capes composta de cel·les ortoròmbiques del tipus $L1_0$, la informació per a la generació de la qual és a la taula 5.4, s'ha intentat infructuosament.

La causa de no reeixir amb aquesta mostra és la impossibilitat de generar aquesta modulació i, per tant, els pics satèl·lits amb el programa MAUD. A causa d'això, hi ha més pics experimentals que teòrics i l'encaix no resulta possible. Per tant, la idea d'ajustar tots els pics es deixa de banda i s'intenta d'ajustar només els pics generats per l'estructura cristal·lina i deixa sense ajustar els pics satèl·lits creats per la modulació. Per simplificar la feina, ja que la modulació no era possible, s'opta per treballar amb una cel·la ortoròmbica $L1_0$ amb el paràmetre de xarxa c essent una cinquena part del de l'estructura de cinc capes perquè hi ha menys paràmetres de control i els resultats

Simetria	Ortoròmbica			
Grup espacial	<i>Immm</i>			
a	4.3Å			
b	5.9Å			
c	21Å			
	\vec{x}	\vec{y}	\vec{z}	Ocup.
Ni ₁	½	¼	0	1
Ni ₂	½	¼	½	1
Ni ₃	½	¼	⅔	1
Mn ₁	0	0	0	1
Mn ₂	0	0	½	1
Mn ₃	0	0	⅔	1
In ₁	0	½	0	0.58
In ₂	0	½	½	0.58
In ₃	0	½	⅔	0.58
Mn ₄	0	½	0	0.42
Mn ₅	0	½	½	0.42
Mn ₆	0	½	⅔	0.42

Taula 5.4: Conjunt bàsic de paràmetres per a la generació del fitxer CIF per a la mostra no estequiomètrica de composició $Ni_{50}Mn_{35.5}In_{14.5}$ en la forma d'un conjunt de cinc capes de cel·les del tipus ortoròmbic $L1_0$.

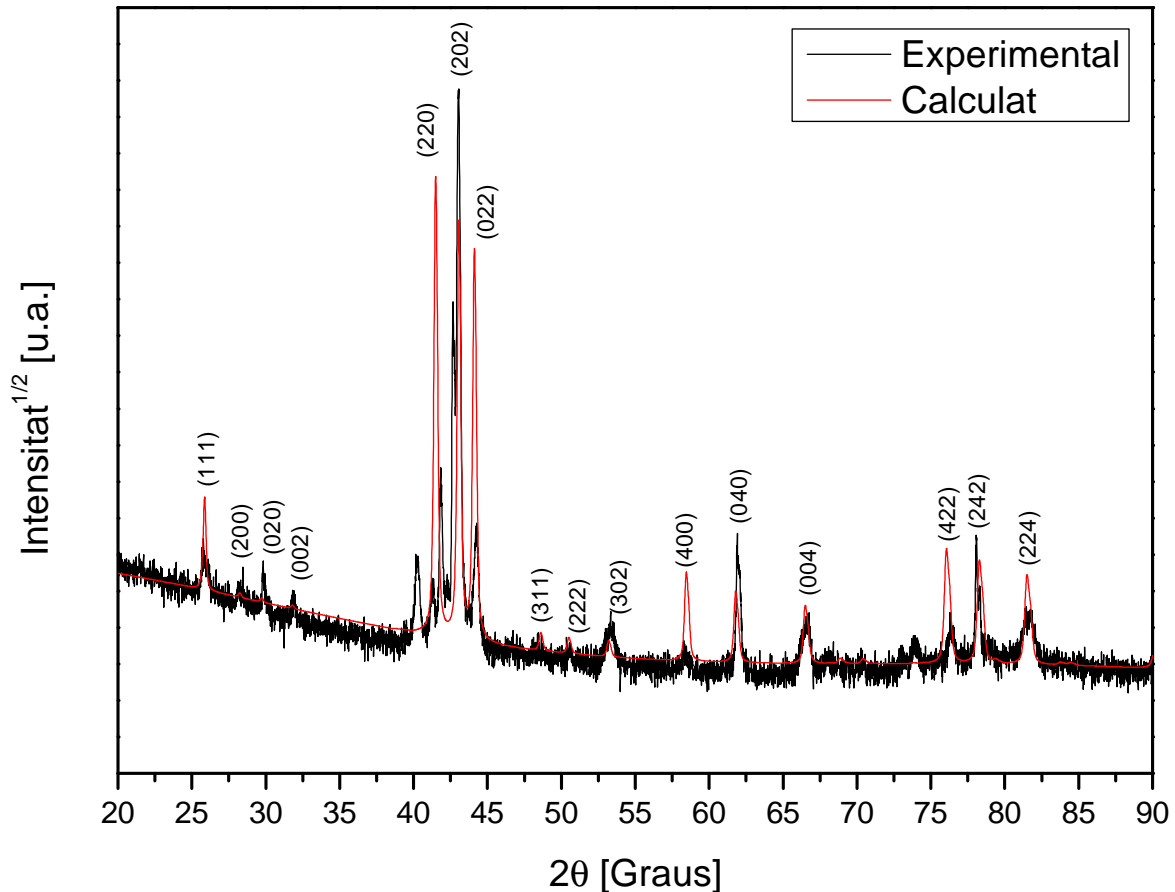


Figura 5.9: En negre, el difractograma experimental d'una mostra d'estructura modulada de fase martensita de cinc capes (5M or 10M) amb una composició no estequiomètrica $Ni_{50}Mn_{35.5}In_{14.5}$. En vermell, la superposició del difractograma teòric d'una estructura ortoròmbica de la mateixa composició no estequiomètrica.

seran exactament els mateixos. Els paràmetres bàsics per aquesta estructura són a la taula 5.5.

Quan les dades experimentals i el patró generat per a aquesta cel·la simplificada es sobreposen s'observa una gran quantitat de pics experimentals la qual cosa confirma l'existència de la modulació. El principal problema a tractar és la manca de coneixement sobre quins pics experimentals corresponen a reflexions de la xarxa cristal·logràfica i quins corresponen a reflexions satèl·lit causades per la modulació, especialment en els pics de la zona que es troba a l'entorn de $40^\circ \sim 45^\circ$.

Una solució alternativa ha estat plantejada en d'altres treballs [31, 143] amb resultats correctes. Aquesta solució consisteix a utilitzar una variació ortoròmbica de l'estructura $L2_1$, els paràmetres bàsics de la qual són a la taula 5.6, en comptes de la típica cel·la de l'estil $L1_0$. Amb aquesta nova estructura és possible d'ajustar les reflexions corresponents a l'estructura cristal·lina quan s'observa que les posicions de

Simetria	Ortoròmbica			
Grup	<i>Immm</i>			
a	4.3Å			
b	5.9Å			
c	4.2Å			
	\vec{x}	\vec{y}	\vec{z}	Ocup.
Ni ₁	½	¼	0	1
Mn ₁	0	0	0	1
In ₁	0	½	0	0.58
Mn ₂	0	½	0	0.42

Taula 5.5: Conjunt bàsic de paràmetres per a la generació del fitxer CIF per a la mostra no estequiomètrica de composició $Ni_{50}Mn_{35.5}In_{14.5}$ en la forma d'una cel·les del tipus ortoròmbic $L1_0$.

cadascun dels tres pics situats entre 55° i 70° es modifiquen amb un paràmetre de xarxa diferent cadascun d'ells. Per tant, s'han utilitzat per fixar la resta de pics i tal com es pot veure a la figura 5.9 els resultats són acceptables. Tots els pics exceptuant els tres de la zona central ($40^\circ \sim 45^\circ$) i el que hi ha a l'entorn dels 75° s'ajusten amb els paràmetres de xarxa $a = 5.6065(7)\text{Å}$, $b = 5.9935(8)\text{Å}$ i $c = 6.3454(9)\text{Å}$ les quals són molt similars als que reporten Wang et al. [128]. Els quatre pics no ajustats es creu que són causats per la modulació de l'estructura cristal·logràfica.

