



TESI DOCTORAL

**Producció i Anàlisi d'Aliatges Heusler no Estequiomètrics:
Ni-Mn-Sn-(Co,Fe)**

Alexandre Deltell Carbonell

2020



TESI DOCTORAL

**Producció i Anàlisi d'Aliatges Heusler no Estequiomètrics:
Ni-Mn-Sn-(Co,Fe)**

Alexandre Deltell Carbonell

2020

PROGRAMA DE DOCTORAT EN MEDI AMBIENT

Dirigida per: Juan José Suñol Martínez

Codirigida per: María Luisa Escoda Acero

Tutor/a: Juan José Suñol Martínez

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

Agraïments.

Als "codires", per la seva paciència durant aquest llarg procés, sense ells evidentment res de tot això seria possible.

Als serveis Tècnics de Recerca de la Universitat de Girona, pels serveis prestats.

Al Grup de Caracterització de Materials de la Universitat Politècnica de Catalunya, per facilitar l'anàlisi Mössbauer i l'accés a l'equip de solidificació ràpida.

Al departamento de Física de la Universidad de Oviedo, pel suport i col·laboració en diversos estadis de l'anàlisi magnètic.

Al Servicio General de Investigación (SGIker) de la Universitat del País Basc, per haver fet possible la caracterització magnètica de les mostres.

A tothom a qui no he pogut dedicar el temps que es mereixien durant la realització d'aquest treball, prometo fer acte de reparació de tot el memorial de greuges.

Llista de publicacions derivades de la tesi.

Deltell A., Escoda Ll., Saurina J., Suñol JJ. 2015.

Martensitic Transformation in Ni-Mn-Sn-Co Heusler Alloys.

Metals 2015, 5, 695-705; doi:10.3390/met5020695

Llista d'Abreviatures.

Temperatura d'inici de la transformació Austenítica	A_i
Temperatura pic de la transformació Austenítica	A_p
Temperatura final de la transformació Austenítica	A_f
Temperatura d'inici de la transformació Martensítica	M_i
Temperatura pic de la transformació Martensítica	M_p
Temperatura final de la transformació Martensítica	M_f
Histèresi Tèrmica	H_t
Temperatura d'equilibri termodinàmic Martensita/Austenita	T₀
Efecte Magnetocalòric	EMC
Variació reversible d'entropia magnètica en un procés isoterm	ΔS_m
Variació reversible de temperatura en un procés adiabàtic	ΔT_{ad}
Camp magnètic	H
Temperatura	T
Magnetització	M
Ample total a meitat del màxim (Full Width at Half Maximum)	FWHM
Microscòpia electrònica de rastreig	SEM
Microanàlisi amb espectrografia de raig X	EDX
Difractografia de raig X	DRX
Anàlisi calorimètrica diferencial	DSC
Densitat mitjana d'electrons a la capa de valència	e/a
Energia acumulada elàsticament	E_{el}
Energia dissipada de forma irreversible	W_d
Variació de calor	Q
Variació d'entalpia	ΔH
Variació d'entropia	ΔS (dS)
Escalfament amb un refredament previ sense camp magnètic (Zero Field Cooling)	ZFC
Refredament sota camp magnètic (Field Cooling)	FC
Escalfament sota camp magnètic (Field Heating)	FH
Temperatura de Curie de la fase martensítica	T_{cm}
Temperatura de Curie de la fase austenítica	T_{ca}
Plasma d'acoblament Intensiu amb espectrometria d'emissió òptica	ICP-OES
Variació de Calor de la transformació Austenítica	Q_A
Variació d'entropia de la transformació Austenítica	ΔS_A
Variació d'entalpia de la transformació Austenítica	ΔH_A
Variació d'entropia mitjana del cicle d'histèresi	ΔS_H
Variació d'entalpia mitjana del cicle d'histèresi	ΔH_H
Variació de Calor de la transformació Martensítica	Q_M
Variació d'entropia de la transformació Martensítica	ΔS_M
Variació d'entalpia de la transformació Martensítica	ΔH_M
Variació d'energia acumulada de forma elàstica respecte la variació d'entalpia del cicle d'histèresi	E_{el}/ΔH_H
Variació d'energia dissipada de forma irreversible respecte la variació d'entalpia del cicle d'histèresi	W_d/ΔH_H
Índex de Miller	h, k, l
Paràmetres de cel·la	a, b, c, β
Capacitat Refrigerant	RC
Temperatura ambient (Room Temperature)	RT

Índex de Figures.

Fig. 3.1.- Disposicions possibles dels moments magnètics en materials ferromagnètics.	17
Fig. 3.2.- Disposicions possibles dels moments magnètics en materials ferrimagnètics.	17
Fig. 3.3.- Disposicions possibles dels moments magnètics en materials antiferromagnètics.	18
Fig. 3.4.- Disposicions possibles dels moments magnètics en materials paramagnètics.	18
Fig. 3.5.- Mecanismes de la distorsió de Bain.....	20
Fig. 3.6.- Generació d'eixos de macla a partir de la distorsió de Bain [Kaufmann, 2011].	21
Fig. 3.7.- Estructura martensítica típica en forma d'acordió.....	22
Fig. 3.8.- Definició de les principals temperatures característiques.....	23
Fig. 3.9.- Diagrama TS que il·lustra l'existència del EMC interpretat com a procés isoterm (ΔS_m) o com a procés Adiabàtic (ΔT_{ad}) per un augment del camp magnètic extern des d'un valor inicial H_0 fins a un valor H_1 [Pecharsky i Gschneidner, 1999]. ..	26
Fig. 3.10.- Estructura cristal·lina típica $L2_1$ (de fórmula A_2BC) d'un aliatge de tipus Heusler [Heusler Database].	31
Fig. 3.11.- Esquema de la implementació d'un cicle de refrigeració magnètica basat en un cicle de Brayton.....	35
Fig. 3.12.- Capacitat refrigerant RC mesurada sota un camp magnètic extern de 5 T i temperatures de treball de diversos aliatges [Zhang, 2018].	38
Fig. 4.1.- Imatge del «Compact Arc Melter MAM-1» de la casa Edmund Bühler.....	39
Fig. 4.2.- Esquema de funcionament de la tècnica de Melt Spinning.	40
Fig. 4.3.- Imatge del «Melt Spinner SC» de la casa Edmund Bühler.....	41
Fig. 4.4.- Imatge del microscopi electrònic «DSM960A» de la casa Zeiss.	42
Fig. 4.5.- Difractòmetre en el beamline n°25 del ESRF.	43
Fig. 4.6.- Calorímetre Mettler Toledo model DSC 822e.	44
Fig. 4.7.- Magnetòmetre Quantum Design PPMS model 6000.....	45
Fig. 5.1.- Esquema de mesura per determinar el gruix d'una cinta.	51

Fig. 5.2.- Preparació d'una mostra per a difracció de raigs X.....	55
Fig. 5.3.- Estructura algorísmica del codi de càlcul del conjunt de paràmetres de cel·la òptims.	62
Fig. 5.4.- Exemple d'aplicació del mètode de les tangents (unitats arbitràries).....	66
Fig. 5.5.- Criteri per la definició dels extrems per la spline cúbica (unitats arbitràries). 67	
Fig. 5.6.- Aplicació d'una línia de base com a spline cúbica a una transformació (unitats arbitràries).....	67
Fig. 5.7.- Efecte de la presència de Si en les temperatures de transició estructural d'aliatges Ni-Mn-Sn [Muthu,2010]......	70
Fig. 5.8.- Evolució de les temperatures de transició estructural en funció del gruix de producció de la cinta en aliatges de $Mn_{49,3}Ni_{43,7}Sn_7$ [Bachaga, 2015].	71
Fig. 5.9.- Situació de les temperatures de transició magnètiques (T_{cm} i T_{ca}) en una magnetometria.	75
Fig. 5.10.- Temperatures de transició estructurals (M_i , M_f , A_i , A_f) en una magnetometria.	76
Fig. 5.11.- Efecte suavitzant de l'aplicació d'un procés d'interpolació sobre una corba amb valors puntualment distorsionats.	77
Fig. 5.12.- Exemple de corba de variació de l'entropia magnètica en funció de la temperatura.	78
Fig. 6.1.- Micrografies dels aliatges Ni-Mn-Sn-Co per la cara de la cinta en contacte amb la roda del Melt Spinning pels aliatges a)A1 (Sn_5), b)A2 ($Sn_{7,5}$) i c)A3 (Sn_{10}) respectivament.	85
Fig. 6.2.- Micrografies dels aliatges Ni-Mn-Sn-Co per la cara lliure de la cinta pels aliatges a)A1 (Sn_5), b)A2 ($Sn_{7,5}$) i c)A3 (Sn_{10}) respectivament.	86
Fig. 6.3.- Micrografies dels aliatges Ni-Mn-Sn-Co per un tall transversal de la cinta pels aliatges a)A1 (Sn_5), b)A2 ($Sn_{7,5}$) i c)A3 (Sn_{10}) respectivament.	87
Fig. 6.4.- Difractograma de raigs X de l'aliatge A1 (Sn_5) identificat com a $L1_0$	90
Fig. 6.5.- Difractograma de raigs X de l'aliatge A2 ($Sn_{7,5}$) amb fase majoritària $L1_0$. ..	91
Fig. 6.6.- Difractograma de raigs X de l'aliatge A3 (Sn_{10}) identificat com a 14M.	92
Fig. 6.7.- Zoom del difractograma de raigs X de l'aliatge A3 (Sn_{10}) identificat com a 14M.....	93
Fig. 6.8.- Representació del flux de calor en funció de la temperatura pels tres aliatges amb precursors Ni-Mn-Sn-Co.	95

Fig. 6.9.- Temperatures característiques de transició de les transformacions martensítiques en funció de la relació e/a pels aliatges Ni-Mn-Sn-Co.....	97
Fig. 6.10.- Evolució de la temperatura d'inici de la transformació martensítica (M_i) en funció de e/a pels aliatges amb precursors Ni-Mn-Sn-Co.....	98
Fig. 6.11.- Evolució de la temperatura d'inici de la transformació martensítica (M_i) respecte e/a, a partir del present treball i [Zheng, 2014].	99
Fig. 6.12.- Calor (Q) i entalpia (ΔH) bescanviades en les transformacions directes i inverses dels aliatges Ni-Mn-Sn-Co.	102
Fig. 6.13.- Variacions d'entropia en les transformacions martensítiques (ΔS_M) i austenítiques (ΔS_A) dels aliatges Ni-Mn-Sn-Co.....	103
Fig. 6.14.- Difractograma de raigs X de l'aliatge A1 (Sn_5) identificat com a estructura A2.	106
Fig. 6.15.- Difractograma de raigs X de l'aliatge A2 ($Sn_{7,5}$) identificat com a B2.	107
Fig. 6.16.- Difractograma de raigs X de l'aliatge A3 (Sn_{10}) identificat com a L2 ₁	108
Fig. 6.17.- Transformació típica d'una estructura cúbica centrada al cos a una tetragonal centrada a les cares [Hane, 1998].	110
Fig. 6.18.- Relació entre la temperatura d'inici de la transformació martensítica (M_i), densitat d'electrons a la capa de valència (e/a) i l'estructura cristal·lina de diferents aliatges de composicions similars conformats com a massís o cinta pels aliatges dopats amb Co.....	112
Fig. 6.19.- Magnetització (corbes ZFC, FC, FH) en funció de la temperatura a diferents camps magnètics externs de la mostra A3.	113
Fig. 6.20.- Magnetització (corbes ZFC) en funció de la temperatura de la mostra A3 per camps magnètics externs aplicats de 50 Oe, 5 kOe i 30 kOe.	115
Fig. 6.21.- Corba de variació d'entropia magnètica respecte la temperatura de l'aliatge A3.	116
Fig. 6.22.- Valors de capacitat refrigerant (RC) referits a la transició de primer ordre pels aliatges dopats amb Co.	117
Fig. 7.1.- Micrografies dels aliatges Ni-Mn-Sn-Fe per la cara de la cinta en contacte amb la roda del Melt Spinning pels aliatges a)Fe _{0,5} , b)Fe _{2,5a} i c)Fe _{2,5b} respectivament.	121
Fig. 7.2.- Micrografies dels aliatges Ni-Mn-Sn-Fe per la cara lliure de la cinta dels aliatges : a)Fe _{0,5} , b)Fe _{2,5a} i c)Fe _{2,5b} respectivament.	122
Fig. 7.3.- Micrografies dels aliatges Ni-Mn-Sn-Fe per un tall transversal de la cinta pels aliatges : a)Fe _{0,5} , b)Fe _{2,5a} i c)Fe _{2,5b} respectivament.	123

Fig. 7.4.- Difractograma de raigs X de l'aliatge Fe _{0,5} a temperatura ambient identificat com a 4O.....	125
Fig. 7.5.- Difractograma de raigs X de l'aliatge Fe _{2,5a} a temperatura ambient mostrant una estructura L ₂₁	126
Fig. 7.6.- Difractograma de raigs X de l'aliatge Fe _{2,5b} a temperatura ambient, mostrant una estructura L ₂₁	127
Fig. 7.7.- Representació del flux de calor en funció de la temperatura pels tres aliatges amb precursors Ni-Mn-Sn-Fe.....	129
Fig. 7.8.- Temperatures característiques de transició de les transformacions martensítics en funció de la relació e/a pels aliatges Ni-Mn-Sn-Fe.	131
Fig. 7.9.- Calor (Q) i entalpia (ΔH) bescanviades en les transformacions estructurals directes i inverses dels aliatges Ni-Mn-Sn-Fe.	134
Fig. 7.10.- Variacions d'entropia en les transformacions martensítics (ΔS_M) i austenítiques (ΔS_A) dels aliatges Ni-Mn-Sn-Fe.	135
Fig. 7.11.- Difractograma de raigs X de l'estructura martensítica de l'aliatge Fe _{0,5} identificat com a 4O.	138
Fig. 7.12.- Difractograma de raigs X de l'estructura martensítica de l'aliatge Fe _{2,5a} identificat com a 4O.	139
Fig. 7.13.- Difractograma de raigs X de l'estructura martensítica de l'aliatge Fe _{2,5b} identificat com a 4O.	140
Fig. 7.14.- Difractograma de raigs X de l'estructura austenítica de l'aliatge Fe _{0,5} identificat com a L ₂₁	142
Fig. 7.15.- Difractograma de raigs X de l'estructura austenítica de l'aliatge Fe _{2,5a} identificat com a L ₂₁	143
Fig. 7.16.- Difractograma de raigs X de l'estructura austenítica de l'aliatge Fe _{2,5b} identificat com a L ₂₁	144
Fig. 7.17.- Relació entre la temperatura d'inici de la transformació martensítica (M_i), densitat d'electrons a la capa de valència (e/a) i l'estructura cristal·lina de diferents aliatges de composicions similars conformats com a massís o cinta pels aliatges dopats amb Fe.	147
Fig. 7.18.- Espectres Mössbauer registrats a alta velocitat pels aliatges Fe _{2,5} a i b. ...	148
Fig. 7.19.- Espectre Mössbauer registrat a baixa velocitat per l'aliatge Fe _{2,5a}	149
Fig. 7.20.- Espectre Mössbauer registrat a baixa velocitat per l'aliatge Fe _{2,5b}	149
Fig. 7.21.- Magnetització (corbes ZFC, FC, FH) en funció de la temperatura a un camp magnètic extern de 50 Oe per l'aliatge Fe _{0,5}	152

Fig. 7.22.- Magnetització (corbes ZFC, FC, FH) en funció de la temperatura a un camp magnètic extern de 50 Oe per l'aliatge Fe _{2,5} a	153
Fig. 7.23.- Magnetització (corbes ZFC, FC, FH) en funció de la temperatura a un camp magnètic extern de 50 Oe per l'aliatge Fe _{2,5} b	153
Fig. 7.24.- Magnetització (corbes ZFC, FC, FH) en funció de la temperatura a un camp magnètic extern de 30 kOe per l'aliatge Fe _{0,5}	155
Fig. 7.25.- Magnetització (corbes ZFC, FC, FH) en funció de la temperatura a un camp magnètic extern de 1 kOe per l'aliatge Fe _{2,5} b	155
Fig. 7.26.- Magnetització (corbes ZFC) en funció de la temperatura de la mostra Fe _{0,5} per camps magnètics externs aplicats de 50 Oe i 30 kOe	157
Fig. 7.27.- Magnetització (corbes ZFC) en funció de la temperatura de la mostra Fe _{2,5} a per a diferents camps magnètics externs aplicats.	158
Fig. 7.28.- Magnetització (corbes ZFC) en funció de la temperatura de la mostra Fe _{2,5} b per a diferents camps magnètics externs aplicats.	158
Fig. 7.29.- Corba de variació d'entropia magnètica en funció de la temperatura de l'aliatge Fe _{0,5}	159
Fig. 7.30.- Corba de variació d'entropia magnètica en funció de la temperatura de l'aliatge Fe _{2,5} a per a diferents camps magnètics externs aplicats.	160
Fig. 7.31.- Nivell màxim de variació de l'entropia magnètica en la transició estructural en funció del camp magnètic aplicat per l'aliatge Fe _{2,5} a.	160
Fig. 7.32.- Corba de variació d'entropia magnètica en funció de la temperatura de l'aliatge Fe _{2,5} b per a diferents camps magnètics externs aplicats.	161
Fig. 7.33.- Valors de capacitat refrigerant (RC) referits a la transició de primer ordre pels aliatges dopats amb Fe.	163
Fig. 7.34.- Valors de capacitat refrigerant (RC) referits a la transició de segon ordre al voltant de la T _{cm} pels aliatges dopats amb Fe.	163
Fig. 7.35.- Valors de capacitat refrigerant (RC) referits a la transició de segon ordre al voltant de la T _{ca} pels aliatges dopats amb Fe.	164
Fig. 8.1.- Relació entre la temperatura d'inici de la transformació martensítica (M _i), densitat d'electrons a la capa de valència (e/a) i l'estructura cristal·lina de diferents aliatges de composicions similars conformats com a massís o cinta pels aliatges objecte d'estudi.	167

Índex de Taules.