Simetria	Ortoròmbic			
Grup espacial	<i>Fmmm</i>			
a	6.3Å			
b	6.1Å			
c	5.9Å			
	\vec{x}	\vec{y}	\vec{z}	Ocup.
Ni ₁	¼	¼	¼	1
Mn ₁	½	½	½	1
In ₁	0	0	0	0.58
Mn ₂	0	0	0	0.42

Taula 5.6: Conjunt bàsic de paràmetres per a la generació del fitxer CIF per a la mostra no estequiomètrica de composició $Ni_{50}Mn_{35.5}In_{14.5}$ en la forma d'una cel·la ortoròmbica del tipus $L2_1$.

Atès que hi ha aquests quatre pics sense correspondència, no ha estat possible

d'intentar el refinament. En aquests casos, el programa utilitzat intentaria d'ajustar tots els pics experimentals interpretant, per exemple, dos pics molt propers com a un únic pic cosa que, evidentment, no seria correcta i, per tant, el refinament seria totalment erroni.

Les reflexions de l'estructura cristal·logràfica han estat indexades mitjançant les referències bibliogràfiques [128, 144, 146] i es pot veure que els pics que en l'estructura $L2_1$ s'indexen com (200), (220), (400) i (422) es separen en el present difractograma, tal com s'esperava, en tres pics diferents a causa de la nova simetria ortoròmbica la qual permet paràmetres de xarxa diferents $a \neq b \neq c$.

5.6 $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{42.5}\text{Sn}_{7.5}$

La darrera mostra, el difractograma experimental de la qual es pot veure a la figura 5.10, ha estat identificat a través de la bibliografia com a una estructura modulada $14M$ ($7M$) amb una simetria monoclínic en comptes d'ortoròmbica tal com és el cas de la mostra anterior. En aquest cas, igual que s'ha fet amb l'anterior, l'objectiu ha estat encaixar els pics teòrics generats pel fitxer CIF amb els pics experimentals produïts per les reflexions de l'estructura cristal·logràfica i deixar sense correspondència els pics satèl·lit causats per la modulació. Primerament, hi ha hagut la intenció d'intentar ajustar-ho amb una estructura de set capes les propietats de la qual es poden veure a la taula 5.7. Tanmateix, igual que amb l'estructura anterior, a causa del fet que el programari utilitzat no pot treballar amb estructures modulades, els mateixos resultats que s'obtindrien amb aquesta estructura es podrien obtenir també amb una més simple cel·la monoclínic del tipus $L1_0$ amb un paràmetre de xarxa c essent una setena part del de l'estructura de set capes i amb l'avantatge que hi ha un nombre més reduït de paràmetres de control. Les seves propietats són a la taula 5.8.

Quan s'intenta ajustar aquesta cel·la monoclínic $L1_0$, es troba el mateix problema que amb l'ortoròmbica $5M$: hi ha manca de coneixement de quins pics són produïts per l'estructura cristal·logràfica i quins per la modulació. A diferència de la mostra anterior, aquest problema no s'ha pogut resoldre intentant utilitzar una cel·la $L2_1$ amb simetria monoclínic. El fet d'ésser monoclínic i, per tant, tenir quatre paràmetres de xarxa independents amb què treballar, fa impossible d'ajustar les reflexions d'aquesta mostra.

Resumint aquest capítol, en aquest treball s'ha constatat que el MAUD funciona molt bé per a generar els fitxers CIF per a les dues estructures de la fase austenita, la $L2_1$ i la $B2$, i les estructures no modulades de la fase martensita, $L1_0$, tal com es remarca als apartats 5.2, 5.3 i 5.4 respectivament. Per les estructures modulades de

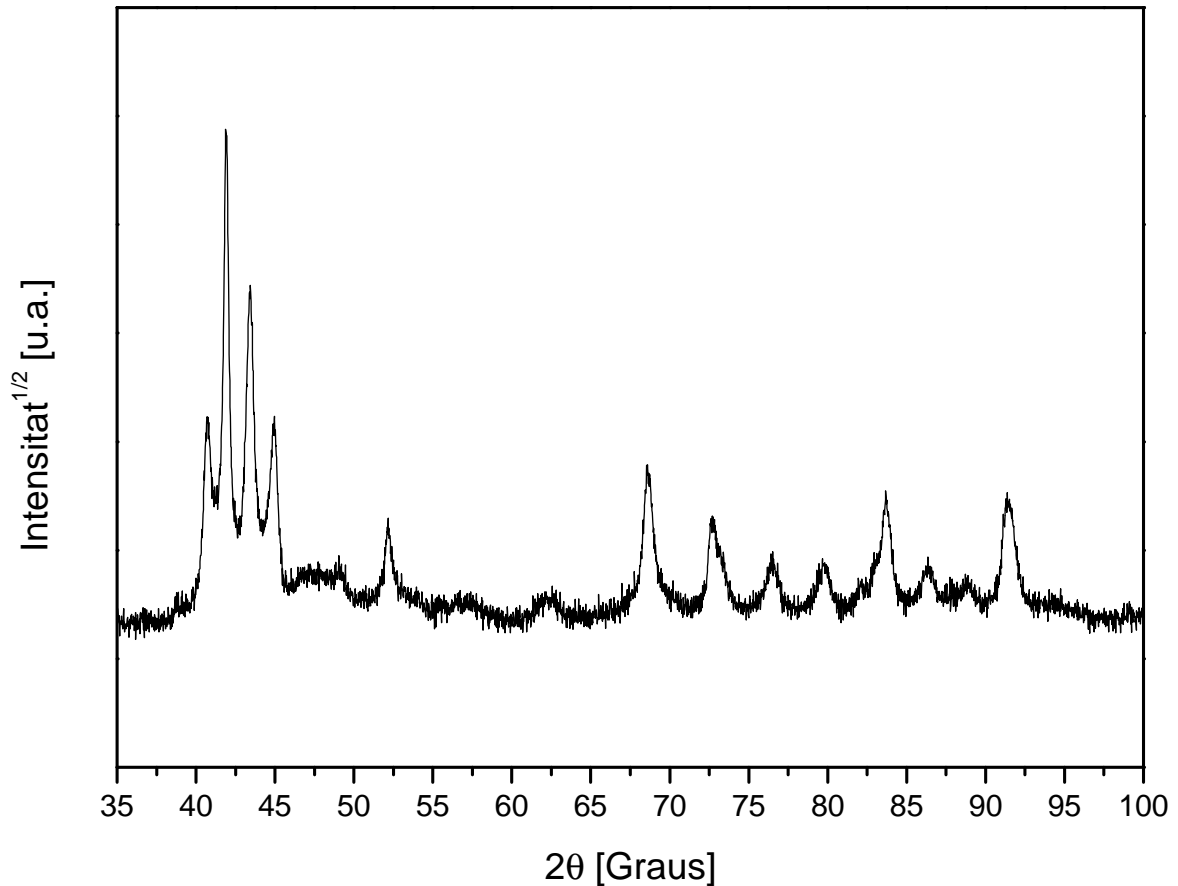


Figura 5.10: *Diffractograma experimental d'una mostra de composició no estequiomètrica $Mn_{50}Ni_{42.5}Sn_{7.5}$ que presenta una fase martensita amb estructura modulada de set capes (7M o 14M).*

la fase martensita, 5M i 7M, dels apartats 5.5 i 5.6, s'ha detectat el problema que el MAUD no permet la generació d'estructures que no siguin simètriques. Atès que el programa MAUD treballa amb simetries, quan l'usuari col·loca un àtom de la cel·la unitat, els altres àtoms del mateix tipus són col·locats automàticament pel programa utilitzant la simetria escollida. Això vol dir que la seva posició no es pot controlar, només es pot controlar la posició de l'àtom que genera aquestes posicions simètriques. Aquest control reduït sobre totes les posicions atòmiques fa molt difícil la generació d'una modulació perquè només algunes posicions atòmiques poden ésser desplaçades mentre que els altres àtoms (la majoria) canvien la seva posició en concordança amb el primer i no de manera independent tal com es desitjaria. A causa d'aquest impediment, no ha estat possible de generar les estructures de capes $(5\bar{2})_2$ i $(3\bar{2})_2$ que presenten les estructures 7M i 5M i tampoc la modulació 'perfecta' que, tal com s'ha mencionat a la introducció, és com alguns autors tracten aquesta seqüència de capes. Aquest problema es podria resoldre si totes les posicions atòmiques es col·loquessin de manera individual i no a través de simetries. Tot i que no ha estat possible generar les estructures

modulades, el MAUD ha demostrat ésser molt útil per discernir entre les reflexions dels pics satèl·lits per l'estructura modulada ortoròmbica $5M$ de l'apartat 5.5 però no per l'estructura monoclínic $7M$ de l'apartat 5.6.