Taula 3.1.- Abreviatures per les temperatures característiques.	22
Taula 3.2.- Comparació entre el cicle de refrigeració magnètica i el cicle de compressió de vapor.	35
Taula 5.1.- Radis atòmics covalents dels elements precursors de l'estudi.	46
Taula 5.2.- Característiques de presentació dels metalls precursors.....	47
Taula 5.3.- Número d'electrons i configuració electrònica dels precursors dels aliatges Ni-Mn-Sn-Co-Fe.	53
Taula 5.4.- Equacions cristal·logràfiques de diferents estructures cristal·lines.	58
Taula 5.5.- Influència de la contaminació del Si en aliatges de base Ni-Mn-Sn [Muthu,2010].....	71
Taula 6.1.- Composició nominal dels aliatges en base Ni-Mn-Sn-Co.....	80
Taula 6.2.- Composició real mitjana (mesurada amb EDX) dels aliatges en base Ni-Mn-Sn-Co.	81
Taula 6.3.- Composició (mesurada amb EDX) dels aliatges amb precursors Ni-Mn-Sn-Co normalitzats.....	83
Taula 6.4.- Densitat mitjana d'electrons a la capa de valència dels aliatges en base Ni-Mn-Sn-Co.	83
Taula 6.5.- Gruix de les cintes dels aliatges en base Ni-Mn-Sn-Co.	88
Taula 6.6.- Estructura cristal·lina i paràmetres de cel·la de les estructures a temperatura ambient dels aliatges amb precursors Ni-Mn-Sn-Co.....	94
Taula 6.7.- Temperatures característiques de transició de les transformacions martensítics dels aliatges Ni-Mn-Sn-Co.....	96
Taula 6.8.- Paràmetres termodinàmics de les transformacions dels aliatges Ni-Mn-Sn-Co.	100
Taula 6.9.- Paràmetres termodinàmics del cicle d'histèresi de les transformacions dels aliatges Ni-Mn-Sn-Co.	101
Taula 6.10.- Temperatura de realització dels difractogrames per la identificació de les estructures cristal·lines austenítiques dels aliatges amb precursors Ni-Mn-Sn-Co.....	104
Taula 6.11.- Estructura cristal·lina i paràmetres de cel·la de les estructures austenítiques dels aliatges amb precursors Ni-Mn-Sn-Co.....	109

Taula 6.12.- Comparació dels volums de les cel·les equivalents martensítiques i austenítiques dels aliatges Ni-Mn-Sn-Co.	110
Taula 6.13.- Comparació entre els volums mesurats i ideals (calculats a partir del paràmetre de cel·la de l'estructura cúbica) que prenen els aliatges Ni-Mn-Sn-Co que tenen una estructura cristal·lina martensítica de tipus L1 ₀	111
Taula 6.14.- Temperatures de transició estructural sota camp magnètic extern dels aliatges dopats amb Co.	114
Taula 7.1.- Composició (ICP) dels aliatges amb precursors Ni-Mn-Sn-Fe normalitzats, sense la inclusió de contaminació.	119
Taula 7.2.- Densitat mitjana d'electrons a la capa de valència dels aliatges en base Ni-Mn-Sn-Co.	120
Taula 7.3.- Gruix de les cintes dels aliatges en base Ni-Mn-Sn-Fe.	124
Taula 7.4.- Estructura cristal·lina i paràmetres de cel·la de les estructures a temperatura ambient dels aliatges amb precursors Ni-Mn-Sn-Fe.	128
Taula 7.5.- Temperatures característiques de transició de les transformacions martensítiques dels aliatges Ni-Mn-Sn-Fe.	130
Taula 7.6.- Paràmetres termodinàmics de les transformacions dels aliatges Ni-Mn-Sn-Fe.	133
Taula 7.7.- Paràmetres termodinàmics del cicle d'histeresi de les transformacions dels aliatges Ni-Mn-Sn-Fe.	134
Taula 7.8.- Temperatura de realització dels difractogrames per la identificació de les estructures cristal·lines martensítiques dels aliatges amb precursors Ni-Mn-Sn-Fe.	137
Taula 7.9.- Estructura cristal·lina i paràmetres de cel·la de les estructures martensítiques dels aliatges amb precursors Ni-Mn-Sn-Fe.	140
Taula 7.10.- Temperatura de realització dels difractogrames per la identificació de les estructures cristal·lines martensítiques dels aliatges amb precursors Ni-Mn-Sn-Fe.	141
Taula 7.11.- Estructura cristal·lina i paràmetres de cel·la de les estructures austenítiques dels aliatges amb precursors Ni-Mn-Sn-Fe.	144
Taula 7.12.- Comparació dels volums de les cel·les martensítiques i austenítiques dels aliatges Ni-Mn-Sn-Fe.	145
Taula 7.13.- Comparació entre els volums mesurats i ideals (calculats a partir del paràmetre de cel·la de l'estructura cúbica) que prenen els aliatges Ni-Mn-Sn-Fe, que tenen una estructura cristal·lina martensítica de tipus 4O.	146
Taula 7.14.- Paràmetres d'ajust de l'espectre Mössbauer a baixa velocitat. Γ correspon a l'amplada de la línia ressonant, δ és el desplaçament isomèric relatiu al Fe a l'estructura cúbica centrada al cos i Δ el trencament quadrupolar.	150

Taula 7.15.- Temperatures de transició magnètica dels aliatges dopats amb Fe.	154
Taula 7.16.- Temperatures de transició estructural sota camp magnètic extern dels aliatges dopats amb Fe.....	156
Taula 7.17.- Temperatures d'equilibri termodinàmic sota camp magnètic extern dels aliatges dopats amb Fe.....	157
Taula 7.18.- Valors màxims de la variació d'entropia magnètica en les diferents transicions de fase en els aliatges dopats amb Fe sota un camp de 30 kOe.	162
Taula 8.1.- Valors de capacitat refrigerant (RC) referits a la transició de primer ordre pels aliatges dopats amb Fe sota camps externs de 20, 30 i 50 kOe.	171
Taula 8.2.- Valors del rati capacitat refrigerant respecte el camp extern aplicat (RC/H) referits a la transició de primer ordre pels aliatges dopats amb Fe.....	172

Índex General.

1.-	Introducció.....	12
2.-	Objectius.....	14
3.-	Fonament teòric.....	16
3.1.-	Comportament magnètic dels materials.....	16
3.1.1.-	Classificació del comportament magnètic.....	16
3.1.2.-	Transicions de fase magnètiques en materials.....	19
3.2.-	La transformació estructural martensítica.....	20
3.2.1.-	Les transicions de fase martensítiques.....	24
3.3.-	L'efecte magnetocalòric.....	25
3.3.1.-	Termodinàmica de l'efecte magnetocalòric.....	26
3.3.2.-	Efecte magnetocalòric i transicions de primer i segon ordre.....	28
3.3.2.1.-	Transicions de primer ordre.....	28
3.3.2.2.-	Transicions de segon ordre.....	29
3.3.3.-	Efecte magnetocalòric directe i invers.....	29
3.3.4.-	Efecte magnetocalòric gegant.....	29
3.4.-	Aliatges tipus Heusler.....	31
3.4.1.-	Efecte magnetocalòric en aliatges de tipus Heusler.....	32
3.5.-	La refrigeració magnètica.....	33
3.5.1.-	El principi de funcionament de la refrigeració magnètica.....	33
3.5.2.-	Els materials i la refrigeració magnètica.....	36
4.-	Eines de producció i anàlisi.....	39
4.1.-	Producció dels aliatges.....	39
4.1.1.-	Arc Melting.....	39
4.1.2.-	Melt Spinning.....	40
4.2.-	Microscòpia electrònica de rastreig (MER/SEM) i microanàlisi (EDX).....	42
4.3.-	Difracció de raigs X.....	43
4.4.-	Calorimetria diferencial (DSC).....	44
4.5.-	Magnetometria.....	45

5.-	Metodologia.....	46
5.1.-	Producció dels aliatges.....	46
5.1.1.-	Producció per Arc Melting.....	47
5.1.2.-	Producció per melt spinning.....	48
5.2.-	Contaminació de les mostres en el procés de producció / conformació.....	49
5.3.-	Caracterització morfològica i de composició per microscòpia.....	50
5.3.1.-	Preparació de les mostres.....	50
5.3.2.-	Determinació del gruix de les cintes.....	50
5.3.2.1.-	Efecte dels paràmetres del procés de melt spinning en les mostres en el seu gruix. 51	
5.3.3.-	Tractament de les dades de microanàlisi (EDX).....	52
5.3.3.1.-	Densitat mitjana d'electrons externs.....	52
5.4.-	Caracterització estructural per difracció de Raigs X.....	54
5.4.1.-	Realització dels difractogrames.....	54
5.4.1.1.-	Preparació de les mostres per a difracció de raigs X.....	55
5.4.2.-	Identificació i indexació dels difractogrames.....	55
5.4.2.1.-	Efectes estructurals de la contaminació de mostres.....	56
5.4.3.-	Determinació dels paràmetres de cel·la.....	57
5.4.3.1.-	Plantejament de l'algoritme de càlcul.....	58
	Paràmetre d'error a optimitzar.....	59
	Generació dels conjunts de paràmetres de cel·la.....	60
	Descripció algorísmica.....	61
	Verificació del codi.....	62
5.4.4.-	Evolució de l'estructura cristal·lina en funció del paràmetre e/a	63
5.5.-	Caracterització tèrmica per calorimetria.....	65
5.5.1.-	Corbes calorimètriques (DSC).....	65
5.5.2.-	Determinació de les temperatures de transició estructural.....	65
5.5.3.-	Determinació de les línies de base.....	66
5.5.4.-	Caracterització termodinàmica.....	68
5.5.5.-	Efectes de la contaminació de mostres en les temperatures de transició estructurals.....	70
5.5.6.-	Efecte dels paràmetres del procés de melt spinning de les mostres en les temperatures de transició estructurals.....	71
5.6.-	Caracterització magnètica.....	73
5.6.1.-	Mesures magnètiques.....	73

5.6.2.-	Determinació de les temperatures de transició magnètica i estructural.	75
5.6.3.-	Determinació de les línies de base.	76
5.6.4.-	Determinació de la variació d'entropia i la capacitat refrigerant a les transicions magnètiques i estructurals.	76
5.7.-	Altres tècniques emprades.	79
5.7.1.-	Espectroscòpia Mössbauer.	79
5.7.2.-	Anàlisi química per ICP-OES.	79
6.-	Resultats i anàlisi d'aliatges Ni-Mn-Sn-Co.	80
6.1.-	Anàlisi composicional (EDX).	81
6.2.-	Caracterització morfològica per Microscòpia Electrònica (SEM).	85
6.3.-	Estructura cristal·lina a temperatura ambient.	89
6.4.-	Caracterització tèrmica.	95
6.4.1.-	Temperatures de transició estructural.	96
6.5.-	Caracterització termodinàmica.	100
6.6.-	Estructura cristal·lina en condicions de temperatura no ambientals.	104
6.7.-	Caracterització magnètica.	113
6.7.1.-	Determinació de les temperatures de transició estructural sota camp magnètic.	113
6.7.2.-	Càlcul de les corbes de variació d'entropia magnètica en funció de la temperatura.	115
6.7.3.-	Càlcul de la capacitat refrigerant.	116
7.-	Resultats i anàlisi d'aliatges Ni-Mn-Sn-Fe.	118
7.1.-	Anàlisi composicional (EDX i ICP-OES).	119
7.2.-	Caracterització morfològica per Microscòpia Electrònica (SEM).	121
7.3.-	Estructura cristal·lina a temperatura ambient.	125
7.4.-	Caracterització tèrmica.	129
7.4.1.-	Temperatures de transició estructural.	130
7.5.-	Caracterització termodinàmica.	133
7.6.-	Estructura cristal·lina en condicions de temperatura no ambientals.	137
7.6.1.-	Estructura cristal·lina martensítica dels aliatges dopats amb Fe.	137
7.6.2.-	Estructura cristal·lina austenítica dels aliatges dopats amb Fe.	141
7.6.3.-	Comparació de l'estructura cristal·lina martensítica i austenítica dels aliatges dopats amb Fe.	145
7.7.-	Caracterització per espectroscòpia Mössbauer.	148
7.8.-	Caracterització magnètica.	152

7.8.1.-	Determinació de les temperatures de transició magnètica.	152
7.8.2.-	Determinació de les temperatures de transició estructural sota camp magnètic. 154	
7.8.3.-	Càlcul de les corbes de variació d'entropia magnètica en funció de la temperatura.	157
7.8.4.-	Càlcul de la capacitat refrigerant.....	162
8.-	Anàlisi conjunta dels resultats.	166
8.1.-	Anàlisi morfològica.	166
8.2.-	Anàlisi calorimètrica.....	166
8.3.-	Anàlisi estructural.	169
8.4.-	Anàlisi magnetocalòrica.....	170
9.-	Conclusions.....	173
10.-	Bibliografia.	176
A.-	Annexos a la Tesi.	183
A1.-	Codi en visual bàsic pel càlcul de les línies de base segons una spline cúbica.	183
A2.-	Programari de càlcul de paràmetres de cel·la òptims.	187
A2.1.-	Codi del cos principal del programari.....	187
A2.2.-	Subrutina “cal_err”.	201
A2.3.-	Subrutina “dhkpic”.	202
A2.4.-	Subrutina “monoclínic”.	203
A2.5.-	Subrutina “opterrsm”.	204
A3.-	Verificació del codi de càlcul de paràmetres de cel·la òptims.	213
A4.-	Resultats del codi pel càlcul de paràmetres de cel·la òptims.....	230
A4.1.-	Aliatges dopats amb Co – Estructures martensítiques.	230
A4.2.-	Aliatges dopats amb Co – Estructures austenítiques.	234
A4.3.-	Aliatges dopats amb Fe – Estructures cristal·lines a temperatura ambient.	237
A4.4.-	Aliatges dopats amb Fe – Estructures martensítiques.....	243
A4.5.-	Aliatges dopats amb Fe – Estructures austenítiques.	249

Resum

Els aliatges amb memòria de forma magnètica són un subconjunt dels materials amb memòria de forma que responen a l'aplicació de camps magnètics externs. Aquests materials desperten actualment interès, donades les seves propietats, per a la seva aplicació com actuadors, sensors o per a aprofitar el seu efecte magnetocalòric (directe o invers) per a implementar sistemes de refrigeració magnètica. En aquesta darrera aplicació interessa que l'efecte magnetocalòric es trobi proper a les temperatures ambientals o de forma més general a temperatures similars a les de treball.

Dins els aliatges amb memòria de forma magnètica, aquells amb transformacions de fase induïdes magnèticament a temperatures ambientals són els més interessants per aplicacions de refrigeració magnètica. D'entre aquests aliatges, els de tipus Heusler (tant estequiomètrics com no estequiomètrics) han estat, i de fet, són actualment, dels més estudiats, donat que permeten la modificació de les temperatures de transició a partir de variacions de composició o producció. Els primers aliatges Heusler que es van estudiar en profunditat, i segurament dels que més informació es disposa actualment, són els aliatges basats en els precursors Ni Mn Ga. Més tard s'incrementà l'interès en els aliatges basats en els precursors Ni Mn Z (Z → In, Sn, Sb).

L'objectiu d'aquest treball és la producció i caracterització d'aliatges Heusler no estequiomètrics basats en una composició amb níquel, manganès i estany, dopats amb cobalt o ferro, pensant en aplicacions de refrigeració magnètica. S'identificarà l'efecte del dopatge, tant en l'estructura cristal·lina que adoptin els aliatges, com en les temperatures de transició de fase, paràmetres termodinàmics o magnetocalòrics, per tal de determinar si aquests aliatges són adequats per la seva utilització en aplicacions de refrigeració magnètica.

La producció dels aliatges s'ha realitzat amb tècniques de arc melting, per la producció dels massissos i posteriorment melt spinning, conformant els aliatges en forma de cinta.

La caracterització s'ha basat en tècniques de microscòpia electrònica (SEM), per comprovar l'estructura morfològica dels aliatges a temperatura ambient, tècniques de microanàlisi (EDX) per disposar de la composició final de les mostres, difractometria de raig X (DRX) per extreure informació de l'estructura cristal·lina a diferents temperatures, Calorimetria (DSC) per tal d'estudiar les variacions tèrmiques i entròpiques induïdes pels canvis de fase en els aliatges i finalment tècniques de magnetometria per tal de caracteritzar el comportament dels canvis de fase sota l'aplicació de diferents camps magnètics.

En l'anàlisi de les dades s'ha prescindit de la utilització de programaris de tercers, i tot l'anàlisi s'ha realitzat en fulls de càlcul o programari específicament desenvolupat per a aquest treball.

Entre els resultats obtinguts en el present treball es pot concloure que tant els aliatges dopats amb Co com els dopats amb Fe presenten una morfologia semblant, amb creixements columnars orientats en la direcció perpendicular al pla de les cintes. El dopatge amb Co o Fe disminueix les temperatures de canvi de fase estructural. Pel que fa a la tendència de les temperatures de transició estructural en funció del paràmetre e/a ,

aquesta és divergent en ambdós aliatges. Si bé en els aliatges dopats amb Co aquestes tendeixen a augmentar a l'augmentar el valor de e/a , en els aliatges dopats amb Fe es mostra la tendència oposada. Alhora destaca el fet que els aliatges dopats amb Fe tinguin un grau de termoelasticitat en la transformació estructural major als aliatges dopats amb Co. Per tot plegat els aliatges dopats amb Fe presenten valors de capacitat refrigerant (RC) superiors als aliatges dopats amb Co i en general són més aptes per la seva utilització en aplicacions de refrigeració magnètica, pel que fa a les composicions i produccions estudiades en aquest treball.

Resumen

Las aleaciones con memoria de forma magnética son un subconjunto de los materiales con memoria de forma que responden a la aplicación de campos magnéticos externos. Estos materiales están despertando mucho interés actualmente, dadas sus propiedades, para su aplicación en actuadores, materiales con deformaciones inducidas o para aprovechar su efecto magnetocalórico (directo o inverso) para la implementación de sistemas de refrigeración magnética. En esta última aplicación, interesa que el efecto magnetocalórico se encuentre cerca de las temperaturas ambientales o, de forma más general, a temperaturas parecidas a las de trabajo.