Respecte el refinament, tot i que només s'ha pogut dur a terme amb aquelles mostres que tenen un fitxer CIF teòric que ajusti tots els pics experimentals, el MAUD ha demostrat ésser molt útil. Tal com s'ha mostrat, s'han obtingut bons resultats quan s'han refinat les dues estructures de la fase austenita. Aquests resultats haurien estat millors si s'haguessin recollit dades experimentals per poder determinar el grau de direcció preferent com és el cas de la direcció cristal·logràfica (200) de l'estructura $B2$ (Fig. 5.7). Excloent els efectes de la direcció preferent, els quals no es poden introduir al fitxer CIF, el refinament ha demostrat que els fitxers CIF per les estructures $B2$ i $L2_1$ s'han generat correctament. En la fase martensita, només l'estructura $L1_0$ de l'apartat 5.4 s'ha pogut refinar perquè és l'única en què hi ha un encaix de tots els pics. Els resultats obtinguts en aquest cas han estat acceptables corroborant la validesa del fitxer CIF que s'ha generat per a l'estructura $L1_0$. Cal mencionar, tanmateix, que la raó soroll/senyal en les dades no ha permès un refinament tant acurat com en les mostres precedents.

El refinament de les estructures modulades dels apartats 5.5 i 5.6 no s'ha pogut dur a terme perquè, tal com s'ha mencionat, els patrons creats mitjançant les fitxers CIF no generen els pics satèl·lit de la modulació. Si haguessin pogut ésser generats tot introduint totes les posicions atòmiques de manera individual i la modulació fos commensurada, refinant les posicions espacials de tots els àtoms de les 10 o 14 capes individualment, s'haurien pogut ajustar tots els pics i el refinament hauria pogut tirar endavant. Tanmateix, això tampoc hauria estat una tasca senzilla de dur a terme. Per altra banda, si la modulació fos incommensurada aquest mètode tampoc hauria estat útil. Això és un inconvenient atès que la major part de les modulacions que presenten els materials magnètics amb memòria de forma són d'aquesta tipologia [33]. Existeix un mètode alternatiu per tractar aquest tipus de modulacions que es pot aplicar tant a modulacions commensurables com incommensurables. Aquest mètode és l'aproximació del súper-espai [147, 148]. En aquesta aproximació, s'afegeix una quarta dimensió a l'estructura que permet tenir en compte la modulació. En l'aproximació del súper-espai, els índexs de Miller contenen quatre components ($hklm$). Aquí, la component m correspon als pics satèl·lit. Per exemple, el pic satèl·lit relacionat amb la reflexió (210) s'anomenaria (210 m) on m és el nombre assignat per a cada un dels seus pics satèl·lit. Donada la problemàtica associada a les limitacions del MAUD per a aquestes estructures, una opció alternativa és el programa JANA el qual treballa basant-se en aquesta teoria. En conclusió, el programa MAUD ha mostrat un gran potencial per a l'anàlisi d'estructures sense modulació. En el cas d'haver-n'hi, el MAUD no és l'idoni.

Una de les principals aportacions de la tesi ha estat, doncs, la generació de fitxers CIF per a l'estudi cristal·logràfic de les estructures austenítiques i de les martensítiques no modulades.

Simetria	Monoclínica			
Grup espacial	$C2/m : b_3$			
a	4.3Å			
b	5.8Å			
c	31Å			
β	94°			

	\vec{x}	\vec{y}	\vec{z}	Ocup.
Mn ₁	1/2	1/4	0	1
Mn ₂	1/2	1/4	1/7	1
Mn ₃	1/2	1/4	2/7	1
Mn ₄	1/2	1/4	3/7	1
Ni ₁	0	0	0	1
Ni ₂	0	0	1/7	1
Ni ₃	0	0	2/7	1
Ni ₄	0	0	3/7	1
Sn ₁	0	1/2	0	0.3
Sn ₂	0	1/2	1/7	0.3
Sn ₃	0	1/2	2/7	0.3
Sn ₃	0	1/2	3/7	0.3
Ni ₅	0	1/2	0	0.7
Ni ₆	0	1/2	1/7	0.7
Ni ₇	0	1/2	2/7	0.7
Ni ₈	0	1/2	3/7	0.7

Taula 5.7: Conjunt bàsic de paràmetres per a la generació del fitxer CIF per a la mostra no estequiomètrica de composició $Mn_{50}Ni_{42.5}Sn_{7.5}$ en la forma d'una cel·la monoclínica de set capes del tipus $L1_0$.

Simetria	Monoclínica			
Grup espacial	$C2/m : b_3$			
a	4.3Å			
b	5.8Å			
c	4.4Å			
β	94°			
	\vec{x}	\vec{y}	\vec{z}	Ocup.
Mn ₁	½	¼	0	1
Ni ₁	0	0	0	1
Sn ₁	0	½	0	0.3
Ni ₂	0	½	0	0.7

Taula 5.8: Conjunt bàsic de paràmetres per a la generació del fitxer CIF per a la mostra no estequiomètrica de composició $Mn_{50}Ni_{42.5}Sn_{7.5}$ en la forma d'una cel·la monoclínica del tipus $L1_0$.

Capítol 6

Conclusions

S'han dividit les conclusions d'aquesta tesi en tres blocs. El primer consisteix en les conclusions vinculades a l'efecte de l'equip de mòlta emprat en la microestructura de les mostres $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ i $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$. El segon bloc està relacionat amb l'efecte de l'addició de Co sobre la microestructura fonamentalment i, també, sobre altres propietats de les mostres $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{20}\text{Nb}_6\text{B}_9$ i $\text{Fe}_{75}\text{Co}_{10}\text{Nb}_6\text{B}_9$. En el darrer bloc s'extreuen conclusions relacionades amb la caracterització estructural d'aliatges magnètics tipus Heusler: sistemes Mn-Ni-X (X=In, Sn) i Ni-Mn-X (X=In, Sn).

Respecte els aliatges nanocristal·lins de base ferro ($\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ i $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$) analitzats al capítol 3 es conclou que:

- Transcorregudes 80 hores de mòlta s'ha constatat la formació d'una solució sòlida nanocristal·lina de base Fe (per a les dues composicions i amb independència del micromolí emprat). També s'observa la presència d'una segona fase minoritària: Nb(B) a la mostra amb Nb (mòlta amb el micromolí P7) i una fase desordenada a la mostra amb NiZr (mòlta amb el micromolí SPEX).
- Les grandàries cristal·lines nanomètriques són similars per a ambdues mostres. La menor grandària cristal·lina per a l'aliatge $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ és de 6.7(4)nm (emprant el micromolí P7) i per a l'aliatge $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ és de 6.8(2)nm (equip de mòlta SPEX). L'efecte de l'equip de mòlta sobre aquest paràmetre és, doncs, divergent.
- Respecte la densitat de dislocacions, l'efecte del micromolí és imperceptible per a la mostra $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ d'acord amb els valors obtinguts ($7.2(8)\cdot 10^{15}\text{m}^{-2}$ i $7.1(7)\cdot 10^{15}\text{m}^{-2}$ per P7 i SPEX respectivament). No obstant això, l'efecte del micromolí és més evident en la mostra $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ en què s'assoleix un valor major de densitat de dislocacions emprant el P7 ($9.7(7)\cdot 10^{15}\text{m}^{-2}$ amb P7 i $6.2(5)\cdot 10^{15}\text{m}^{-2}$ amb SPEX).

- Les mostres mòltes amb el micromolí SPEX presenten una energia d'activació (creixement cristal·lí de la fase bcc rica en Fe) més elevada que les mostres mòltes amb P7. Per a l'aliatge $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ produït amb el micromolí SPEX, l'energia d'activació és de 263(2) kJ/mol i amb l'equip de mòlta P7 és de 87(11) kJ/mol. Per l'aliatge $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$, les energies d'activació obtingudes són 225(44) kJ/mol i 144(13) kJ/mol amb SPEX o P7 respectivament. Per la seva banda, el comportament és magnèticament tou en tots els casos, sense una dependència clara de la composició o de l'equip de mòlta.
- L'estudi energètic del procés de mòlta indica que el procés de mòlta és més energètic en el micromolí SPEX que en el planetari P7, amb una major potència transferida per unitat de massa a la pols. Això s'evidencia mitjançant l'anàlisi estructural: el micromolí SPEX s'aconsegueix una integració de la fase Nb(B) a la fase bcc rica en Fe abans de les 80h en la mostra $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ i una incipient fase amorfa amb la mostra $\text{Fe}_{80}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$, fet que no té lloc en el planetari P7.

Pel que fa referència a la influència de la substitució parcial del Fe pel Co sobre determinades propietats en els aliatges $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{20}\text{Nb}_6\text{B}_9$ i $\text{Fe}_{75}\text{Co}_{10}\text{Nb}_6\text{B}_9$ es pot concloure que:

- Independentment del contingut de Co, transcorregudes les 80h de mòlta s'obtenen, amb el micromolí P7, difractogrames amb la presència exclusiva de les reflexions de la solució sòlida bcc rica en Fe. L'addició de cobalt tendeix a inhibir la formació de la fase Nb(B). Aquesta fase és present a les mostres fins a les 40h de mòlta mentre que com més elevat és el contingut de Co la fase Nb roman present en el difractograma durant més temps (fins les 10h pel Co_{10} i 40h pel Co_{20}).
- La mida de les partícules no presenta una dependència amb el contingut de Co atès que s'arriba a valors molt similars ($2.47\mu\text{m}$ i $2.42\mu\text{m}$ per Co_{10} i Co_{20} respectivament). Referent a la densitat de dislocacions, el Co tendeix a disminuir-ne la seva formació atès que s'obté un valor menor per a la mostra amb més percentatge de Co ($12(2)\cdot 10^{15}\text{m}^{-2}$ i $10(2)\cdot 10^{15}\text{m}^{-2}$ per Co_{10} i Co_{20} respectivament).
- Una major concentració de Co causa un augment en l'energia d'activació. L'energia d'activació tèrmica de creixement cristal·lí presenta valors més elevats en la mostra amb un contingut més elevat de cobalt (267(15) kJ/mol el Co_{10} i 332(13) kJ/mol el Co_{20}).

- El contingut de Co de les mostres no té efecte en el valor de la magnetització de saturació (178.9(1) emu/g i 177.0(1) emu/g per Co₁₀ i Co₂₀) però sí en el de la coercitivitat el qual pren un valor més elevat com més presència de Co tingui la mostra (36(1) Oe i 50(1) Oe per Co₁₀ i Co₂₀). La raó de quadratura és similar en tots els aliatges (0.014-0.019).

Per acabar, respecte la producció i l'anàlisi estructural dels aliatges magnètics amb memòria de forma tipus Heusler es conclou que:

- S'obtenen aliatges en sistemes Mn-Ni-X (X=In, Sn) i Ni-Mn-X (X=In, Sn), alguns amb estructura austenítica i d'altres amb martensítica (a temperatura ambient).
- El mètode de Rietveld és una bona aproximació a l'hora de caracteritzar les fases austenita i martensita dels aliatges magnètics amb memòria de forma tipus Heusler. El programari utilitzat, el MAUD, ha demostrat ésser una eina capaç tant per al refinament com per a la generació de fitxers CIF de les complexes estructures cristal·logràfiques austenítiques i martensítiques. A més a més, també és adient per a la modificació de fitxers CIF d'estructures cristal·logràfiques similars.
- El principal inconvenient detectat ha estat la impossibilitat de generar fitxers CIF de les estructures modulades.

Perspectives de futur

Una vegada finalitzat aquest treball, s'obren tot un seguit de perspectives de futur per a seguir treballant en aquest àmbit de recerca en materials avançats.

Respecte els aliatges ferromagnètics de base Fe produïts per molta mecànica:

1. Completar l'anàlisi de les mostres amb una caracterització tèrmica i magnètica més exhaustives.
2. Compactació i sinterització de les mostres dels aliatges de base Fe. Un cop s'obtingui un material massís amb una baixa porositat, estudiar-ne la seva microestructura, la seva estabilitat tèrmica i les seves propietats magnètiques.
3. Dissenyar tractaments tèrmics (temperatura, temps) en els aliatges de base Fe per a cada composició amb l'objectiu d'optimitzar les propietats magnètiques.
4. Ampliar el ventall de composicions produïdes, tot afegint altres elements com Ni o Cu, intentant millorar la resposta magnètica dels aliatges de base Fe.

5. Optimitzar les condicions de mòlta per tal que la transferència d'energia per unitat de massa sigui el més elevada possible. Millorar els models d'anàlisi energètica existents.

Respecte la caracterització estructural dels aliatges magnètics tipus Heusler amb memòria de forma:

6. Anàlisi estructural emprant el mètode de Rietveld d'estructures modulades commensurables i incommensurables, tot emprant altres programaris.

BIBLIOGRAFIA

Bibliografia

- [1] Z. Li, Y. Dong, S. Pauly, C. Chang, R. Wei, F. Li, and X. M. Wang, “Enhanced soft magnetic properties of Fe-based amorphous powder cores by longitude magnetic field annealing,” *J. Alloys Compd.*, vol. 706, pp. 1–6, 2017.
- [2] W. Li, Y. Z. Yang, J. Xu, and C. X. Xie, “Effect of Co and Cu Content on Magnetic Properties of High Induction Fe-Based Amorphous Alloys,” *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 30, no. 7, pp. 1877–1882, 2017.
- [3] B. Zhou, Y. Dong, L. Liu, Q. Chi, Y. Zhang, L. Chang, F. Bi, and X. Wang, “The core-shell structured Fe-based amorphous magnetic powder cores with excellent magnetic properties,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 30, no. 8, pp. 1504–1512, 2019.
- [4] R. Parsons, B. Zang, K. Onodera, H. Kishimoto, T. Shoji, A. Kato, and K. Suzuki, “Core loss of ultra-rapidly annealed Fe-rich nanocrystalline soft magnetic alloys,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 476, pp. 142–148, 2019.
- [5] F. Heusler, W. Stark, and E. Haupt, “Über magnetische manganlegierungen,” *Verhandlungen der Dtsch. Phys. Gesellschaft*, vol. 5, 1903.
- [6] F. Heusler and F. Richarz, “Studien über magnetisierbare manganlegierungen,” *Zeitschrift für Anorg. Chemie*, vol. 61, pp. 265–279, 1909.
- [7] Y. Yoshizawa, S. Oguma, and K. Yamauchi, “New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure,” *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. 10, pp. 6044–6046, 1988.
- [8] Y. Yoshizawa, K. Yamauchi, T. Yamane, and H. Sugihara, “Common mode choke cores using the new Fe-based alloys composed of ultrafine grain structure,” *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. 10, pp. 6047–6049, 1988.
- [9] H. Iwanabe, B. Lu, M. E. McHenry, and D. E. Laughlin, “Thermal stability of the nanocrystalline Fe-Co-Hf-B-Cu alloy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 8, p. 4423, 1999.