Dentro de las aleaciones con memoria de forma magnética, aquellas con transformaciones de fase inducidas magnéticamente a temperaturas ambientales son las más interesantes para aplicaciones de refrigeración magnética. De entre estas aleaciones, las de tipo Heusler (tanto estequiométricas como no estequiométricas) han sido y, de hecho, son actualmente de las más estudiadas, dado que permiten la modificación de sus temperaturas de transición a partir de variaciones composicionales o en la producción. Las primeras aleaciones de tipo Heusler que se estudiaron, y de las que, seguramente en la actualidad, se dispone de más información, son las basadas en los precursores Ni Mn y Ga. Posteriormente se incrementó el interés en las aleaciones basadas en los precursores Ni Mn Z ($Z \rightarrow$ In, Sn, Sb).

El objetivo de este trabajo es la producción y caracterización de aleaciones Heusler no estequiométricas basadas en una composición con níquel, manganeso y estaño, dopados con cobalto y hierro, pensando en aplicaciones de refrigeración magnética. Se identificará el efecto del dopaje, tanto en la estructura cristalina que adopten las aleaciones, como en las temperaturas de transición de fase, parámetros termodinámicos o magnetocalóricos, a fin de determinar si estas aleaciones son adecuadas para su utilización en aplicaciones de refrigeración magnética.

La producción de las aleaciones se ha realizado utilizando técnicas de arc melting, para la producción de los macizos y posteriormente melt spinning, conformando las aleaciones en forma de cinta.

La caracterización de las aleaciones se ha basado en técnicas de microscopía electrónica (SEM), técnicas de microanálisis (EDX), difracción de rayos X (DRX), calorimetría (DSC) y finalmente técnicas de magnetometría para la caracterización del comportamiento de los cambios de fase bajo la aplicación de distintos campos magnéticos.

En el análisis de datos se ha prescindido de la utilización de software de terceros, y todo el análisis se ha realizado en hojas de cálculo o con software especialmente desarrollado para este trabajo.

Entre los resultados obtenidos en el presente trabajo se puede concluir que tanto las aleaciones dopadas con Co como las dopadas con Fe presentan una morfología similar, con un crecimiento columnar orientado en la dirección perpendicular al plano de la cinta. El dopaje con Co o Fe tiende a disminuir las temperaturas de cambio de fase estructural. En lo referente a la tendencia de las temperaturas de transición estructural en

función del parámetro e/a , esta es divergente entre las dos aleaciones. Si bien en las aleaciones dopadas con Co estas tienden a aumentar la temperatura de transición estructural con el aumento del valor de e/a , en las aleaciones dopadas con Fe se muestra la tendencia contraria. Así mismo, destaca el hecho que las aleaciones dopadas con Fe muestren un mayor grado de termoelasticidad en la transformación estructural que las aleaciones dopadas con Co. En suma, las aleaciones dopadas con Fe presentan unos valores de capacidad refrigerante (RC) superiores a las aleaciones dopadas con Co y en general son más aptas para su utilización en aplicaciones de refrigeración magnética, en lo referente a las composiciones y producciones estudiadas en este trabajo.

Abstract

Magnetic memory alloys are a subset of shape memory materials that respond to the application of external magnetic fields. These materials are currently gaining more and more interest, given their properties, for use in actuators, materials with induced deformations or to take advantage of their magnetocaloric effect (direct or reverse) to implement magnetic refrigeration systems. In that last application, it is interesting that the magnetocaloric effect is placed close to ambient temperatures or higher, depending of the application.

In magnetic-alloyed alloys, those with magnetically induced phase transformations at ambient temperatures are most interesting for magnetic cooling applications. Of these alloys, those of the Heusler type (both stoichiometric and non-stoichiometric) have been, and are, in fact, currently the most studied, as they allow the modification of the transition temperatures from compositional variations or production variations. The first Heusler alloys to be studied in depth are Ni Mn Ga alloys. Later, interest in Ni Mn Z ($Z \rightarrow$ In, Sn, Sb) alloys increased.

The purpose of this work is the production and characterization of non-stoichiometric Heusler alloys based on a composition with nickel, manganese, and tin, with cobalt or iron doping. These alloys are produced with magnetic refrigeration applications in mind. The effect of doping will be identified, both on the crystalline structure of the alloys and on the phase transition temperatures, thermodynamic or magnetocaloric parameters, to determine if these alloys are suitable for use in magnetic refrigeration applications.

The production will be done with arc melting techniques, to produce the bulk and then melt spinning, conforming the alloys as ribbons.

The alloys are characterized by the use of electron microscopy (SEM) techniques, to check the morphological structure of the alloys at room temperature, microanalysis (EDX) techniques to have the final composition of the samples, X-ray diffractometry (DRX) to extract information from the crystalline structure at different temperatures, calorimetry (DSC) to study thermal and entropic variations induced by structural phase transformations and finally magnetometry techniques to characterize the behavior of phase transformations under the application of different external magnetic fields.

Third-party software has been omitted from data analysis, and all analysis operations have been performed on spreadsheets or software specifically developed for this work.

Among the results obtained in the present work it can be concluded that both Co-doped and Fe-doped alloys have similar morphology, columnar growth, oriented in the direction perpendicular to the ribbon's plane. Co or Fe doping tends to decrease structural transition temperatures. Regarding the tendency of the structural transition temperatures as a function of e/a parameter, it is divergent among both alloys. While in alloys doped with Co these temperatures tend to increase as e/a increases, the opposite trend is shown in alloys doped with Fe.

Moreover, it is highlighted the fact that Fe doped alloys show a greater degree of thermoelasticity in structural transformation than Co doped alloys. In sum, Fe doped alloys have higher refrigerant capacity (RC) values than Co doped alloys and they are more suitable for use in magnetic refrigeration applications, according to compositions and productions studied in this work.

1.- Introducció.

Moltes facetes de la societat actual depenen de la capacitat tecnològica per refredar per sota de la temperatura ambiental, tant per aplicacions de conservació d'aliments, climatització, aplicacions criogèniques com pel correcte funcionament de mecanismes o motors, facilitant la seva refrigeració.

Històricament els refrigeradors de compressió de vapor han estat àmpliament utilitzats. Es pot dir que, actualment, les aplicacions tecnològiques de la refrigeració per compressió de vapor, com les bombes de calor, es troben entre les tecnologies tèrmiques més eficients, tanmateix, mostren diverses debilitats. D'una banda el seu rendiment es troba estancat pel fet de ser una tecnologia ja madura, que es troba a prop d'assolir els seus límits tècnics per aconseguir millores en la seva eficiència energètica i que es basa en dos processos que incorporen una important irreversibilitat, l'expansió i compressió d'un gas. També, precisament l'ús d'aquest gas refrigerant ha estat causa de nombrosos problemes, des de l'esgotament de la capa d'ozó que va provocar la retirada d'alguns gasos refrigerants, especialment els hidroclorofluorocarbonis (HCFC) i els clorofluorocarbonis (CFC), acordades en el conveni de Viena per la protecció de la capa d'ozó el 1985 i el protocol de Montreal al 1987. Els problemes dels gasos refrigerants no acaben aquí. Els HCFCs retirats pel seu efecte sobre la capa d'Ozó varen ser majoritàriament substituïts per hidrofluorocarbonis (HFC) que actualment està comprovat que produeixen efecte hivernacle. Així doncs, els grans avenços en refrigeradors de compressió de vapor dels últims temps han estat enfocats majoritàriament a trobar nous gasos refrigerants que, molts cops, malgrat no presentar els problemes anteriors, poden ser gasos inflamables o tòxics.

Una alternativa a la producció de fred per compressió de vapor pot ser la refrigeració magnètica, que consisteix en la producció de fred a partir d'uns materials que es refreden sota l'aplicació d'un camp magnètic (materials magnetocalòrics) [Zhang, 2015]. Aquests materials magnetocalòrics són bàsicament sòlids i aquest fet resoldria varis dels problemes dels cicles de compressió de vapor, ja que s'evitarien les irreversibilitats que presenten els processos de compressió i expansió dels gasos. Així mateix, al no requerir gasos refrigerants per treballar directament amb sòlids, es resoldria tota la problemàtica referent a l'esgotament de la capa d'ozó o l'efecte hivernacle.

La refrigeració magnètica no és un concepte nou, de fet, s'utilitza des de la dècada del 1930 en aplicacions criogèniques prop del 0 absolut [Gschneidner, 2005]. Per les propietats dels materials magnetocalòrics emprats, la refrigeració magnètica només s'aplica al nínxol de mercat de les aplicacions criogèniques, però això ha canviat substancialment amb el descobriment i desenvolupament de materials amb efecte magnetocalòric a temperatura ambient. La temperatura a la qual es dona l'efecte magnetocalòric és important. Quan aquest es dona a temperatures ambient serviria per aplicacions, com per exemple, de condicionament d'aire i climatització. A temperatures superiors, servirien per a la refrigeració d'elements que treballin a temperatures elevades, essent aquestes aproximadament del mateix ordre.

Avui dia, els sistemes que implementen refrigeració magnètica existeixen, però no són una tecnologia madura ni competitiva econòmicament amb els tradicionals cicles de vapor [Boucekara, 2012]. Es requereix, per tant, una major investigació, no només en els mateixos dispositius, que ja es troben bastant evolucionats i dels que n' existeixen nombroses patents, com per exemple [Toshiba, 2012], [Astronautics, 2017] i [Astronautics, 2018], sinó sobretot en els materials magnetocalòrics, com per exemple [Toshiba, 2006], [BASF, 2014] i [BASF, 2016], que és on se situa aquest treball.

2.- Objectius.

L'objectiu d'aquest treball és la producció i caracterització d'aliatges Heusler no estequiomètrics basats en una composició de níquel, manganès i estany, dopats amb cobalt o ferro, pensant en aplicacions de refrigeració magnètica. La majoria d'estudis en aquest camp es focalitzen en la caracterització dels aliatges en forma de massís, com a tal o molturat, per ser conformat per sinterització. En aquest treball es realitzarà la producció dels aliatges en forma de cinta i s'estudiarà el seu comportament morfològic, estructural, tèrmic i magnètic.

- 1) Aliatges amb precursors Ni Mn Sn dopats amb Co: L'objectiu d'aquest treball és avaluar la idoneïtat dels aliatges dopats amb fins a un 5% atòmic de Co per aplicacions de refrigeració magnètica, caracteritzant la seva estructura cristal·lina, temperatures de canvi de fase estructural i comportament magnètic.

L'addició de Co [Cong, 2012] i Sn [Krenke, 2005a] en aliatges amb precursors Ni, Mn i Sn té efectes similars en les temperatures de canvi de fase estructural (disminuir-les) i de canvi de fase magnètica (augmentar-les). Krenke et al. [Krenke, 2007] proven de dopar aliatges massissos de Ni Mn Sn amb fins a un 3% atòmic de Co, aconseguint variacions d'entropia magnètica màxima de fins a 16 J/(kg·K).

- 2) Aliatges amb precursors Ni Mn Sn dopats amb Fe: Amb un objectiu similar al primer grup d'aliatges dopats amb Co, en aquest cas es parteix d'aliatges amb precursors Ni, Mn i Sn que tinguin la temperatura de canvi de fase estructural propera a temperatures ambientals. En aquest cas, l'estudi se centrarà en la producció de diversos aliatges, amb petites variacions de composició, que mantinguin les temperatures de canvi de fase estructural al voltant de les temperatures ambient. Aquestes temperatures de canvi de fase estructural no només poden modificar-se composicionalment (addicionant més o menys Fe) sinó també en funció de les condicions de producció.

En aquest treball s'optarà per analitzar l'efecte, en un aliatge de composició definida, de la variació en una condició de producció per a visualitzar el seu efecte en les temperatures de transició i en la resposta magnètica. En un treball previ [Bachaga, 2015] s'identifica el gruix de la cinta com a paràmetre relacionat amb les temperatures de canvi de fase estructural dels aliatges conformats com a cintes.

La producció es realitzarà amb tècniques de arc melting (per la producció dels massissos) i posteriorment melt spinning, conformant els aliatges en forma de cinta.

La caracterització es realitzarà amb diferents tècniques, de microscòpia electrònica (SEM), per comprovar l'estructura morfològica dels aliatges a temperatura ambient, de microanàlisi (EDX) per disposar de la

composició final de les mostres, de difractometria de raig X (DRX) per extreure informació de l'estructura cristal·lina a diferents temperatures, de calorimetria (DSC) per tal d'estudiar les variacions tèrmiques i entròpiques induïdes pels canvis de fase en els aliatges i finalment tècniques de magnetometria per tal de caracteritzar el comportament dels canvis de fase sota l'aplicació de diferents camps magnètics.

Finalment, amb tota la informació, s'analitzarà l'efecte magnetocalòric dels aliatges, la influència dels dopatges i la seva aplicabilitat a la refrigeració magnètica.

Un aspecte metodològic remarcable d'aquest treball és el desenvolupament d'un mètode de determinació dels paràmetres cristal·logràfics propi i comparar els resultats obtinguts amb dades provinents de la bibliografia. Per tant, per l'anàlisi es prioritzarà l'ús de programaris i càlculs desenvolupats específicament pel present treball, sense emprar els programaris lliures o comercials ja existents, de manera que es desenvoluparan totes les eines necessàries per tractar les dades.

3.- Fonament teòric.

En aquest treball s'estudiaran aliatges Heusler no estequiomètrics basats en composicions de níquel, manganès i estany, dopats amb cobalt o ferro i es caracteritzarà especialment si exhibeixen o no efecte magnetocalòric (o magnetocalòric gegant). A continuació s'exposen breument els principis teòrics que governen el comportament dels aliatges estudiats en el marc del present treball, deixant de banda d'altres efectes i principis que no tenen aplicació directa en el present estudi.

Els aspectes teòrics tractats responen a 3 camps d'interès, els aspectes de comportament magnètic dels aliatges estudiats, el comportament estructural i l'efecte magnetocalòric, a més de la seva implementació en els cicles de refrigeració magnètica.

3.1.- Comportament magnètic dels materials.

La matèria està formada per àtoms, amb propietats i comportaments molt diferents. Alguns d'aquests àtoms (p. ex. Cr, Mn, Fe, Co, Ni, ...) presenten un moment magnètic. Segons el comportament i alineació d'aquests moments magnètics, els materials tindran diferents comportaments que configuraran diferents fases magnètiques en el material. No totes les fases han d'estar presents en tots els materials.

3.1.1.- Classificació del comportament magnètic.

Ferromagnetisme: Els materials ferromagnètics estan compostos d'àtoms amb moment magnètic o una combinació d'àtoms que es comporten exhibint un moment magnètic. En aquests tipus de materials, els moments magnètics estan totalment o parcialment alineats de forma que el material pot exhibir un magnetisme espontani. És a dir, un material és ferromagnètic si tots els moments magnètics dels àtoms que formen el material fan una contribució positiva a la magnetització neta del material. El ferromagnetisme és, per tant, una manifestació de magnetisme ordenat [Buschow, 2003]. La figura Fig. 3.1 mostra aquest efecte on tots els moments magnètics, encara que no sempre totalment alineats, contribueixen positivament a la magnetització neta del material.

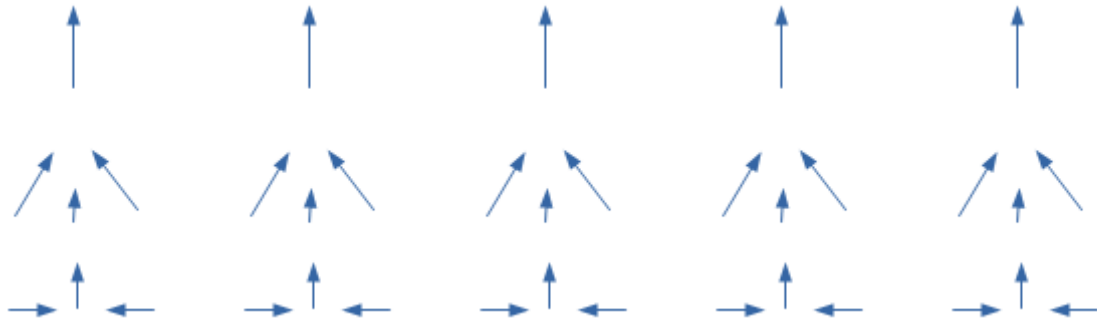


Fig. 3.1.- Disposicions possibles dels moments magnètics en materials ferromagnètics.

Així doncs un material no és ferromagnètic pels seus àtoms, sinó per la seva disposició, o millor dit, per la disposició dels moments magnètics dels àtoms que conformen el material.

Ferrimagnetisme: Els materials ferrimagnètics comparteixen les mateixes característiques que els materials ferromagnètics, excepte que no tots els moments magnètics contribueixen positivament a la magnetització neta del material, i per tant, totalment o parcial es troben moments magnètics contraposats. Tanmateix, el material sí presenta una certa magnetització espontània [Buschow, 2003]. El ferrimagnetisme és per tant una manifestació de magnetisme ordenat. A la següent figura Fig. 3.2 es poden veure en diferent color disposicions de moments magnètics que s'anul·len parcialment entre si.