- [10] A. Kojima, H. Horikiri, Y. Kawamura, A. Makino, A. Inoue, and T. Matsumoto, “Production of nanocrystalline b.c.c. Fe-Nb-B bulk alloys by warm extrusion and their magnetic properties,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 179-180, pp. 511–515, 1994.
- [11] M. E. McHenry, M. A. Willard, and D. E. Laughlin, “Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 44, pp. 291–433, oct 1999.
- [12] G. Herzer, “Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials,” *Acta Mater.*, vol. 61, pp. 718–734, feb 2013.
- [13] K. Suzuki, R. Parsons, B. Zang, K. Onodera, H. Kishimoto, T. Shoji, and A. Kato, “Nanocrystalline soft magnetic materials from binary alloy precursors with high saturation magnetization,” *AIP Adv.*, vol. 9, no. 3, 2019.
- [14] A. Makino, T. Hatanai, A. Inoue, and T. Masumoto, “Nanocrystalline soft magnetic Fe-M-B (M = Zr, Hf, Nb) alloys and their applications,” *Mater. Sci. Eng.*, vol. 226-228, pp. 594–602, 1997.
- [15] M. Hasiak, A. Łaszcz, A. Żak, and J. Kaleta, “Microstructure and magnetic properties of nanoperm-type soft magnetic material,” *Acta Phys. Pol. A*, vol. 135, no. 2, pp. 284–287, 2019.
- [16] J. J. Suñol, A. González, J. Saurina, L. Escoda, and P. Bruna, “Thermal and structural characterization of Fe-Nb-B alloys prepared by mechanical alloying,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 375-377, pp. 874–880, jul 2004.
- [17] S. Alleg, A. Hamouda, S. Azzaza, R. Bensalem, J. J. Suñol, and J. M. Greneche, “Solid state amorphization transformation in the mechanically alloyed Fe_{27.9}Nb_{2.2}B_{69.9} powders,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 122, pp. 35–40, jul 2010.
- [18] A. Sekri, M. Mhadhbi, T. Makhlof, L. Escoda, J. J. Suñol, and M. Khitouni, “Synthesis and structural characterization of nanocrystalline Fe-Ni-Zr-B alloy prepared by powder metallurgy,” *J. Tunis. Chem. Soc.*, no. 17, pp. 49–56, 2015.
- [19] M. Pilar, L. Escoda, J. J. Suñol, and J. M. Greneche, “Magnetic study and thermal analysis of a metastable Fe-Zr-based alloy: Influence of process control agents,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, pp. e823–e827, oct 2008.
- [20] S. Alleg, S. Azzaza, R. Bensalem, J. J. Suñol, S. Khene, and G. Fillion, “Magnetic and structural studies of mechanically alloyed (Fe₅₀Co₅₀)₆₂Nb₈B₃₀ powder mixtures,” *J. Alloys Compd.*, vol. 482, pp. 86–89, aug 2009.

- [21] A. González, L. Escoda, J. J. Suñol, G. Shao, B. Arcondo, and P. Bruna, “Thermal and structural study of nanocrystalline Fe(Co)NiZrB alloys prepared by mechanical alloying,” *J. Mater. Sci.*, vol. 45, pp. 557–561, oct 2009.
- [22] J. J. Suñol, J. M. Güell, J. Bonastre, and S. Alleg, “Structural study of nanocrystalline Fe-Co-Nb-B alloys prepared by mechanical alloying,” *J. Alloys Compd.*, vol. 483, pp. 604–607, aug 2009.
- [23] S. Souilah, S. Alleg, C. Djebbari, R. Bensalem, and J. J. Suñol, “Magnetic and microstructural properties of the mechanically alloyed Fe₅₇Co₂₁Nb₇B₁₅ powder mixture,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 132, pp. 766–772, feb 2012.
- [24] S. Alleg, S. Souilah, A. Younes, R. Bensalem, J. J. Suñol, and J. M. Grenèche, “Effect of the Nb content on the amorphization process of the mechanically alloyed Fe-Co-Nb-B powders,” *J. Alloys Compd.*, vol. 536, pp. S394–S397, sep 2012.
- [25] S. Alleg, M. Ibrir, N. E. Fenineche, S. Azzaza, R. Bensalem, and J. J. Suñol, “Magnetic and structural characterization of the mechanically alloyed Fe₇₅Si₁₅B₁₀ powders,” *J. Alloys Compd.*, vol. 494, pp. 109–115, apr 2010.
- [26] S. Alleg, S. Kartout, M. Ibrir, S. Azzaza, N. E. Fenineche, and J. J. Suñol, “Magnetic, structural and thermal properties of the Finemet-type powders prepared by mechanical alloying,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 74, pp. 550–557, apr 2013.
- [27] M. A. Marioni, R. C. O’Handley, S. M. Allen, S. R. Hall, D. I. Paul, M. L. Richard, J. Feuchtwanger, B. W. Peterson, J. M. Chambers, and R. Techapiesancharoenkij, “The ferromagnetic shape-memory effect in Ni-Mn-Ga,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 290-291, pp. 35–41, apr 2005.
- [28] G. V. Brown, “Magnetic heat pumping near room temperature,” *J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 8, p. 3673, 1976.
- [29] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., “Advanced magnetocaloric materials: What does the future hold?,” *Int. J. Refrig.*, vol. 29, pp. 1239–1249, dec 2006.
- [30] A. J. Bradley and J. W. Rodgers, “The crystal structure of the Heusler alloys,” *Proc. R. Soc. Lond. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 144, pp. 340–359, 1934.
- [31] R. Ranjan, S. Banik, S. Barman, U. Kumar, P. Mukhopadhyay, and D. Pandey, “Powder x-ray diffraction study of the thermoelastic martensitic transition in Ni₂Mn_{1.05}Ga_{0.95},” *Phys. Rev. B*, vol. 74, pp. 1–8, dec 2006.

- [32] L. Righi, F. Albertini, E. Villa, A. Paoluzi, G. Calestani, V. Chernenko, S. Besseghini, C. Ritter, and F. Passaretti, “Crystal structure of 7M modulated Ni-Mn-Ga martensitic phase,” *Acta Mater.*, vol. 56, pp. 4529–4535, sep 2008.
- [33] L. Righi, P. Lazpita, J. Gutierrez, J. M. Barandiaran, V. Chernenko, and G. Calestani, “Incommensurate 6M-modulated structure of Ni-Fe-Ga martensite,” *Scr. Mater.*, vol. 62, pp. 383–386, mar 2010.
- [34] S. Kaufmann, U. K. Röbner, O. Heczko, M. Wuttig, J. Buschbeck, L. Schultz, and S. Fähler, “Adaptive Modulations of Martensites,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, pp. 1–4, apr 2010.
- [35] J. Pons, R. Santamarta, V. Chernenko, and E. Cesari, “Structure of the layered martensitic phases of Ni-Mn-Ga alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 438-440, pp. 931–934, nov 2006.
- [36] R. F. Hamilton, H. Sehitoglu, C. Efstathiou, and H. J. Maier, “Inter-martensitic transitions in Ni-Fe-Ga single crystals,” *Acta Mater.*, vol. 55, pp. 4867–4876, aug 2007.
- [37] M. Acet, L. Mañosa, and A. Planes, “Magnetic-Field-Induced Effects in Martensitic Heusler-Based Magnetic Shape Memory Alloys,” in *Handb. Magn. Mater.* (K. H. J. Buschow, ed.), vol. 19, ch. 4, pp. 231–289, 2011.
- [38] A. Planes, “Controlling the martensitic transition in Heusler shape-memory materials,” *Physics (College Park, Md.)*, vol. 3, no. 36, 2010.
- [39] L. Righi, F. Albertini, G. Calestani, L. Pareti, A. Paoluzi, C. Ritter, P. A. Algarabel, L. Morellon, and M. Ricardo Ibarra, “Incommensurate modulated structure of the ferromagnetic shape-memory Ni₂MnGa martensite,” *J. Solid State Chem.*, vol. 179, pp. 3525–3533, nov 2006.
- [40] L. Righi, F. Albertini, L. Pareti, A. Paoluzi, and G. Calestani, “Commensurate and incommensurate ”5M” modulated crystal structures in Ni-Mn-Ga martensitic phases,” *Acta Mater.*, vol. 55, pp. 5237–5245, sep 2007.
- [41] G. Mogylnyy, “Crystal structure and twinning in martensite of Ni_{1.96}Mn_{1.18}Ga_{0.86} magnetic shape memory alloy,” *Scr. Mater.*, vol. 48, pp. 1427–1432, may 2003.
- [42] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O’Handley, and V. V. Kokorin, “Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 13, p. 1966, 1996.