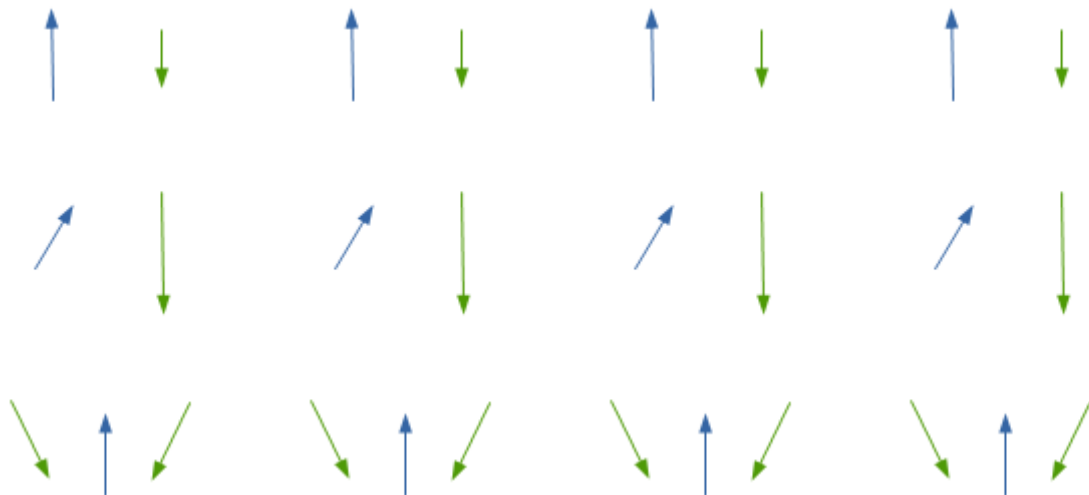


Fig. 3.2.- Disposicions possibles dels moments magnètics en materials ferrimagnètics.

Antiferromagnetisme: Un material antiferromagnètic és aquell que comparteix les mateixes característiques d'un material ferromagnètic però en el qual els moments magnètics s'anul·len totalment i perfectament entre si, presentant per tant una magnetització neta nul·la malgrat que està compost d'àtoms amb moment magnètic. L'antiferromagnetisme és per tant una manifestació de magnetisme ordenat. A la

següent figura Fig. 3.3 es poden veure en diferent color disposicions de moments magnètics que s'anul·len totalment entre si.

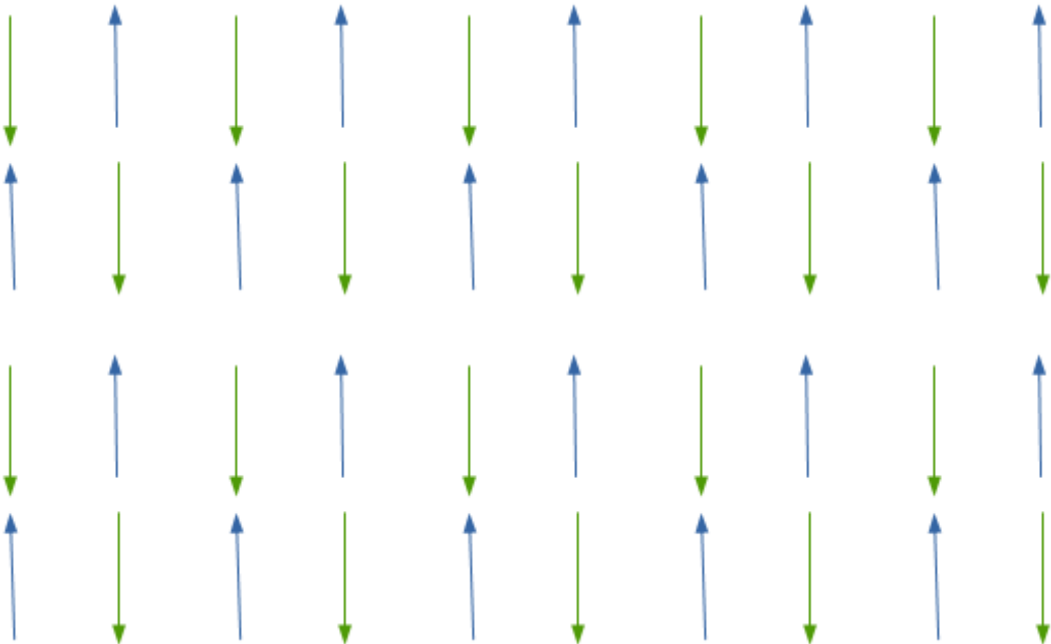


Fig. 3.3.- Disposicions possibles dels moments magnètics en materials antiferromagnètics.

Paramagnetisme: Els materials paramagnètics són aquells que malgrat estar formats per àtoms amb moment magnètic, aquests no estan orientats de forma ordenada i per tant no presenten una magnetització neta significativa. Tanmateix aquests materials tenen la característica que si se'ls aplica un camp magnètic, aquest tendeix a alinear els moments magnètics inicialment desordenats, mostrant puntualment comportaments ferromagnètics o ferrimagnètics. Tanmateix aquest efecte desapareix en retirar el camp magnètic extern, atès que l'alineament afavorit artificialment desapareix, tendint a augmentar de nou l'entropia del sistema [Buschow, 2003]. A la següent figura Fig. 3.4 es pot veure un exemple de distribució a l'atzar de moments magnètics, típica de materials paramagnètics.

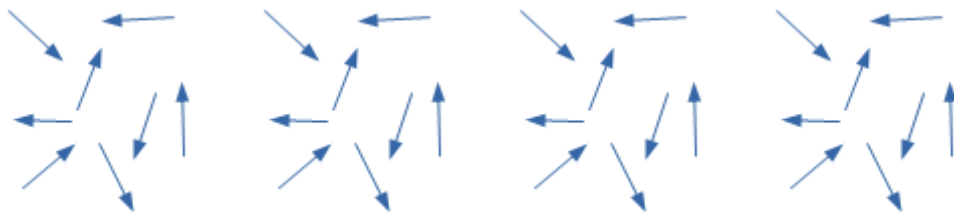


Fig. 3.4.- Disposicions possibles dels moments magnètics en materials paramagnètics.

Diamagnetisme: Els materials diamagnètics solen estar formats per àtoms amb poc o cap moment magnètic. En general són repel·lits pels camps magnètics. Els camps magnètics creen un camp magnètic induït dins d'ells de sentit contrari, creant aquesta força repulsiva. Tots els materials tenen un comportament més o

menys diamagnètic, però en els materials que presenten altres formes de magnetisme, la seva contribució al comportament global del material és menyspreable. En tot cas la susceptibilitat magnètica d'aquests materials és, en general, diversos ordres de magnitud inferiors a d'altres comportaments magnètics, pel que es pot identificar el comportament d'aquests materials com a aproximadament «absència» de comportament magnètic. Els materials diamagnètics més coneguts són l'aigua, el coure, el plom, la plata i el mercuri, entre molts d'altres [*Buschow, 2003*].

Hi ha d'altres comportaments magnètics com el superparamagnetisme i d'altres, que no s'inclouen en el treball donat que no es presenten en els aliatges estudiats.

3.1.2.- Transicions de fase magnètiques en materials.

Pel que fa als materials ferromagnètics i ferrimagnètics, l'ordenació dels seus moments magnètics es troba en contraposició a altres forces, principalment l'efecte desordenant de la temperatura. Per tant, aquests materials magnètics solen exhibir les seves fases ferro i ferrimagnètiques a temperatures baixes i cap amunt fins arribar a una temperatura límit, a partir de la qual les forces degudes a l'agitació tèrmica superen les forces que intenten mantenir ordenats els moments magnètics i acaben desordenant aquests, convertint efectivament aquests materials en paramagnètics. Aquesta temperatura es coneix amb el nom de temperatura Curie. Hi ha d'altres transicions magnètiques com per exemple la de Neel, que en augmentar la temperatura per sobre de la temperatura de Neel els materials antiferromagnètics passen a comportar-se com a materials paramagnètics.

Aquestes transicions de fase magnètica són transicions de segon ordre [*Aprea, 2015*].

3.2.- La transformació estructural martensítica.

Alguns aliatges magnètics també tenen transformacions estructurals. Els aliatges de tipus Heusler poden presentar la transformació martensítica.

El terme martensita s'origina a partir del descobriment per part del metal·lúrgic Alemany Adolf Martens al segle XIX d'un dur microconstituent que es pot trobar en els acers (fase martensítica no cúbica) després d'un procés adequat de trempat, a partir d'un acer en forma austenítica (fase cúbica).

Així doncs, aquest trempat, que ha de ser ràpid, provoca sobre la microestructura cristal·lina cúbica centrada en les cares de l'austenita, una transformació en estat sòlid sense difusió atòmica, de primer ordre i acompanyada per una deformació homogènia de la xarxa cristal·lina produïda per esforços de cisalla.

Aquesta estructura cristal·lina martensítica es caracteritza per la seva disposició tetragonal o monoclínic.

Tanmateix l'estructura cristal·lina martensítica (i per tant la transformació martensítica) no es troba únicament en els acers, sinó també en altres materials, que poden sofrir d'altres transformacions de fase similars a l'esdevinguda en els acers, com aliatges no fèrrics, metalls purs, ceràmics, minerals, compostos inorgànics, i d'altres [Callister, 2001].

El fet que la transformació sigui de tipus no difusiva i que per tant els àtoms no hagin de desplaçar-se a llargues distàncies dins la xarxa cristal·lina, possibilita que aquesta transformació pugui donar-se a baixes temperatures i de forma quasi instantània [Papon, 2006]. En general, aquest caràcter no difusiu també provoca que la xarxa cristal·lina original es distorsioni, normalment eixamplant la base i disminuint l'alçada de la cel·la, i per tant perdent la simetria que l'estructura cúbica conferia a la fase austenítica, transformant-se en una estructura de tipus tetragonal en la fase martensítica. Aquesta distorsió es coneix com a distorsió de Bain.

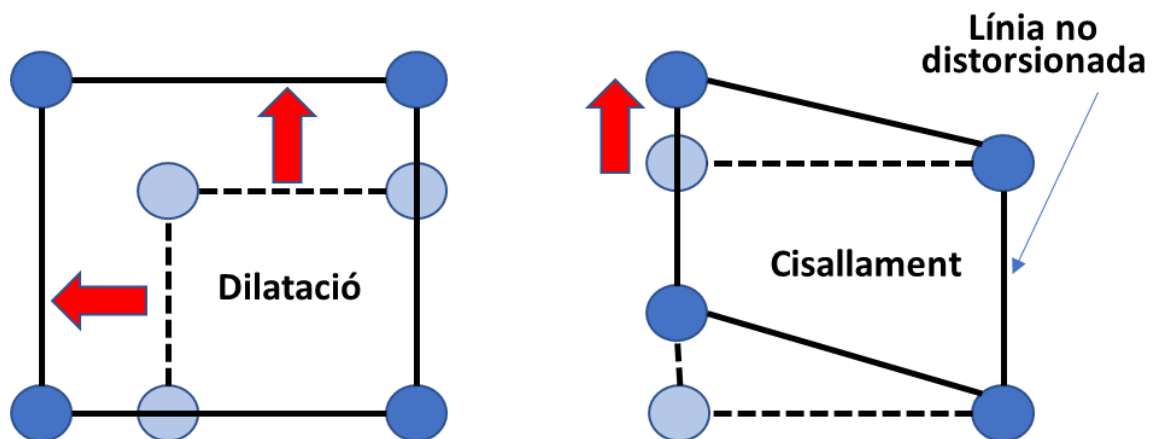


Fig. 3.5.-Mecanismes de la distorsió de Bain.

A més de la variació de la mida de la cel·la, la distorsió de Bain també pot introduir distorsions de cisallament que, combinades amb les anteriors, poden forçar estructures martensítics monoclíiques i afavorir l'aparició de defectes (vacants i dislocacions) en la microestructura cristal·lina, tal com es pot veure en la Fig. 3.5.

Tanmateix, donat que la transformació de l'estructura atòmica és no difusiva, malgrat la variació de l'estructura cristal·lina, el veïnatge dels àtoms i per tant la composició es manté igual a la de la fase inicial. **[Ahlers, 1986].**

La transformació es dona per un procés de nucleació no regular, que s'inicia preferentment en els límits del gra i en defectes o irregularitats. A partir d'aquest inici, la nucleació continua generant una interfície que avança a mesura que succeeix la transformació i per tant coexisteixen diferents fases (austenita i martensita) en un punt d'equilibri termodinàmic donat.

En créixer la fase martensítica a partir d'una matriu austenítica i donada la distorsió de Bain, es produeix normalment en aquestes transformacions un acomodament, no necessàriament complet, una reorganització de l'estructura cristal·lina, que normalment acaben en un procés de maclat, que fa possible el creixement martensític (i la seva variació de volum) dins la matriu austenítica. Aquest procés de maclat acaba generant diferents eixos de macla que es poden veure a la figura Fig. 3.6 **[Kaufmann, 2011]** o **[Khan, 2016]** i així creant una estructura microscòpica en forma d'acordió típica del maclat de la martensita (exemple a la figura Fig. 3.7).

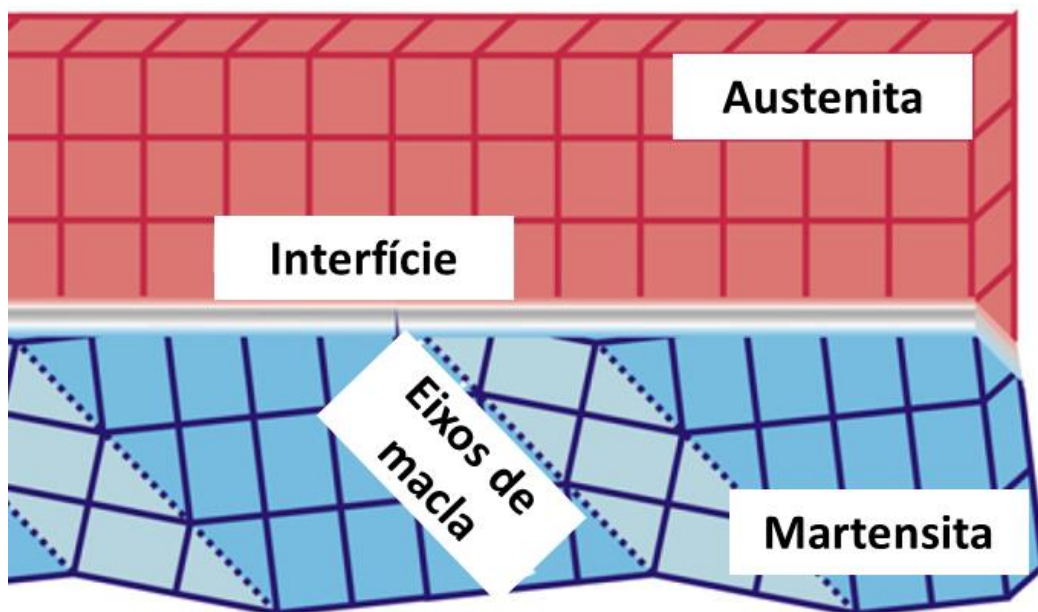


Fig. 3.6.- Generació d'eixos de macla a partir de la distorsió de Bain [Kaufmann, 2011].

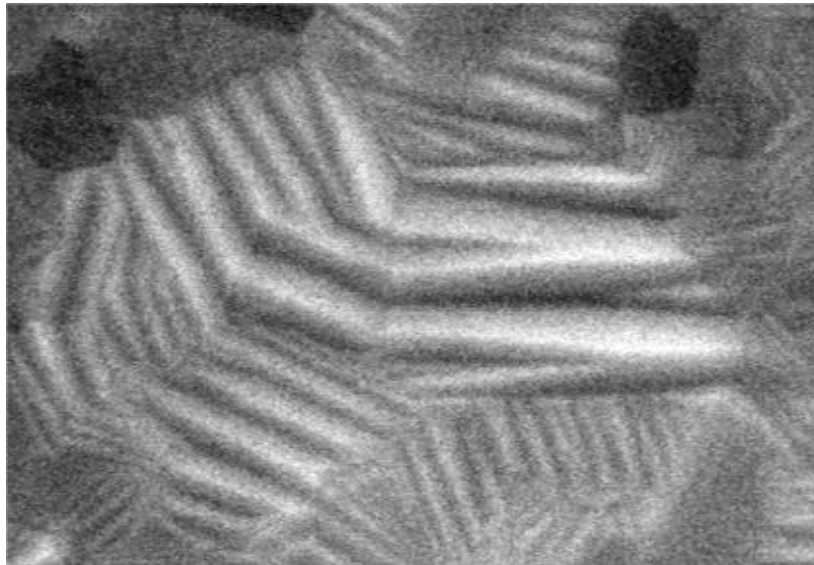


Fig. 3.7.-Estructura martensítica típica en forma d'acordió.

La distorsió de Bain, que presenta la transformació martensítica, provoca una deformació en el material (dilatacions i cisallaments) que acaben provocant variacions del volum de cel·la i per tant produeixen un emmagatzemament d'energia elàstica, que resulta controlar la transformació.

Les transformacions martensítiques es donen en un interval finit de temperatures durant el qual típicament coexisteixen dues fases, l'austenita i la martensita. La transformació d'austenita a martensita es produeix en refredar i la transformació de martensita a austenita a l'escalfar. A la figura Fig. 3.8 i la Taula 3.1 es presenten les temperatures característiques de les diferents transformacions.

<u>Temperatura característica</u>	<u>Abreviatura</u>
Temperatura d'inici de la transformació Austenítica	A_i
Temperatura pic de la transformació Austenítica	A_p
Temperatura final de la transformació Austenítica	A_f
Temperatura d'inici de la transformació Martensítica	M_i
Temperatura pic de la transformació Martensítica	M_p
Temperatura final de la transformació Martensítica	M_f
Histèresi Tèrmica $\text{abs}(A_p - M_p)$	H_t
Temperatura d'equilibri termodinàmic Martensita/Austenita $(0,5 \cdot (M_i + A_f))$	T₀

Taula 3.1.- Abreviatures per les temperatures característiques.

A partir de les temperatures definides en l'anterior taula, es defineixen dues temperatures més. Primer la histèresi tèrmica que es defineix com la diferència entre les temperatures pic de les transformacions austenítica i martensítica i segon, la temperatura d'equilibri termodinàmic, que es defineix segons la següent expressió (Equació 3.1), proposada per Tong i Wayman [Tong, 1974].

$$T_0 = \frac{1}{2} \cdot (M_i + A_f)$$

Equació 3.1

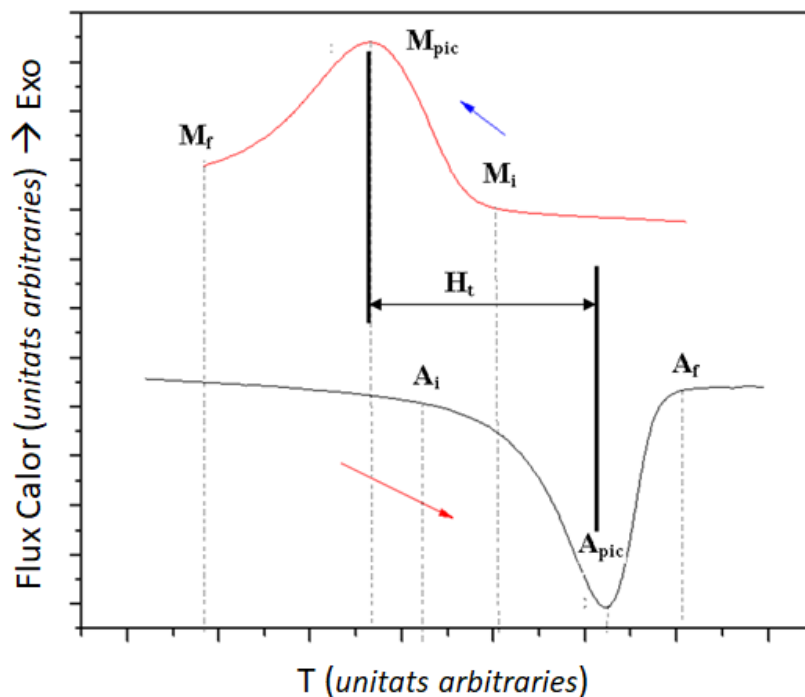


Fig. 3.8.- Definició de les principals temperatures característiques.

Donat que aquests processos sempre presenten un determinat grau d'histèresi, sempre es compleix que :

$$A_i > M_f \text{ i } A_f > M_i.$$

Les temperatures de transició depenen bàsicament, però no únicament, de la composició.

L'energia motriu de les transformacions martensítiques no només pot ser de tipus tèrmic, a partir d'escalfaments o refredaments, sinó que altres formes d'aportació energètica poden induir la transformació d'austenita a martensita o viceversa, com ara la variació de la pressió o la variació d'un camp magnètic sobre la mostra.

3.2.1.- Les transicions de fase martensítiques.

La forma en què es realitzen les transicions d'una fase austenítica a martensita o viceversa poden classificar-se en dos grans grups, les transformacions termoelàstiques i les transformacions no termoelàstiques (o també anomenades tipus burst *[Harikrishnan, 2009]*). La termoelasticitat d'una transformació martensítica és una característica qualitativa i gradual, de forma que una transformació no és termoelàstica o burst, sinó que es parla de transformacions més o menys termoelàstiques.

Les transformacions martensítiques termoelàstiques solen tenir una histèresi de la transformació de poques desenes de graus i un canvi de volum entre fases petit (inferiors al 0,5%) *[Nam, 1990]*. Aquest tipus de transformacions es realitzen gradualment a mesura que la temperatura augmenta (martensita a austenita) o disminueix (austenita a martensita) i es podria aturar la transformació si l'escalfament o refredament s'atura. En general com més termoelàstica és una transformació, més reversible resulta. Aquests tipus de transformació es troben, per exemple, en els sistemes Ni-Ti, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Au-Cd, Ni-Mn-Ga, Ni-Mn-Sn, ...

D'altra banda les transformacions tipus burst tenen un comportament contrari, presenten canvis de volum importants, fet que produeix fortes irreversibilitats i consumeix una important quantitat d'energia per impulsar el canvi estructural, fet que fa que aquestes transformacions presentin importants histèresis tèrmiques de l'ordre, fins i tot, de centenars de graus. Són, per tant, transformacions molt poc graduals i abruptes. Sistemes que presenten aquest tipus de transformació martensítica són típicament Fe-Ni o Fe-Cr *[Harikrishnan, 2009]*.

A priori és difícil saber quin tipus de transformació presentarà un sistema. Per exemple el sistema Fe-Ni presenta una transformació de tipus burst, mentre que el sistema Fe-Ni-Co té un comportament més termoelàstic.

3.3.- L'efecte magnetocalòric.

L'efecte magnetocalòric (EMC) es defineix com la resposta tèrmica (producció o absorció de calor) d'un material sota l'acció d'una variació del camp magnètic al qual està sotmès. Així doncs, l'efecte magnetocalòric és bàsicament un efecte derivat del comportament magnètic dels materials.

El EMC va ser observat per primer cop per l'alemany Emil Warburg el 1881, en una mostra de ferro pur.

El EMC es pot caracteritzar pel canvi reversible d'entropia en un procés isoterm (ΔS_M) i/o per la variació reversible de temperatura en un procés adiabàtic (ΔT_{ad}), donades per la variació d'un camp magnètic [*de Oliveira i von Ranke, 2009*].

De forma més amplia, el EMC pot ser considerat com la descripció del procés de variació de l'entropia segons el comportament magnètic del material, en enfront de variacions del camp magnètic extern [*Tishin, 2008*].

Un material ferromagnètic (o ferrimagnètic) augmentarà la seva entropia magnètica si els seus moments magnètics es desordenen. Alhora, si un material paramagnètic sofreix una ordenació dels seus moments magnètics, disminuirà la seva entropia magnètica. Associats als augments o disminucions d'entropia magnètica, el material patirà típicament una disminució o augment respectivament de la seva temperatura. Aquest efecte, combinat amb el fet que es pot forçar el canvi de fase d'un material paramagnètic a ferromagnètic amb l'aplicació adiabàtica d'un camp magnètic extern, explica com l'aplicació o retirada d'un camp magnètic pot forçar el canvi de fase magnètic i per tant forçar l'escalfament o refredament del material.

En el EMC, doncs, es podria forçar el canvi de fase en qualsevol material ferromagnètic (o ferrimagnètic) però a la pràctica només es pot aconseguir quan el material es troba prop de la temperatura de Curie, al límit del comportament ferromagnètic i paramagnètic. Lluny d'aquesta temperatura, per tal de forçar el EMC s'haurien d'emprar camps magnètics externs tan intensos que no es podrien generar ni en condicions de laboratori.

A grans trets, es pot dir que l'escalfament i refredament d'un material magnètic en resposta a un camp magnètic canviant és similar al refredament i escalfament d'un gas refrigerant en resposta a la compressió i expansió adiabàtica en un cicle de fred per compressió de vapor. Però la gran diferència és que si bé els processos d'expansió i compressió d'un gas són eminentment irreversibles, els processos d'escalfament i refredament magnètics tenen un grau de reversibilitat molt major.

3.3.1.- Termodinàmica de l'efecte magnetocalòric.

Quan un material es troba sotmès a un camp magnètic canviant a pressió constant, típicament dos efectes es poden produir, en funció de la relació del material magnètic amb el medi que l'envolta:

- Si el material magnètic es troba en «contacte tèrmic» amb el medi que l'envolta i per tant suposem (de forma idealitzada) que manté la seva temperatura constant, l'efecte magnetocalòric es manifesta com una variació de la seva entropia de sòlid magnètic (ΔS_m) en un procés termodinàmic idealment isoterm.
- Si el material magnètic es troba «aïllat» del medi que l'envolta i per tant suposem (de forma idealitzada) que manté la seva entropia constant, l'efecte magnetocalòric es manifesta com una variació de la seva temperatura que s'anomena adiabàtica (ΔT_{ad}), donat que el procés termodinàmic que es dona és idealment adiabàtic.

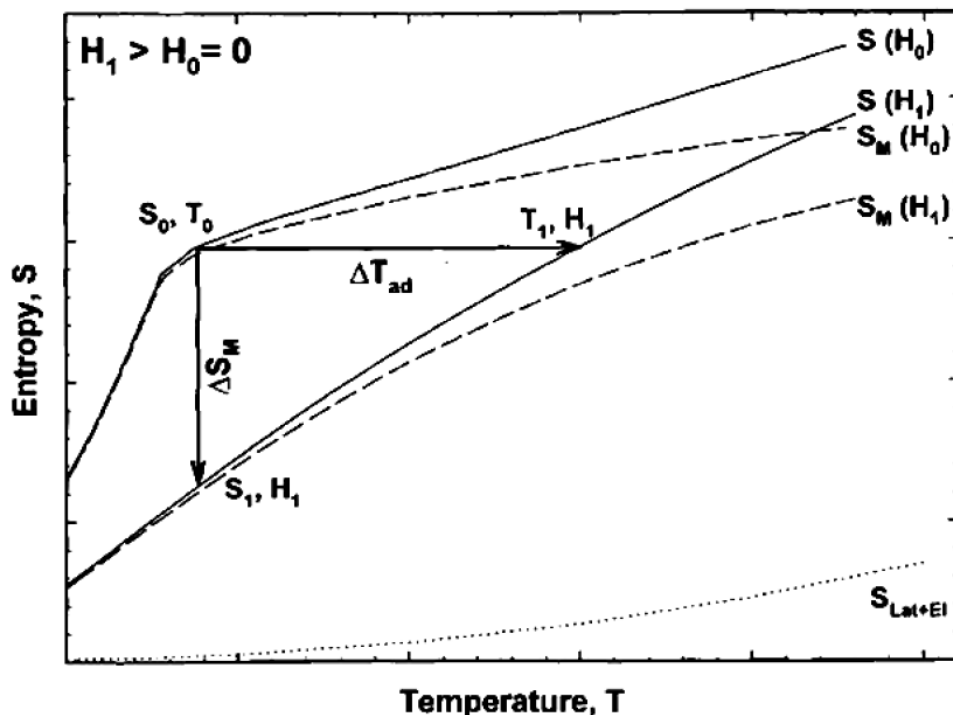


Fig. 3.9.-Diagrama TS que il·lustra l'existència del EMC interpretat com a procés isoterm (ΔS_m) o com a procés Adiabàtic (ΔT_{ad}) per un augment del camp magnètic extern des d'un valor inicial H_0 fins a un valor H_1 [Pecharsky i Gschneidner, 1999].

Ambdós processos termodinàmics són manifestacions concretes d'un mateix efecte, el EMC. En els cicles de refrigeració magnètica s'aprofiten ambdós processos per la construcció física del cicle. Si l'objectiu és simplement quantificar el EMC, es pot fer a partir d'un dels processos.

Tant la interpretació d'un procés isoterm com adiabàtic es poden veure en el diagrama TS de la Fig. 3.9, que representa l'evolució dels paràmetres termodinàmics anteriorment definits per un augment del camp magnètic de H_0 a H_1 [Pecharsky i Gschneidner, 1999].

Per caracteritzar la variació d'entropia magnètica en un procés isoterm, si tant la magnetització com l'entropia són funcions contínues de la temperatura i el camp magnètic, llavors el canvi d'entropia isoterm es pot relacionar amb la magnetització (M), la intensitat de camp magnètic (H) i la temperatura absoluta (T) emprant les relacions de Maxwell [**Jing, 2009**] segons la següent equació:

$$\Delta S_m = \int_0^H \left(\frac{\partial M(H, T)}{\partial T} \right)_H dH$$

Equació 3.2

Per caracteritzar la variació de temperatura adiabàtica en un procés adiabàtic (ΔT_{ad}), partint de les mateixes hipòtesis que en el cas anterior i definint la capacitat calorífica (C) del material magnètic en funció de la temperatura, el camp magnètic i a pressió constant, es pot calcular ΔT_{ad} emprant l'Equació 3.3, deduïble a partir de l'Equació 3.2 [**Gschneidner i Pecharsky, 2000**]:

$$\Delta T_{ad} = - \int_0^H \left(\frac{T}{C(H, T)} \right)_H \left(\frac{\partial M(H, T)}{\partial T} \right)_H dH$$

Equació 3.3

A part de la caracterització de la variació de l'entropia magnètica d'un procés isoterm o la variació de la temperatura del procés adiabàtic, resulta d'utilitat estimar el potencial de transferència d'energia tèrmica del material magnètic degut al EMC entre un focus fred (T1) i un focus calent (T2) en un cicle termodinàmic ideal. Aquestes temperatures T1 i T2 es defineixen com les temperatures a l'extrem de l'interval a l'alçada mitjana del valor màxim de ΔS_M (FWHM).

Es defineix un paràmetre per avaluar aquest potencial de transferència tèrmica [**Ghosh, 2013**], que es pot entendre com la capacitat refrigerant (RC) del material magnètic analitzat.

$$RC = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_m(T) dT$$

Equació 3.4

3.3.2.- Efecte magnetocalòric i transicions de primer i segon ordre.

Les transicions o canvis de fase es donen pel canvi abrupte en una o més propietats físiques. En materials magnètics es distingeixen transicions de primer i segon ordre.

Aquestes transicions de fase de primer o segon ordre, segons la classificació de Ehrenfest, es distingeixen en funció de si durant el canvi de fase es presenta una discontinuïtat a la primera o segona derivada de l'equació d'energia lliure. En general, determinats canvis de fase es comporten com de primer ordre i d'altres com de segon, en funció de la seva naturalesa.

3.3.2.1.- *Transicions de primer ordre.*

Més enllà de la classificació de Ehrenfest, les transicions de primer ordre es caracteritzen per la coexistència de les dues fases en equilibri, pel que la transformació no és instantània i involucra l'existència d'una certa calor per assolir el canvi d'estat (es pot considerar una calor latent).

L'estudi d'aquests tipus de transicions, en materials magnètics, ha estat estudiada per [*Pecharsky, 2001*].

Aquests tipus de transicions, solen mostrar una elevada variació de l'entropia magnètica, molt localitzada en la zona de canvi de fase. En aquests casos els materials magnètics poden arribar a mostrar EMC gegants en la zona del canvi de fase. Tanmateix, aquests tipus de transicions, per la seva naturalesa solen presentar certes contrapartides, sobretot canvis de volum importants que indueixen dosis importants d'estrès mecànic al material. Lligat a l'anterior característica, en aquests tipus de transicions, els materials solen presentar fenòmens d'histeresi, tant tèrmica com magnètica, fet que dificulta l'aprofitament de les elevades variacions de l'entropia magnètica (ΔS_m), i per tant del EMC [*Titov, 2012*].

També és destacable que aquestes transformacions solen presentar unes velocitats de canvi relativament lentes, fet que també pot dificultar l'aprofitament de les elevades ΔS_m .

En general, es pot dir com a resum, que les transicions de primer ordre poden presentar més irreversibilitats i per tant el seu elevat potencial de EMC, a la pràctica es pot veure disminuït per aquests efectes.

Les transicions de fase estructural, per exemple entre martensita i austenita, es manifesten com a transicions de primer ordre.

3.3.2.2.- *Transicions de segon ordre*

En les transicions de segon ordre ens trobem amb canvis més graduals, d'una fase a una altra, sense que les dues hagin de coexistir en equilibri. Solen ser transicions menys «traumàtiques», sense els problemes identificats en les de primer ordre i per tant menys irreversibles.

És d'aquest tipus la transició de fase magnètica d'un material ferromagnètic a paramagnètic que es dona a la temperatura de Curie, a partir de la qual la magnetització del material tendirà a 0. És per tant, al voltant d'aquesta temperatura de Curie on tindrem elevats valors del terme $\left(\frac{\partial M(H,T)}{\partial T}\right)_H$, que produiran variacions de l'entropia magnètica molt superiors a les que s'obtidrien a la resta de temperatures on no s'identifica la transició [Aprea, 2015].

3.3.3.- Efecte magnetocalòric directe i invers.

Tal com ja s'ha comentat, el EMC es dona quan es tenen elevades variacions de la magnetització d'un material per una temperatura donada, però aquestes variacions poden ser positives o negatives, donant lloc a EMC directes o inversos respectivament.

El EMC directe consisteix, en augmentar el camp magnètic sobre el material, en la disminució de l'entropia magnètica en un procés termodinàmic isoterm o l'augment de la temperatura del material en un procés adiabàtic.

Per contra el EMC invers consisteix, el camp magnètic sobre el material, en l'augment de l'entropia magnètica en un procés termodinàmic isoterm o la disminució de la temperatura del material en un procés adiabàtic.

3.3.4.- Efecte magnetocalòric gegant.

Determinades circumstàncies poden fer que el EMC pugui ser gegant, típicament una gran variació del camp magnètic, però aquesta variació sol estar limitada tecnològicament.

De forma general, el EMC serà elevat si el terme $\left(\frac{\partial M(H,T)}{\partial T}\right)_H$ és elevat, és a dir, si la magnetització canvia ràpidament respecte a la temperatura. La presència de canvis de fase o transicions (sobretot un canvi de fase que impliqui un canvi en la magnetització del material), de primer o segon ordre, sol modificar de forma molt

important el terme $\left(\frac{\partial M(H,T)}{\partial T}\right)_H$ i per tant molts materials presenten un EMC gegant treballant a les proximitats d'un o diversos canvis de fase [**Pareti, 2003**].

És per tant interessant identificar quines i on es troben les transicions de fase d'un material magnètic per tal de saber en quines temperatures presentarà majors ΔS_m i per tant on es podria identificar un EMC gegant, que augmentaria molt les prestacions (per exemple en refrigeració magnètica) del material.

3.4.- Aliatges tipus Heusler.

Un aliatge de tipus Heusler és aquell aliatge intermetàl·lic i ferromagnètic que té una composició terciària típica del tipus X_2YZ i que presenta una estructura cristal·lina ordenada cúbica centrada a les cares, de tipus $L2_1$. Dels aliatges Heusler estequiomètrics, o complets, es pot veure una estructura cristal·lina a la figura Fig. 3.10.

Es consideren també aliatges de tipus Heusler, anomenats no estequiomètrics (o semi-Heusler), els que presenten una composició del tipus XYZ , però la seva estructura cristal·lina segueix essent ordenada cúbica centrada a les cares [Bradley, 1933].