- [43] T. Krenke, M. Acet, E. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, and A. Planes, “Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-Sn alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 014412, jul 2005.
- [44] T. Krenke, M. Acet, E. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, and A. Planes, “Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-In alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 174413, may 2006.
- [45] R. Coll, L. Escoda, J. Saurina, J. L. Sánchez-Llamazares, B. Hernando, and J. J. Suñol, “Martensitic transformation in Mn-Ni-Sn Heusler alloys,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 99, no. 3, pp. 905–909, 2009.
- [46] J. L. Sanchez Llamazares, B. Hernando, J. J. Suñol, C. Garcia, and C. A. Ross, “Kinetic arrest of direct and reverse martensitic transformation and exchange bias effect in Mn 49.5 Ni 40.4 In 10.1 melt spun ribbons,” *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 9, p. 233201, 2010.
- [47] J. L. Sanchez Llamazares, T. Sanchez, J. D. Santos, M. J. Perez, M. L. Sanchez, B. Hernando, L. Escoda, J. J. Suñol, and R. Varga, “Martensitic phase transformation in rapidly solidified Mn50 Ni40 In10 alloy ribbons,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 1, pp. 12–14, 2008.
- [48] B. Hernando, J. L. Sánchez-Llamazares, J. D. Santos, L. Escoda, J. J. Suñol, R. Varga, D. Baldomir, and D. Serantes, “Thermal and magnetic field-induced martensite-austenite transition in Ni50.3Mn35.3Sn14.4 ribbons,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 4, p. 042504, 2008.
- [49] C. Suryanarayana, “Mechanical alloying and milling,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, pp. 1–184, jan 2001.
- [50] M. Broseghini, L. Gelisio, M. D’Incau, C. L. A. Ricardo, N. M. Pugno, and P. Scardi, “Journal of the European Ceramic Society Modeling of the planetary ball-milling process : The case study of ceramic powders,” vol. 36, pp. 2205–2212, 2016.
- [51] W. C. Röntgen, “Über eine neue Art von Strahlen,” *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 64, no. 1, pp. 1–37, 1898.
- [52] P. Debye and P. Scherrer, “Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht,” *Phys. Zeitschrift*, vol. 17, pp. 277–283, 1916.
- [53] J. D. Hanawalt, H. W. Rinn, and L. K. Frevel, “Chemical Analysis by X-Ray Diffraction,” *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, vol. 10, no. 9, pp. 457–512, 1938.

- [54] W. Hull, "A new method of chemical analysis," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 41, no. 8, pp. 1168–1175, 1919.
- [55] W. L. Bragg and W. H. Bragg, "The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal," *Proc. Camb. Philol. Soc.*, vol. 17, pp. 43–57, 1913.
- [56] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*. Wiley, 8th ed., 1953.
- [57] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid state physics*. New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [58] H. Rietveld, "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 2, pp. 65–71, 1969.
- [59] L. B. McCusker, R. B. V. Dreele, D. E. Cox, D. Loue È R D, and P. Scardi, "Rietveld refinement guidelines," *Int. Union Crystallogr. J. Appl. Crystallogr. J. Appl. Cryst*, vol. 32, pp. 36–50, 1999.
- [60] C. Giacovazzo, H. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, G. Ferraris, G. Gilli, G. Zannoni, and M. Catti, "Fundamentals of crystallography," in *Fundam. Crystallogr.*, ch. 6, Oxford University Press: International Union of Crystallography, 1992.
- [61] R. A. Young, *The Rietveld Method*, vol. 5. Oxford University Press, 1995.
- [62] L. Lutterotti, "Introduction to Rietveld refinements.," 2011.
- [63] D. Dingley and K. Hale, "Burgers Vectors of Dislocations in Deformed Iron and Iron Alloys," *Proc. R. Soc. Lond. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 295, no. 1440, pp. 55–71, 1966.
- [64] N. C. Popa, "(hkl) Dependence of Diffraction-Line Broadening Caused by Strain and Size for all Laue Groups in Rietveld Refinement," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 8898, no. 31, pp. 176–180, 1998.
- [65] G. K. Williamson and W. H. Hall, "X-ray line broadening from field aluminium and wolfram," *Acta Metall.*, vol. 1, no. 1, pp. 22–31, 1953.
- [66] R. Roisnel and J. Rodríguez-Carvajal, "WinPLOTF: A Windows tool for powder diffraction pattern analysis.," *Mater. Sci. Forum*, vol. 378, no. 3, pp. 117–123, 2001.
- [67] J. Rodríguez-Carvajal, "FULLPROF: A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis.," *Abstr. Satell. Meet. Powder Diffr. XV Congr. IUCr*, 1990.

- [68] J. Rodríguez-Carvajal, “Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 192, no. 1-2, pp. 55–69, 1993.
- [69] V. Petricek and M. Ducek, “JANA98 - Crystallographic computing system,” 1998.
- [70] M. Ducek, V. Petricek, M. Winschel, R. E. Dinnebier, and S. van Smaalen, “Refinement of modulated structures against X-ray powder diffraction data with JANA2000,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 34, pp. 398–404, 2001.
- [71] L. Lutterotti, S. Gialanella, and H. R. Wenk, “MAUD (Material Analysis Using Diffraction): A user friendly Java program for Rietveld texture analysis and more,” in *Proc. Twelfth Int. Conf. Textures Mater.*, 1999.
- [72] L. Lutterotti, S. Matthies, H. R. Wenk, A. S. Schultz, and J. W. Richardson, “Combined texture and structure analysis of deformed limestone from time-of-flight neutron diffraction spectra,” *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 2, p. 594, 1997.
- [73] L. Lutterotti, D. Chateigner, S. Ferrari, and J. Ricote, “Texture, residual stress and structural analysis of thin films using a combined X-ray analysis,” *Thin Solid Films*, vol. 450, pp. 34–41, feb 2004.
- [74] L. Lutterotti, “Total pattern fitting for the combined size-strain-stress-texture determination in thin film diffraction,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 268, pp. 334–340, feb 2010.
- [75] R. Parsons, Z. Li, and K. Suzuki, “Nanocrystalline soft magnetic materials with a saturation magnetization greater than 2T,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 485, pp. 180–186, 2019.
- [76] R. Parsons, B. Zang, K. Onodera, H. Kishimoto, A. Kato, and K. Suzuki, “Soft magnetic properties of rapidly-annealed nanocrystalline Fe-Nb-B-(Cu) alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 723, pp. 408–417, 2017.
- [77] H. Ibn Gharsallah, T. Makhlof, L. Escoda, J. J. Suñol, and M. Khitouni, “Magnetic and microstructural properties of nanocrystalline Fe-25 at% Al and Fe-25 at% Al +0.2 at%B alloys prepared by mechanical alloying process,” *Eur. Phys. J. Plus*, vol. 131, no. 4, p. 119, 2016.
- [78] K. Izumi, C. Sekiya, S. Okada, K. Kudou, and T. Shishido, “Mechanochemically alloyed assisted preparation of NbB₂ powder,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, pp. 635–638, 2006.

- [79] E. Matsubara, S. Sato, M. Imafuku, T. Nakamura, H. Koshiba, A. Inoue, and Y. Waseda, “Structural study of Amorphous Fe₇₀M₁₀B₂₀ (M = Zr, Nb and Cr) alloys by X-ray diffraction,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 312, pp. 136–144, 2001.
- [80] J. Eckert, J. C. Holzer, C. E. Krill, and W. L. Johnson, “Structural and thermodynamic properties of nanocrystalline fcc metals prepared by mechanical attrition,” *J. Mater. Res.*, vol. 7, no. 7, pp. 1751–1761, 1992.
- [81] M. Hasiak and A. Laszcz, “Effect of Annealing on Magnetic and Mechanical Behaviors of NANOPERM-Type Alloys,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 55, no. 2, pp. 1–6, 2019.
- [82] V. Prochazka, L. Zeman, D. Smrcka, M. Dudka, M. Vujtek, M. Maslan, and M. B. Miglierini, “Enhancement of crystallization in Fe-Mo-Cu-B metallic glass by deposition of Co layer,” *J. Alloys Compd.*, vol. 684, pp. 604–612, 2016.
- [83] F. Ye and K. Lu, “Crystallization kinetics of Al-La-Ni amorphous alloy,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 262, no. 1, pp. 228–235, 2000.
- [84] Y. Liu, I. Chang, and M. Lees, “Thermodynamic and magnetic properties of multicomponent (Fe,Ni)₇₀Zr₁₀B₂₀ amorphous alloy powders made by mechanical alloying,” *J. Mater. Sci. Enginering*, vol. 304-306, pp. 992–996, 2001.
- [85] P. Duhař, I. Matko, P. Svec, J. Sitek, and D. Janickov, “No Title,” in *Mater. Sci. Eng. B 39*, p. 208, 1996.
- [86] A.-H. Mansour and J. Barry, “No Title,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 17, p. 1127, 1998.
- [87] J. J. Suñol, A. González, and J. Saurina, “Thermal analysis of two Fe-X-B (X=Nb, ZrNi) alloys prepared by mechanical alloying,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 72, no. 1, pp. 329–335, 2003.
- [88] R. S. D. Biasi, “FMR study of crystallization in the amorphous alloy Fe₆₇Co₁₈B₁₄Si₁ (Metglas 2605CO),” *J. Alloys Compd.*, vol. 279, pp. 233–236, 1998.
- [89] P. Kwapulinski, A. Chrobak, G. Haneczok, Z. Stoklosa, J. Rasek, and J. Lelatko, “Optimization of soft magnetic properties in nanoperm type alloys,” in *Mater. Sci. Eng. C 23*, pp. 71–75, 2003.
- [90] P. V. Krakhmalev, D. Yi, L. Nyborg, and Y. Yao, “Isothermal grain growth in mechanically alloyed nanostructured Fe₈₀Ti₈B₁₂ alloy,” *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 22-23, pp. 3671–3675, 2003.