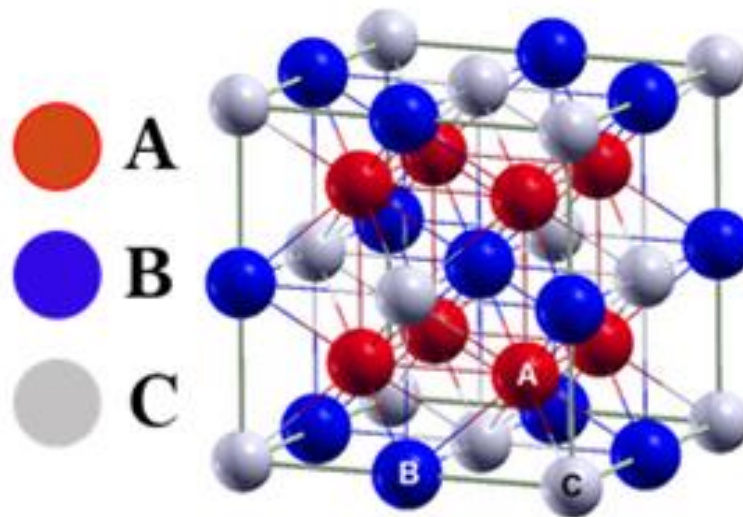


Fig. 3.10.-Estructura cristal·lina típica $L2_1$ (de fórmula A_2BC) d'un aliatge de tipus Heusler [Heusler Database].

Els aliatges de tipus Heusler varen ser descoberts el 1903 quan Friedrich Heusler va descobrir que en afegir als aliatges de Cu i Mn un tercer element com Sn, Al, Sb, Bi o B, el compost tenia un comportament ferromagnètic, sense que cap dels seus precursors exhibís propietats magnètiques. El mecanisme responsable que una combinació de materials no ferromagnètics mostrin un comportament ferromagnètic és la interacció d'intercanvi magnètic [Graf, 2011].

Aquesta tipologia d'aliatges ha resultat molt estudiada, tant els estequiomètrics com els no estequiomètrics. Entre les diferents tipologies, els aliatges amb precursors Ni, Mn i Ga han estat especialment investigats [Ullakko, 1996]. Més recentment i per evitar els problemes d'oxidació i preu del Ga, aquest s'ha substituït per altres elements, com per exemple el Sn. Aquests aliatges amb precursors Ni, Mn i Sn han estat àmpliament estudiats tant des d'un punt de vista calorimètric [Krenke, 2006b], com d'estructura cristal·lina [Krenke, 2005a], sobretot pel fet d'exhibir efectes magnetocalòrics [Krenke, 2005b].

Se sol treballar amb aliatges no estequiomètrics tot cercant optimitzar la resposta magnètica i el EMC en l'interval de temperatures de transformació.

En el present treball s'estudiaran els aliatges amb precursors Ni, Mn i Sn, dopats amb Co i Fe.

3.4.1.- Efecte magnetocalòric en aliatges de tipus Heusler.

Els aliatges de tipus Heusler presenten EMC, que pot ser elevat o inclòs gegant al voltant de les transicions de fase. Aquests tipus de materials presenten una transformació estructural martensítica / austenítica, de primer ordre i una transformació de segon ordre de material típicament ferromagnètic a paramagnètic al voltant de la temperatura de Curie. Serà en l'entorn d'aquestes dues transicions on els aliatges de tipus Heusler presentaran un major EMC [*Planes, 2007*].

Pels aliatges Heusler que presenten EMC, en general, la transició de primer ordre estructural presenta un EMC invers, mentre que la transició de segon ordre magnètica, el EMC és directe. Majoritàriament el EMC al voltant de la transició de segon ordre serà major que al voltant de la de primer ordre, per tant el major EMC es presentarà al voltant de la temperatura de Curie de l'estructura austenítica de l'aliatge [*Pareti, 2003*]. Alguns d'aquests aliatges presenten EMC a temperatures ambientals, fet que els fan especialment indicats per aplicacions generals de refrigeració magnètica.

Quan les temperatures de transició no coincideixen amb les temperatures «d'aplicació» dels aliatges una tècnica molt emprada és la modificació de les temperatures de transició de fase, bé sigui modificant la composició, dopant l'aliatge [*Cong, 2012*], canviant els tractaments tèrmics, de conformació dels aliatges [*Bachaga, 2015*] o emprant altres tècniques amb l'objectiu que les temperatures de transició coincideixin amb les temperatures de treball desitjades. A voltes es busca que diferents temperatures de transició tendeixin a coincidir per augmentar encara més el EMC [*Pareti, 2003*], però en el cas d'aliatges de tipus Heusler, i en tots els casos on els EMC siguin de sentit oposat (inversos i directes), aquest efecte seria no desitjat, només essent interessant per transicions de fase que tinguin els EMC tots directes o inversos.

3.5.- La refrigeració magnètica.

En aquest treball, l'objectiu principal és la caracterització de l'efecte magnetocalòric d'un conjunt d'aliatges. L'efecte magnetocalòric pot tenir diferents aplicacions, des d'aplicacions criogèniques, aplicacions de refrigeració a temperatura ambient fins aplicacions d'escalfament i refredament controlat de parts del cos humà amb finalitats terapèutiques [Tishin, 2016].

Cada aplicació pot tenir uns requeriments diferents dels materials que presentin efecte magnetocalòric. Aquest treball s'ha realitzat pensant en aplicacions de refrigeració magnètica a temperatures ambient.

Aquest apartat pretén donar unes pinzellades del funcionament d'aquest tipus d'aplicacions i de les problemàtiques que presenten els materials que puguin realitzar aquestes funcions. L'objectiu no és desenvolupar aquestes solucions, sinó veure quins són els requeriments que haurien de complir aquests materials.

3.5.1.- El principi de funcionament de la refrigeració magnètica.

Quan parlem de refrigeració magnètica es poden distingir bàsicament dues aplicacions bàsiques, una on els materials amb memòria de forma magnètica treballen de forma «passiva» i una altra on treballen de forma «activa».

Ambdues formes de treball són molt diferents. El sistema «passiu» de treball aprofita els materials magnètics que presenten una alta capacitat calorífica a temperatures molt baixes (típicament per sota dels 15K) [Tishin, 2003]. Aquest tipus d'aplicacions són les més antigues i desenvolupades, però no permeten de substituir els cicles de compressió de vapor que són els que s'utilitzen avui dia per la producció de fred a temperatura ambient.

D'altra banda, dels materials que treballen de forma «activa» s'aprofita directament la calor generada per l'efecte magnetocalòric. Aquesta forma de treball «activa» sí que és compatible amb refrigeració a temperatura ambient i es pot implementar en forma de diferents cicles termodinàmics, com ara cicles de Carnot (només a escala conceptual), cicles de Brayton, cicles d'Eriksson, cicles de regeneració magnètica activa i d'altres.

En tot cas, a escala conceptual, la forma més típica (encara que no única) de descriure el cicle de treball sol ser a partir d'un cicle de Brayton, que opera entre dos processos termodinàmics adiabàtics i dos isomagnètics [Kulkarni, 2015]. En aquest cicle de Brayton es pot distingir entre les diferents fases indicades a la Fig. 3.11.

Aquest cicle estàndard pot variar si l'efecte magnetocalòric del material és directe o invers. En l'exemple presentat se suposa l'aprofitament d'un EMC directe.

En un primer estat (a) (Fig. 3.11) tenim el material magnètic en equilibri tèrmic amb el medi a refrigerar (en aquest cas representat per un refrigerador amb una certa càrrega tèrmica). En aquest estat els dipòls magnètics del material no presenten una direcció predominant i per tant el material té inicialment un comportament paramagnètic.

A partir d'aquest estat (a) (Fig. 3.11) apliquem un camp magnètic extern (Procés de magnetització adiabàtica), bé sigui amb imants permanents o electroimants. Aquest camp magnètic canviarà l'estat del material magnètic, tendint a orientar tots els dipòls cap a una direcció predominant. Aquest fet provoca una disminució de l'entropia magnètica del material. Tanmateix si pensem que aquest procés és adiabàtic i idealment isoentròpic, l'entropia general del material tendeix a no canviar, pel que de forma natural el material tendirà a escalfar-se adiabàticament (ΔT_{ad}). El material magnètic acaba a l'estat (b) (Fig. 3.11).

Un cop tenim el material magnètic a l'estat (b), aquest es troba a una temperatura per sobre la d'ambient. Aquest fet facilita que aquest material es pugui posar en contacte tèrmic amb l'ambient i de forma natural es refredi, sempre mantenint el camp magnètic extern i per tant l'ordenació dels dipòls magnètics. Aquesta transferència natural de calor a l'ambient exterior (procés isomagnètic), porta al material a l'estat (c) (Fig. 3.11). En aquest estat ens trobem un material magnètic amb una certa ordenació dels dipòls magnètics degut al camp magnètic extern present, però amb una temperatura en equilibri amb el medi exterior (i per tant, més baixa que la de l'estat (b)).

Al material magnètic en l'estat (c) se li retira el camp magnètic i per tant els dipòls magnètics que es mantenen ordenats, tornen al seu estat inicial desordenat, fet que ocasiona alhora un augment de l'entropia magnètica. Si s'assumeix una desmagnetització adiabàtica i isentròpica, per efecte contrari al procés de l'estat (a) al (b), el material magnètic es refredarà naturalment, per tal de mantenir l'entropia general constant. D'aquesta manera el material magnètic assoleix l'estat (d) (Fig. 3.11).

Finalment, des de l'estat (d), que per disseny haurà d'assolir temperatures inferiors a les del refrigerador, es pot propiciar una transferència de calor isomagnètica (en aquest cas en absència de camp magnètic extern aplicat) posant en contacte tèrmic el material magnètic amb el medi del refrigerador. Aquest procés ens retornaria el material magnètic a l'estat (a) (Fig. 3.11) inicial.

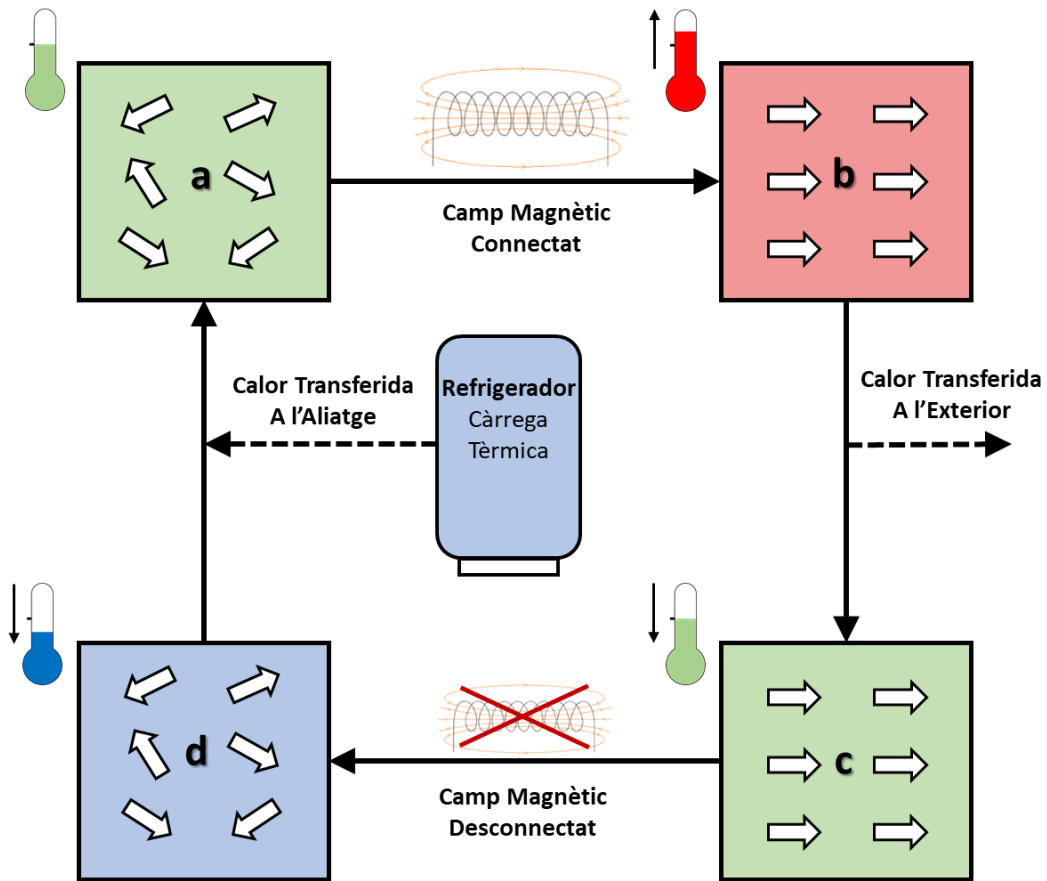


Fig. 3.11.- Esquema de la implementació d'un cicle de refrigeració magnètica basat en un cicle de Brayton.

Tal com es pot veure a la Taula 3.2, es poden establir importants paral·lelismes entre el funcionament bàsic d'un cicle de refrigeració magnètica i un cicle de refrigeració per compressió de vapor convencional. A la Taula 3.2 es pot veure una comparació entre els processos termodinàmics d'ambdós cicles.

<u>Procés</u>	<u>Cicle de refrigeració magnètica</u>	<u>Cicle de compressió de vapor</u>
1	Magnetització Adiabàtica (estats a → b)	Compressió de vapor Adiabàtica (Compressor)
2	Refredament Isomagnètic (estats b → c)	Refredament Isobàric (Condensador)
3	Desmagnetització Adiabàtica (estats c → d)	Expansió Isentàlpica (Vàlvula d'expansió)
4	Escalfament Isomagnètic (estats d → a)	Escalfament Isobàric (Evaporador)

Taula 3.2.- Comparació entre el cicle de refrigeració magnètica i el cicle de compressió de vapor.

A la Taula 3.2 es pot veure com els cicles de refrigeració magnètica i el de compressió de vapor, mostren un cert paral·lelisme on la tasca de la magnetització la duria a terme el compressor en el cicle de compressió de vapor i de la mateixa manera, la tasca de desmagnetització la duria a terme la vàlvula d'expansió. Pel que fa als processos de refredament i escalfament, en el cicle de refrigeració magnètica han de ser isomagnètics, mentre que en el cicle de compressió de vapor, pel tipus d'intercanviador de calor, se solen modelitzar com a processos isobàrics.

3.5.2.- Els materials i la refrigeració magnètica.

En general a un material magnètic destinat a aplicacions de refrigeració magnètica «activa» i a temperatura ambient, se li demana una sèrie de requisits per a poder complir la seva funció en processos termodinàmics com els descrits en l'anterior apartat.

En general les característiques desitjables bàsiques que haurien de tenir els materials magnètics destinats a aplicacions de refrigeració magnètica són *[Gschneidner, 2005]*:

1. Efecte magnetocalòric gegant. Tots els materials magnètics mostren un cert efecte magnetocalòric, però és molt important que aquest sigui el més gran possible, donat que amb la mateixa quantitat de material generariem més energia o aconseguiríem salts tèrmics adiabàtics majors (ΔT_{ad}). Aquest efecte magnetocalòric gegant pot ser aconseguit per la pròpia composició del material mateix, o pel fet que prop de les temperatures del treball el material presenti canvis de fase de primer o segon ordre. Alhora l'efecte magnetocalòric depèn del camp magnètic extern generat, a més alt aquest, més gran serà l'efecte magnetocalòric, malgrat que aquesta relació no és lineal, sinó que a partir d'un cert camp el factor de proporcionalitat sol baixar fins a la saturació.
2. Absència d'histèresi tèrmica i magnètica. Els processos amb histèresi són indesitjables perquè d'una banda són signe de presència d'irreversibilitats en les transformacions, fet que provocarà pèrdues energètiques que minvaran el potencial efecte magnetocalòric i en general dificultaran assolir altes freqüències de treball, de forma que s'acabaria generant menys energia o s'aconseguirien salts tèrmics adiabàtics menors (ΔT_{ad}).
3. Temperatura de Curie pròxima a la temperatura de treball, per aprofitar el canvi de fase magnètica de segon ordre.

4. Alta resistència elèctrica per evitar corrents de Foucault per la variació de camp magnètic en els processos de magnetització i desmagnetització adiabàtics.

5. Alta conductivitat tèrmica per facilitar els processos de transferència de calor (i per tant l'eficiència de la màquina que implementi el cicle).

6. No toxicitat i baix impacte ambiental.

7. Resistència a la corrosió, baix desgast i bona estabilitat. Aquestes propietats assegurarien que el material magnètic no es degrada i acaba perdent, amb el temps o amb l'ús, les seves propietats.

8. Baix cost de fabricació.

En la recerca de nous materials magnètics per aplicacions de refrigeració magnètica és habitual que en la recerca de candidats s'analitzin els dos primers punts, donat que són els que marcaran el potencial del material en el seu ús en la refrigeració magnètica a temperatura ambient.

Històricament el material en estat pur que ha presentat les millors propietats és el gadolini (Gd). La temperatura de Curie del gadolini es troba a 294 K, i el seu efecte magnetocalòric resulta aproximadament en una variació de temperatura adiabàtica (ΔT_{ad}) de 2,8 K per cada Tesla de camp magnètic extern aplicat. A mesura que el camp augmenta, ΔT_{ad} tendeix a disminuir fins als 2 K/T [**Bouchevara, 2012**]. Sabent que els camps magnètics externs difícilment superen els 2 T amb imants permanents o els 10 T (en aparells de ressonància magnètica) amb electroimants, fa que la variació de temperatura adiabàtica (ΔT_{ad}) màxima assolible es trobi al voltant dels 20 K. Aquest fet és una de les principals mancances dels materials magnètics. Cal fer notar que en cicles de compressió de vapor, emprant p. ex. amoníac com a refrigerant, els salts tèrmics (diferència entre focus calent i fred) comparables amb ΔT_{ad} que se solen assolir són fàcilment de 80 K o inclòs superiors.

Tanmateix el gadolini pur no és el millor material per aplicacions de refrigeració magnètica, malgrat que sigui molt popular en prototips, donat que les seves propietats estan molt ben tabulades i són fàcils de modelitzar, pel que per fer proves és molt emprat. En tot cas, el gadolini és un material car, pertanyent al grup de terres rares i amb poca resistència a la corrosió sobretot d'aigua, fet que tampoc el fa el més pràctic d'usar en refrigeradors magnètics, si aquests fossin comercials.