- [91] F. Johnson, P. Hughes, R. Gallagher, and V. Harris, "Structure and Magnetic Properties of New FeCo-based Nanocrystalline Ferromagnets," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 37, no. 4, pp. 2261–2263, 2001.
- [92] J. J. Ipus, J. S. Blázquez, C. F. Conde, J. M. Borrego, V. Franco, S. Lozano-Perez, and A. Conde, "Relationship between mechanical amorphization and boron integration during processing of FeNbB alloys," *Intermetallics*, vol. 49, pp. 98–105, 2014.
- [93] J. J. Ipus, J. S. Blázquez, V. Franco, and A. Conde, "The use of amorphous boron powder enhances mechanical alloying in soft magnetic FeNbB alloy: A magnetic study," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 17, pp. 1–4, 2013.
- [94] J. J. Ipus, *Microestructura y comportamiento termomagnético de aleaciones (Fe-Co)(NbZr)(GeB) obtenidas por molienda*. PhD thesis, Universidad de Sevilla, 2009.
- [95] V. Tsepelev, Y. Starodubtsev, V. Konashkov, and V. Belozerov, "Thermomagnetic analysis of soft magnetic nanocrystalline alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 707, pp. 210–213, 2017.
- [96] J. Torrens-Serra, P. Bruna, S. Roth, J. Rodriguez-Viejo, and M. T. Clavaguera-Mora, "Bulk soft magnetic materials from ball-milled Fe₇₇Nb₇B₁₅Cu₁ amorphous ribbons," *Intermetallics*, vol. 17, no. 1-2, pp. 79–85, 2009.
- [97] P. Chattopadhyay, I. Manna, S. Talapatra, and S. Pabi, "A mathematical analysis of milling mechanics in a planetary ball mill," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 68, no. 1-3, pp. 85–94, 2001.
- [98] D. Basset, P. Matteazzi, and F. Miani, "Measuring the impact velocities of balls in high energy mills," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 174, no. 1, pp. 71–74, 1994.
- [99] B. Karthik, G. Sai Gautam, N. R. Karthikeyan, and B. S. Murty, "Analysis of mechanical milling in Simoloyer: An energy modeling approach," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 4, pp. 1323–1327, 2012.
- [100] J. J. Ipus, J. S. Blázquez, V. Franco, M. Millán, A. Conde, D. Oleszak, and T. Kulik, "An equivalent time approach for scaling the mechanical alloying processes," *Intermetallics*, vol. 16, no. 3, pp. 470–478, 2008.
- [101] S. E. Hernández-Martínez, J. J. Cruz-Rivera, C. G. Garay-Reyes, R. Martínez-Sánchez, I. Estrada-Guel, and J. L. Hernández-Rivera, "Comparative study of

- synthesis of AA 7075-ZrO₂ metal matrix composite by different mills,” *J. Alloys Compd.*, vol. 643, no. S1, pp. S107–S113, 2015.
- [102] A. Zolriasatein, A. Shokuhfar, F. Safari, and N. Abdi, “Comparative study of SPEX and planetary milling methods for the fabrication of complex metallic alloy nanoparticles,” *Micro Nano Lett.*, vol. 13, pp. 448–451, 2017.
- [103] D. Agaogullari, O. Balci, M. Lutfi, and I. Duman, “Microstructural evaluation of ZrB₂/ZrO₂ ceramic powders prepared by milling-assisted magnesiothermic reduction of oxide raw materials,” *KONA Powder Part. J.*, no. 34, pp. 183–196, 2017.
- [104] J. J. Suñol, “Modelling of mechanical alloying,” in *PM2001*, pp. 26–31, 2001.
- [105] M. Magini, “The Role of Energy Transfer in Mechanical Alloying Powder Processing,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 88-90, pp. 121–128, 2009.
- [106] J. S. Blázquez, J. J. Ipus, C. F. Conde, and A. Conde, “Comparison of equivalent ball milling processes on Fe 70Zr 30 and Fe 70Nb 30,” *J. Alloys Compd.*, vol. 536, no. SUPPL.1, pp. S9–S12, 2012.
- [107] G. Martin and E. Gaffet, “Mechanical alloying: Far from equilibrium phase transitions,” *Colloq. Phys.*, vol. 51, no. 14, 1990.
- [108] S. Alleg and R. Bensalem, “Nanostructured Fe-based mixtures prepared by mechanical alloying,” in *Powder Eng. Technol. Appl.* (J. M. Bakker, ed.), pp. 81–124, Hauppauge, NY: Nova Science Publishers, 2011.
- [109] T. Chabi, N. Bensebaa, S. Alleg, S. Azzaza, J. J. Suñol, and E. K. Hlil, “Effect of the Boron Content on the Amorphization Process and Magnetic Properties of the Mechanically Alloyed Fe_{92-x}Nb₈B_x Powders,” *J. Supercond. Nov. Magn.*, pp. 1–9, 2018.
- [110] K. Hirano and M. Cohen, “Diffusion of Cobalt in Iron-Cobalt Alloys,” 1972.
- [111] S. Azzaza, S. Alleg, and J.-J. Suñol, “Microstructure characterization and thermal stability of the ball milled iron powders,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 119, no. 2, pp. 1037–1046, 2014.
- [112] H. Shokrollahi, “The magnetic and structural properties of the most important alloys of iron produced by mechanical alloying,” *Mater. Des.*, vol. 30, pp. 3374–3387, oct 2009.