Des de fa temps que la recerca s'orienta a buscar aliatges (que continguin o no gadolini) que millorin les seves prestacions. El 1997 es va descobrir l'efecte magnetocalòric gegant del $Gd_2Ge_2Si_2$ [Pecharsky, 1997] que presenta valors d'efecte magnetocalòric del doble que el gadolini pur. A partir d'aleshores, la recerca de nous materials magnètics per a aplicacions de refrigeració magnètica no s'ha aturat. A la Fig. 3.12 es presenten alguns valors de capacitat de refrigeració (RC) mesurats a un camp magnètic extern de 5 T (en cicles de compressió de vapor seria l'equivalent de l'efecte refrigerant) de diversos aliatges on també s'inclou el seu rang de temperatures de treball [Zhang, 2018].

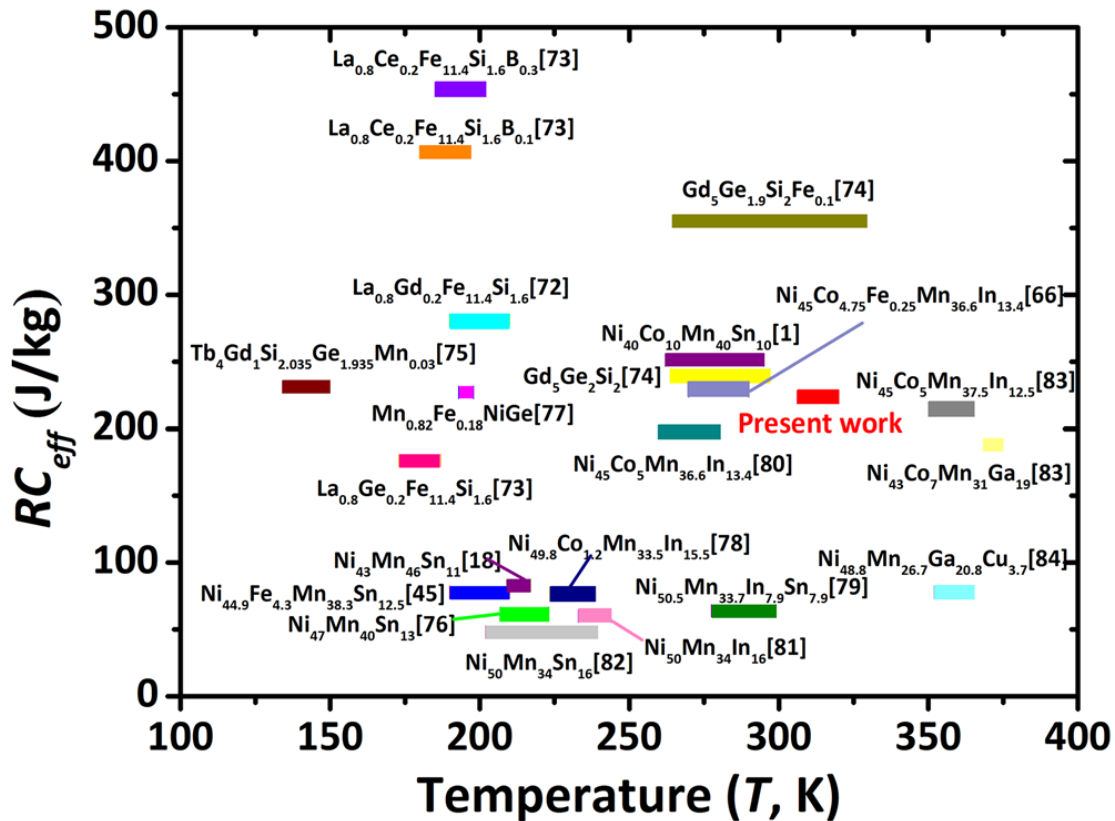


Fig. 3.12.- Capacitat refrigerant RC mesurada sota un camp magnètic extern de 5 T i temperatures de treball de diversos aliatges [Zhang, 2018].

4.- Eines de producció i anàlisi.

En aquest capítol es descriuen els diferents equips i tècniques emprades en aquest treball, tant per la producció dels aliatges com per la seva caracterització.

4.1.- Producció dels aliatges.

En aquest apartat es descriuen els equips i tècniques emprades en la producció i conformació dels aliatges objecte d'estudi.

4.1.1.- Arc Melting.

L'equip d'arc melting, o forn d'arc elèctric, és un forn que permet assolir la temperatura de fusió dels materials precursors per tal que formin un aliatge homogeni. La temperatura s'assoleix mitjançant un arc voltaic entre una punta i una placa base normalment refrigerada. Aquests tipus de forns poden assolir típicament temperatures d'uns 3000°C.

A la següent figura Fig. 4.1 es pot veure l'equip.



Fig. 4.1.- Imatge del «Compact Arc Melter MAM-1» de la casa Edmund Bühler.

Amb l'equip d'Arc Melting s'obtenen els aliatges en forma de massís a partir dels precursors elementals.

En aquest estudi s'empra el model «Compact Arc Melter MAM-1» de la casa comercial Edmund Bühler, que disposa d'una punta de tungstè i una placa base de coure, refrigera per aigua.

L'equip permet de treballar sota atmosfera controlada, fusionant un màxim de 20 g i permetent d'arribar a temperatures de 3500°C.

4.1.2.- Melt Spinning.

Hi ha múltiples tècniques de solidificació ràpida, l'emprada en aquest treball per a obtenir els aliatges en forma de cinta a partir dels massissos és la tècnica del melt spinning.

La tècnica del melt spinning, també coneguda com de la roda freda, és una tècnica de tipus planar flow càsting. Aquesta és una tècnica de refredat ràpid que permet la conformació de massissos metàl·lics en forma de cintes.

Les tècniques de solidificació ràpida solen ser aquelles que aconseguen velocitats de refredament de més de 100 K/s, essent habitual arribar sense problema a velocitats de 10^5 K/s. En la tècnica de melt spinning les velocitats de refredament es troben al voltant de 10^6 K/s.

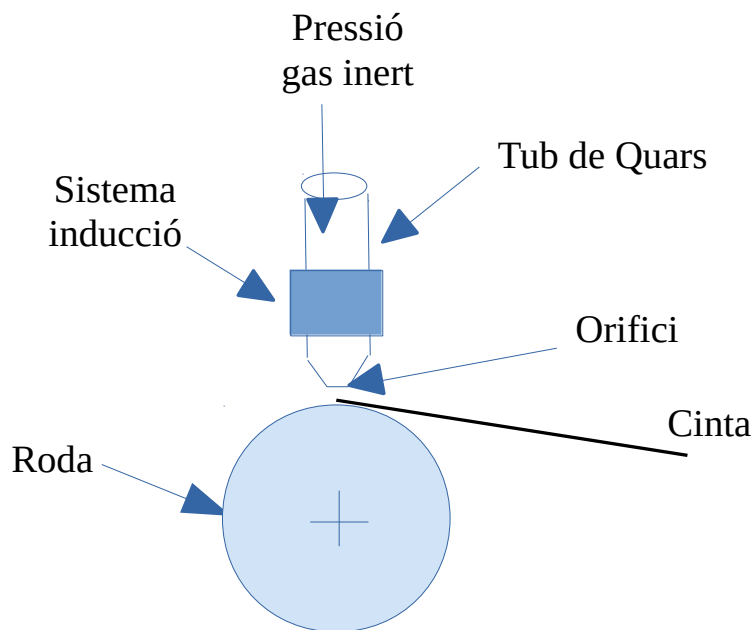


Fig. 4.2.- Esquema de funcionament de la tècnica de Melt Spinning.

La tècnica del melt spinning parteix de porcions de massís del material que són introduïdes en un tub de quars, on a l'extrem inferior s'hi practica un orifici de diàmetre controlat. Aquest tub, amb el seu orifici, es troba a una distància específica d'una roda metàl·lica (típicament de coure) de radi conegut i que gira amb

una velocitat angular determinada i constant. El massís que es troba a l'interior del tub de quars es fon per inducció d'alta freqüència, a partir d'un solenoide que l'envolta. Una vegada el massís es troba fos, gràcies a la pressió d'un gas inert dins el tub de quars, el material s'expulsa per l'obertura. En sortir per l'obertura el material fos entra en contacte amb la roda en rotació, que li provoca la solidificació quasi instantània (la roda sol ser d'un material amb una conductivitat tèrmica alta), conformant el material en llargues cintes. A la figura Fig. 4.2 es pot veure un esquema de funcionament de la tècnica de melt spinning.

Les característiques de les cintes conformades per melt spinning són molt sensibles a les condicions en què s'ha realitzat el procés. El gruix de la cinta, el seu paràmetre principal, depèn fortament del sobreescalfament del material per ser fos (afectant la viscositat del mateix) i la velocitat de gir de la roda. La distància entre l'orifici del tub de quars a la roda i la pressió del gas inert afecten la qualitat i homogeneïtat de la cinta obtenint, amb una combinació correcta de paràmetres, una cinta homogènia i evitant la formació de bombolles.

A voltes el material tractat per melt spinning pot contaminar-se, segons el gas inert emprat en el procés o segons les temperatures assolides en el procés de fusió, que poder arribar a fondre també parcialment el tub de quars, contaminant el material bàsicament amb silici.

L'equip de melt spinning emprat en aquest treball, que es pot veure a la figura Fig. 4.3, és el model «Melt Spinner SC» de la casa comercial Edmund Bühler, propietat del grup de caracterització de materials de la Universitat Politècnica de Catalunya. Aquest equip, que disposa d'un sistema de fusió per inducció, munta una roda de coure de 200 mm de diàmetre.



Fig. 4.3.- Imatge del «Melt Spinner SC» de la casa Edmund Bühler.

4.2.- Microscòpia electrònica de rastreig (MER/SEM) i microanàlisi (EDX).

La microscòpia electrònica permet l'estudi de l'estructura del material, la seva disposició i presumible creixement del gra, que dependrà dels processos de producció dels aliatges i les cintes, per tant l'anàlisi per microscòpia electrònica proporcionarà una primera informació de l'estructura dels aliatges, inclòs si aquesta estructura és de tipus austenític o martensític a temperatura ambient.

El microscopi electrònic emprat en aquest treball és un microscopi electrònic de rastreig (MER) o Scanning Electron Microscopy (SEM), de la marca Zeiss, model DSM960A, que permet alhora fer una microanàlisi amb espectroscòpia dispersiva de raig X (EDX). Aquesta tècnica permet de determinar superficialment la composició de la mostra. El model d'equip de EDX emprat en aquest treball és el Bruker Nano XFlash Detector 5010, amb capacitat de detectar elements de número atòmic igual o superior a 6.

La tècnica de EDX es basa en la interacció entre els raigs X i els diferents àtoms, que és diferent per cada element, pel que en permet identificar la seva presència o no.

El MER disposa d'una resolució de 3,5 nm, un voltatge d'acceleració d'1 a 30 kV i un augment útil de la imatge de x20 a x100000.

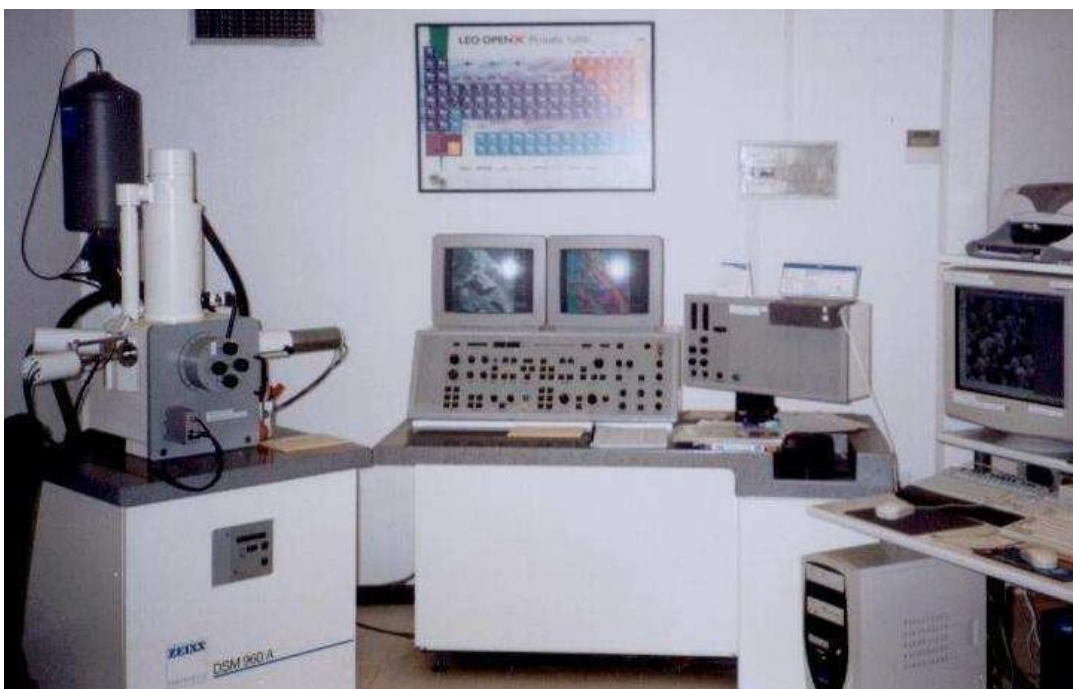


Fig. 4.4.- Imatge del microscopi electrònic «DSM960A» de la casa Zeiss.

4.3.- Difracció de raigs X.

La difracció dels raigs X és una tècnica no destructiva que permet determinar indirectament, a partir de la llei de Bragg, els angles característics de l'estructura cristal·lina dels diferents aliatges. Aquesta tècnica es basa en la interferència dels raigs X (constructiva o destructiva) en els diferents àtoms que formen els diferents plans cristal·logràfics.

El resultat d'una anàlisi per difracció de raig X és un difractograma on, pels diferents angles (proporcionals a les distàncies interplanars de l'estructura cristal·lina), es disposa d'una lectura de la intensitat de radiació. El conjunt d'aquests angles permet obtenir informació sobre l'estructura de la xarxa cristal·lina.

En aquest treball s'han emprat diferents equips i instal·lacions que empren la difracció de raigs X.

Per a mesures a temperatura ambient, dins les instal·lacions de la Universitat de Girona, s'ha emprat un equip que requereix mostres en forma de pols, marca Bruker AXS, model D8 Advance, que equipa un emissor de raig X amb ànode de Cu.

Per a mesures realitzades fora de les instal·lacions de la Universitat de Girona a temperatures per sobre de l'ambient s'ha acudit als serveis de recerca de la Universitat Rovira i Virgili, emprant un difractòmetre marca Bruker AXS, model D8 Advance, que equipa un emissor de raig X amb ànode de Cu, amb la possibilitat d'escalfar la mostra.

Algunes mesures pels aliatges dopats amb Fe s'han mesurat a les instal·lacions del beamline n°25 (EH1-Branch A) del «European Synchrotron Radiation Facility» (ESRF) que es troba a Grenoble (França). Aquestes instal·lacions permeten el control de temperatura, però només per temperatures inferiors a l'atmosfèrica. El sincrotró emprava una radiació amb una longitud d'ona de 0,56518 Å generada amb una energia de 20 KeV. El difractòmetre emprat és d'alta resolució, heavy-duty, de tipus vertical amb un goniòmetre theta-2theta preparat per la mesura d'angles des de 5° fins 35°. Les mostres analitzades al ESRF han estat possible gràcies a un ajut del ministeri de Ciència i Tecnologia ESRF 2016 25-01-1003.

A continuació es mostra una imatge de l'equip del ESRF.

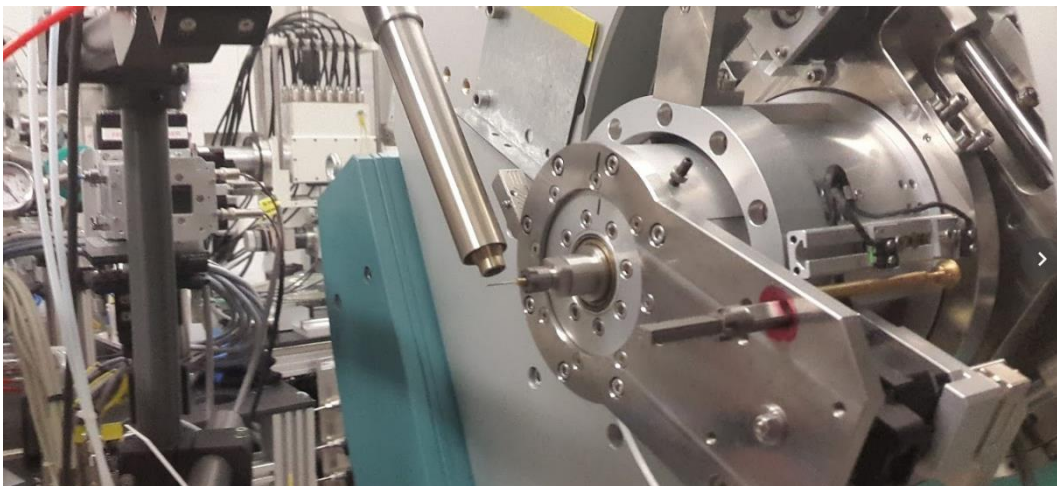


Fig. 4.5.- Difractòmetre en el beamline n°25 del ESRF.

4.4.- Calorimetria diferencial (DSC).

La tècnica de calorimetria emprada és l'anàlisi calorimètrica diferencial (DSC). Aquesta tècnica es basa en mantenir en equilibri tèrmic la substància a mesurar i una substància de referència inerta. El sistema es troba sotmès a velocitats d'escalfament o refredament determinades i controlades, així doncs es pot mesurar l'evolució del flux de calor en funció de la temperatura. D'aquesta manera es pot obtenir informació per descriure els processos físics i químics de la mostra a caracteritzar, sobretot transicions de fase estructural dels materials, en el cas que ens ocupa variació de calor durant els canvis estructurals de martensita a austenita i viceversa.

En aquest estudi, les mesures de calorimetria s'han realitzat pels serveis tècnics de recerca de la Universitat de Girona. Els equips emprats han estat un calorímetre DSC de rastreig de la marca Mettler Toledo, model DSC 822e per a les mesures que es trobin sempre per sobre la temperatura ambiental (com és el cas dels aliatges dopats amb Co) i un calorímetre DSC de rastreig de la marca TA instruments, model DSC Q 2000 per a les mesures que requereixin treballar a temperatures inferiors a la temperatura ambiental, fins als 123K.