- [113] Y. Zhang, B. Yan, Y. Yang, and Y. Wang, “Non-isothermal nanocrystallization kinetics study on $(\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{M}_{0.05})_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ (M=Nb, Ta, W) amorphous alloy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 54, pp. 556–559, 2013.
- [114] S. Vyazovkin, “Modification of the integral isoconversional method for variation in the activation energy,” *J. Comput. Chem.*, vol. 22, pp. 178–183, 2001.
- [115] H. A. Shivaee and H. R. M. Hosseini, “Advanced isoconversional kinetics of nanocrystallization in $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ alloy,” *Thermochim. Acta*, vol. 494, no. 1-2, pp. 80–85, 2009.
- [116] R. W. Wang, J. Liu, Y. P. Xu, Z. H. Gan, Z. D. Xiang, Z. H. Lu, J. S. Chen, Y. B. Li, D. J. Wang, J. Yuan, and Y. H. Wang, “Nanocrystallization kinetics of amorphous $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3-x}\text{MoxSi}_{13.5}\text{B}_9$ (X=1,2,3) alloys,” *Phys. B*, vol. 405, pp. 3555–3559, 2010.
- [117] F. Johnson, P. Hughes, R. Gallagher, D. E. Laughlin, M. E. McHenry, M. A. Willard, and V. G. Harris, “Structure and thermomagnetic properties of new FeCo-based nanocrystalline ferromagnets,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 37, no. 4 I, pp. 2261–2263, 2001.
- [118] J. Bonastre, *Development and study of nanocrystalline and amorphous soft-ferromagnetic alloys*. PhD thesis, 2017.
- [119] F. Wang, A. Inoue, Y. Han, S. L. Zhu, F. L. Kong, E. Zanaeva, G. D. Liu, E. Shalaan, F. Al-Marzouki, and A. Obaid, “Soft magnetic Fe-Co-based amorphous alloys with extremely high saturation magnetization exceeding $1.9\hat{\text{A}}\text{ T}$ and low coercivity of $2\hat{\text{A}}\text{ A/m}$,” *J. Alloys Compd.*, vol. 723, pp. 376–384, 2017.
- [120] M. Hasiak, K. Sobczyk, J. Zbroszczyk, W. Ciurzynska, J. Olszewski, M. Nabialek, J. Kaleta, J. Swierczek, and A. Lukiewska, “Fe-Co-Zr-Hf-Ti-W-B-(Y) Alloys,” vol. 44, no. 11, pp. 3879–3882, 2008.
- [121] D. Mishra, A. Perumal, P. Saravanan, D. Arvindha Babu, and A. Srinivasan, “Effect of Co or Mn addition on the soft magnetic properties of amorphous $\text{Fe}_{89-x}\text{Zr}_{11}\text{B}_x$ (x=5, 10) alloy ribbons,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, no. 24, pp. 4097–4102, 2009.
- [122] T. Sourmail, “Near equiatomic FeCo alloys: Constitution, mechanical and magnetic properties,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 7, pp. 816–880, 2005.

- [123] P. C. Shyni and A. Perumal, “Structural and magnetic properties of nanocrystalline Fe-Co-Si alloy powders produced by mechanical alloying,” *J. Alloys Compd.*, vol. 648, pp. 658–666, 2015.
- [124] M. F. Collins and J. B. Forsyth, “The magnetic moment distribution in some transition metal alloys,” *Philos. Mag.*, vol. 8, no. 87, pp. 401–410, 1963.
- [125] C. Kuhrt and L. Schultz, “Formation and magnetic properties of nanocrystalline mechanically alloyed Fe-Co,” *J. Appl. Phys.*, vol. 71, no. 4, pp. 1896–1900, 1992.
- [126] T. Mizoguchi, “Magnetism in Amorphous Alloys,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 34, no. 286, 1976.
- [127] P. Gupta, P. Svec, A. K. Sinha, S. R. Kane, A. Pandey, S. K. Rai, and T. Ganguli, “Correlation of B2 super-lattice ordering with soft magnetic and mechanical properties of nanocrystalline FecoNbB HITPERM alloys,” *Mater. Res. Express*, 2018.
- [128] W. Wang, X. Ren, and G. Wu, “Martensitic microstructure and its damping behavior in Ni₅₂Mn₁₆Fe₈Ga₂₄ single crystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, pp. 1–2, mar 2006.
- [129] B. Avar and S. Ozcan, “Characterization and amorphous phase formation of mechanically alloyed Co₆₀Fe₅Ni₅Ti₂₅B₅ powders,” *J. Alloys Compd.*, vol. 650, pp. 53–58, 2015.
- [130] G. F. Zhou and H. Bakker, “Influence of mechanical milling on magnetic properties of intermetallic compounds (overview),” *Mater. Trans. JIM*, vol. 36, no. 2, pp. 329–340, 1995.
- [131] D. Martinez-Blanco, P. Gorria, A. Fernandez-Martinez, M. J. Perez, G. J. Cuello, and J. A. Blanco, “Spin-glass behavior in ball milled Fe₃₀Cr₇₀ alloy studied by AC magnetic susceptibility,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509S, pp. S397–S399, 2011.
- [132] G. F. Goya, “Handling the particle size and distribution of Fe₃O₄ nanoparticles through ball milling,” *Solid State Commun.*, vol. 130, pp. 783–787, 2004.
- [133] J. J. Suñol, A. Gonzalez, J. Saurina, L. Escoda, and L. Fernandez-Barquin, “Thermal and magnetic behavior of a nanocrystalline Fe(Ni,Co) based alloy,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 353, pp. 865–868, 2007.
- [134] Y. T. Chen and W. H. Hsieh, “Thermal, magnetic, electric and adhesive properties of amorphous Co₆₀Fe₂₀B₂₀ thin films,” *J. Alloys Compd.*, vol. 552, pp. 183–288, 2013.

- [135] A. González, *Desenvolupament i caracterització d'aliatges de base ferro produïts per aliatge mecànic i solidificació ràpida*. PhD thesis, Universitat de Girona, 2006.
- [136] A. Sekri, M. Khitouni, L. Escoda, J. J. Suñol, M. Dammak, and J. M. Greneche, “Microstructure evolution and thermal stability of nanostructured Fe(50)Al(30)(Ni(70)Zr(30))(10)B(10) powders produced by mechanical alloying,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 74, pp. 156–166, 2014.
- [137] R. Lachheb, T. Bachaga, M. Khitouni, and T. Makhlouf, “Phase transformations and microstructural properties of nanocrystalline Fe(75)Si(10)B(10)Nb(5) alloy synthesized by mechanical alloying,” *Adv. Powder Technol.*, no. 26, pp. 1563–1569, 2015.
- [138] B. V. Neamtu, H. F. Chicinas, T. F. Marinca, O. Isnard, I. Chicinas, and F. Popa, “Synthesis of amorphous Fe(75)Si(20-x)M(x)B(5) (M=Ti, Ta, Zr) via wet mechanical alloying and its structural, thermal and magnetic characterisation,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 27, pp. 461–470, 2015.
- [139] M. Slimi, M. Azabou, J. J. Suñol, M. Khitouni, and J. M. Greneche, “Structural characterization and Mossbauer studies of nanocrystalline Fe(60)Ni(20)Cr(10)B(10) alloy prepared by high energy ball milling,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 393, pp. 157–164, 2015.
- [140] T. Takacs, “Processing and properties of nanocrystalline materials,” pp. 453–464, 1996.
- [141] J. J. Suñol, T. Pradell, N. Clavaguera, and M. T. Clavaguera-Mora, “Ball milling of Fe₄₀Ni₄₀P_{20-x}Si_x (x = 6, 10 and 14): production and characterization,” *Philos. Mag.*, vol. 83, no. 20, pp. 2323–2342, 2003.
- [142] S. Alleg, L. Hamza, M. Ibrir, S. Souilah, W. Tebib, N. E. Fenineche, and J. M. Greneche, “Microstructural, Hyperfine, and Magnetic Properties of FeSiBCuNb Deposits,” *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 28, no. 8, pp. 2431–2439, 2015.
- [143] J. D. Santos, T. Sanchez, P. Alvarez, M. L. Sanchez, J. L. Sanchez Llamazares, B. Hernando, L. Escoda, J. J. Suñol, and R. Varga, “Microstructure and magnetic properties of Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃ Heusler alloy ribbons,” *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 7, p. 07B326, 2008.
- [144] Z. H. Liu, M. Zhang, Y. T. Cui, Y. Q. Zhou, W. H. Wang, G. H. Wu, X. X. Zhang, and G. Xiao, “Martensitic transformation and shape memory effect in

- ferromagnetic Heusler alloy Ni₂FeGa,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 3, pp. 424–426, 2003.
- [145] M. Khan, A. K. Pathak, M. R. Paudel, I. Dubenko, S. Stadler, and N. Ali, “Magnetoresistance and field-induced structural transitions in Ni₅₀Mn_{50-x}Sn_x Heusler alloys,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, pp. L21–L25, feb 2008.
- [146] X. Sun, J. Song, X. Zhang, and C. Xie, “Thermal cycling behaviors of the intermartensitic transformation in a polycrystalline Ni_{52.5}Mn_{23.7}Ga_{23.8} alloy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, pp. 4868–4870, apr 2011.
- [147] S. van Smaalen, “An elementary introduction to superspace crystallography,” *Zeitschrift für Krist.*, vol. 219, pp. 681–691, nov 2004.
- [148] S. van Smaalen, *Incommensurate Crystallography*. New York: Oxford University Press, 2007.