En ambdós casos, l'atmosfera inert ha estat generada amb argó, amb un cabal de 40 ml/min.

A continuació es mostra una imatge de l'equip de Mettler Toledo que disposen els serveis tècnics de recerca de la universitat de Girona.



Fig. 4.6.- Calorímetre Mettler Toledo model DSC 822e.

4.5.- Magnetometria.

Les mesures magnètiques a les mostres s'han realitzat als serveis de recerca de la Universidad del País Vasco, al Servicio General de Investigación (SGIker).

S'han emprat dos tipus diferents de magnetòmetres, un de marca Quantum Design, de tipus Physical Property Measurement System (PPMS) model 6000, que permet generar un camp magnètic màxim de 9 T i arribar a temperatures de 750 K.

L'altre magnetòmetre emprat és de mostra vibrant (VSM) de la marca Cryogenic, sèrie Cryogen Free Measurement System (CFMS) que permet generar un camp magnètic màxim de 14T amb imant superconductor refrigerat amb He.

Hi ha diversos magnetòmetres segons el seu principi de funcionament, però tots ells mesuren la magnetització o moment magnètic d'una mostra de material, controlant bàsicament la temperatura i el camp magnètic extern a què està sotmès. Els resultats d'un magnetòmetre no només ens informen del comportament magnètic de la mostra, sinó també de les possibles transicions de fase magnètica o inclòs de les variacions d'entropia d'aquestes transicions (de forma similar a un calorímetre) però sota la influència de diferents camps magnètics.

A continuació es pot veure una imatge d'un dels magnetòmetres emprats en el present estudi, el Quantum Design PPMS model 6000.



Fig. 4.7.- Magnetòmetre Quantum Design PPMS model 6000.

5.- Metodologia.

En aquest apartat s'exposarà la metodologia seguida durant l'execució del present treball, en les seves diferents fases d'execució.

5.1.- Producció dels aliatges.

En aquest apartat es presentaran les tècniques per a la producció dels aliatges, per finalment conformar-los com a cintes. Les tècniques de producció aplicades són, primerament, la conformació dels aliatges en forma de massís amb tècniques de arc melting i la transformació de massís a cinta amb tècniques de melt spinning.

Cal destacar que el dopatge amb Fe i Co compleix amb la regla de Hume-Rothery que la variació de radis atòmics entre el component original i el dopat ha de ser inferior al 15% per evitar l'aparició de fases distintes.

A la següent Taula 5.1 es mostren els radis atòmics covalents [Cordero, 2008].

	<u>Radi atòmic covalent</u> <u>(pm)</u>
Ni	1,24
Mn	1,39
Sn	1,39
Fe	1,32
Co	1,26

Taula 5.1.- Radis atòmics covalents dels elements precursors de l'estudi.

Es pot calcular que la variació de radi atòmic del dopatge amb Fe o Co té variacions inferiors al 15%, pel que no es preveu l'aparició de fases de composició no homogènia.

5.1.1.- Producció per Arc Melting.

Primerament els pesos dels precursors dels aliatges han hagut de ser calculats i pesats per assolir aproximadament uns 5 g d'aliatge amb la seva composició nominal desitjada. Els precursors s'han seleccionat d'elevada puresa per cadascun dels components, segons la Taula 5.2:

<u>Precursor</u>	<u>Presentació</u>	<u>Puresa</u>
Ni	Fil	> 99,995%
Mn	Peces irregulars	> 99,95%
Sn	Grànuls	> 99,9%
Co	Peces irregulars	> 99,9%
Fe	Grànuls	> 99,98%

Taula 5.2.- Característiques de presentació dels metalls precursors.

Els precursors s'han fos per a generar un massís per arc melting, a partir de l'equip model «Compact Arc Melter MAM-1», descrit a l'apartat 4.1.1.-, refrigerat per aigua i sota una atmosfera controlada i inerta d'argó. Els massissos s'han fos tres cops per tal d'assegurar una bona homogeneïtat sobre una placa de coure.

L'arc s'obté per una descàrrega elèctrica entre la placa de coure i una punta de tungstè. L'arc permet d'assolir les temperatures necessàries per a la fusió dels materials precursors en atmosfera controlada d'argó. L'atmosfera controlada d'argó s'aconsegueix fent prèviament el buit a la cambra i després s'introdueix a pressió l'argó fins assolir els 1,1 bar de pressió. Aquest procés es repeteix 3 cops. L'atmosfera inerta evita l'oxidació de les mostres. Sobre la placa es col·loca també una bola de Titani sòlid que prèviament a cada fusió de la mostra es fon, ja que al tenir la propietat d'absorbir oxigen, tendeix a disminuir el risc d'oxidació de la mostra.

5.1.2.- Producció per melt spinning.

Els massissos s'han sotmès a un procés de melt spinning per ser conformats en forma de cinta. l'instrument emprat ha estat el model «Melt Spinner SC» de la casa comercial Edmund Bühler, descrit a l'apartat 4.1.2.-.

Els paràmetres del procés de generació de les cintes han estat una velocitat lineal de la roda de 48m/s, una atmosfera inert d'argó a 400 mbar, una sobrepressió d'injecció de 500 mbar i una distància entre la roda i l'injector de 3 mm.

En la conformació de cintes basades en precursors Ni Mn Sn Fe, interessarà variar el gruix per comprovar com afecta el comportament de la cinta. Per tal de produir a un gruix superior es reduirà la distància entre la roda i l'injector a 1,5 mm.

Tot el procés s'ha realitzat en una atmosfera inert d'argó, que s'ha aconseguit fent el buit a la cambra i introduint el gas inertitzant fins a la pressió de treball.

En aquestes condicions de treball s'han obtingut cintes d'uns 2 o 3 mm d'amplada i de llargada molt variable. El gruix de les cintes es troba entre els 10 i els 30 μm .

A les cintes resultants, no se'ls ha aplicat cap tractament tèrmic.

5.2.- Contaminació de les mostres en el procés de producció / conformació.

En el procés de producció dels aliatges, durant la conservació i en els processos de conformació en forma de cintes, els aliatges poden patir modificacions de la seva composició de disseny, bé per pèrdues en el procés de producció (possible tendència a la reducció de la concentració de Mn per evaporació [Zheng, 2013]) o bé sigui per la contaminació de les mostres per possibles reaccions de l'aliatge amb l'ambient, per tractaments de les mostres per ser caracteritzades per microscòpia electrònica (com podria ser l'aparició de C) o per impureses procedents dels tubs de quars (com podria ser el Si) emprats en el procés de fusió dels aliatges per inducció per al melt spinning, etc.

No totes les contaminacions es tractaran igual, així doncs la contaminació per C deguda a la preparació de les mostres per ser analitzades per microscòpia electrònica, al ser purament superficial, s'obviarà dels resultats, ajustant la resta d'elements per prorrateig.

En canvi la contaminació per Si, sí que pot resultar important, atès que pot ser influent en diferents paràmetres. La influència més evident serà a la densitat mitjana d'electrons a la capa de valència, donat que els precursors originals de l'aliatge formaran típicament enllaços de tipus metàl·lic, mentre que el silici tendirà a formar enllaços de tipus covalent, el producte del qual no contribuirà al paràmetre de densitat d'electrons a la capa de valència de l'aliatge.

La influència de la contaminació per Si pot afectar també a l'estructura cristal·lina o el comportament tèrmic dels aliatges, donat que el Si tendirà a formar compostos amb el Ni (Ni_2Si o NiSi segons la temperatura [Kim, 2005]) o es podrà trobar en la seva forma cristal·lina pròpia, de manera que es poden manifestar com a fase cristal·lina separada de la principal o canviar les tendències de les temperatures de transició [Muthu, 2013].

5.3.- Caracterització morfològica i de composició per microscòpia.

5.3.1.- Preparació de les mostres.

La preparació de les mostres per a microscopi electrònic requereix que s'asseguri una bona conductivitat elèctrica, pel que al situar una mostra al portamostres, s'adhereix amb pistes de plata col·loidal per tal que la conductivitat sigui correcte. Per estudiar l'estructura interior de la mostra, aquesta s'ha de trencar i tornar a preparar.

A més a més, per la preparació de les mostres per una anàlisi EDX, aquestes s'han de recobrir de carboni, fet que pot provocar que en les composicions aparegui aquest carboni. Aquest carboni serà purament superficial i es pot negligir en l'anàlisi composicional. L'anàlisi EDX se sol considerar una tècnica d'anàlisi semiquantitatiu bàsicament superficial.

5.3.2.- Determinació del gruix de les cintes.

A partir de les micrografies i la seva escala es determinarà el gruix de les cintes. El gruix de les cintes és un paràmetre que alguns autors relacionen amb les condicions de producció de les cintes i que a través d'aquestes, tenen una influència en les temperatures de transició estructural [*Bachaga, 2015*].

Per tal de determinar el gruix de les cintes es mesurarà directament sobre les micrografies que mostrin el seu tall transversal. A cada micrografia es realitzaran 10 mesures de gruix a intervals regulars i que cobreixin la totalitat del tall de la cinta. Es proporcionaran els valors de gruix mínim, màxim i la mitjana aritmètica de totes les mesures.

En cas de constatar grans diferències, s'analitzarà més d'un tros de cinta, a més dels inicialment preparats per ser analitzats en MER.

En la següent figura es mostra una micrografia d'un tall transversal i les 10 mesures de gruix sobre ella.

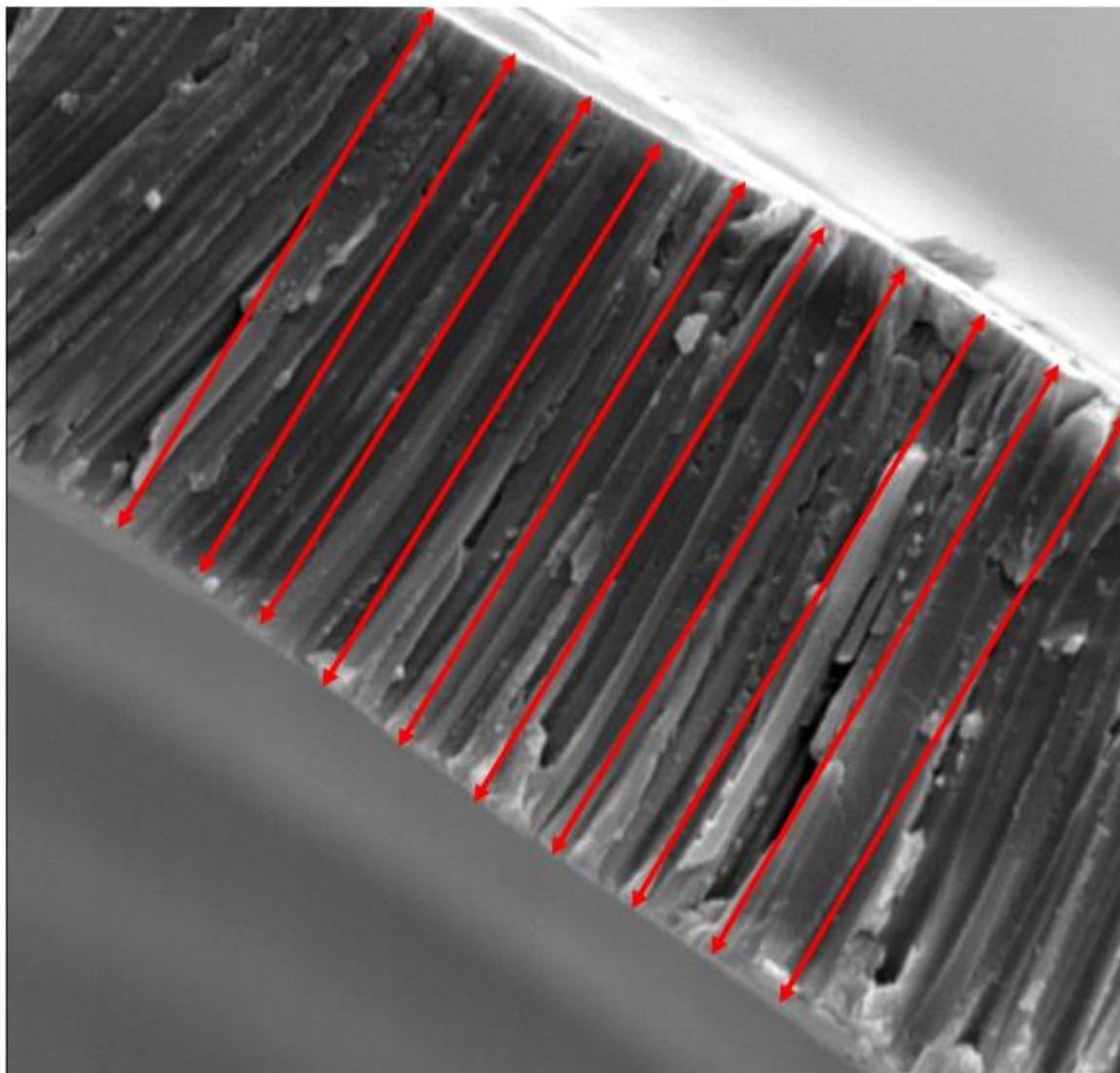


Fig. 5.1.- Esquema de mesura per determinar el gruix d'una cinta.

5.3.2.1.- Efecte dels paràmetres del procés de melt spinning en les mostres en el seu gruix.

A partir d'una configuració específica del procés de melt spinning, idealment el resultat hauria de ser cintes de característiques geomètriques similars, especialment el gruix. A la pràctica es pot comprovar que malgrat controlar els paràmetres de producció associats al melt spinning, el gruix de les cintes no serà sempre regular. El gruix és un paràmetre que influirà en els processos de formació de les mostres en forma de cinta i per tant pot tenir influència en l'àmbit termodinàmic.

Alguns autors com **[Bachaga, 2015]**, han investigat l'efecte dels paràmetres de producció de les cintes en les seves temperatures de transició, per aliatges amb composició $Mn_{49,3}Ni_{43,7}Sn_7$. Aquestes composicions són properes a les estudiades en aquest treball, així com les condicions de producció de melt spinning, pel que es prendran els resultats de **[Bachaga, 2015]** de referència.

Per les condicions de producció del procés de melt spinning emprades en aquest treball, velocitat lineal de la roda de 48m/s, una sobrepessió d'injecció de 500 mbar i una distància entre la roda i l'injector de 3mm, segons els resultats de [Bachaga, 2015] es podria esperar uns gruixos de cinta produïts de 11,8 μm .

5.3.3.- Tractament de les dades de microanàlisi (EDX).

En general, les dades de composició procedents de tècniques EDX solen ser superficials, pel que és important prendre diferents mesures. En el cas de les cintes les mesures s'han realitzat en diferents punts, com a mínim a la cara lliure de la cinta, la cara de contacte amb la roda del procés de melt spinning i en mostres que continguin una fractura de la cinta per tenir dades de la composició interior.

Donat el seu caràcter superficial, aquesta tècnica serà molt sensible a contaminacions de la mostra, de diversos orígens, que es manifestaran en els resultats però poden no estar presents a l'interior dels aliatges. Es considera una tècnica semiquantitativa.

En general, hi ha un tipus de contaminació molt comú, per C, a causa del tractament superficial que es fa de les mostres per poder ser analitzades. Aquesta contaminació, exclusivament superficial, no tindrà incidència en el comportament de l'aliatge, ni estructuralment, ni tèrmicament, pel que es descartarà des d'inici, prorratejant la resta d'elements.

Altres contaminants, però, susceptibles d'influir en el comportament de la mostra, sí, es tindran en compte.

En general, per poder treballar quantitativament amb els resultats de dades EDX, es calcula el valor mitjà de les diferents mesures realitzades. Aquest valor mitjà és correcte d'emprar sempre que no hi hagi cap gradient composicional, és a dir, la composició no variï en funció de la posició de mesura. En aliatges conformats com a cintes, per tant, que la composició no variï entre la cara lliure, la cara en contacte amb la roda del melt spinning i les zones fracturades.

5.3.3.1.- Densitat mitjana d'electrons externs

A partir de les dades de composició procedents de les dades EDX, un paràmetre important a calcular és la densitat mitjana d'electrons a la capa de valència. Aquest paràmetre és molt útil per caracteritzar el comportament d'un aliatge i representa la quantitat d'electrons disponibles a la zona de valència per la totalitat de l'aliatge.

En els aliatges ferromagnètics tipus Heusler es consideraran els electrons de les dues darreres capes electròniques com a electrons disponibles a la zona de valència.

A continuació es presenta el mètode seguit per realitzar el càlcul en el present treball.

En la següent Taula 5.3 es mostra la configuració electrònica i el nombre d'electrons de valència dels elements emprats per la producció dels aliatges Ni-Mn-Sn-Co-Fe i el Si com a contaminant.

<u>Element</u>	<u>Configuració electrònica</u>	<u>Número d'electrons de valència</u>
Ni	3d8 4s2	10
Mn	3d5 4s2	7
Sn	5s2 5p2	4
Co	3d7 4s2	9
Fe	3d6 4s2	8
Si	3s2 3p2	4

Taula 5.3.- Número d'electrons i configuració electrònica dels precursors dels aliatges Ni-Mn-Sn-Co-Fe.

A partir de la taula anterior, es pot calcular la densitat mitjana d'electrons a la capa de valència, emprant l'Equació 5.1.

$$e/a = \sum_{i=1}^m \frac{c_i \cdot a_i}{n}$$

Equació 5.1

On:

e/a: Densitat mitjana d'electrons externs.

n: Numero total d'àtoms (típicament el càlcul es realitza en base 100 i en funció del % atòmic.).

c: Nombre d'àtoms per cada element en funció del % atòmic.

a: Nombre d'electrons externs per cadascun dels elements.

5.4.- Caracterització estructural per difracció de Raigs X.

Pel que fa a la difractometria de raigs X, a part de la mateixa realització dels difractogrames, és especialment important la identificació de la fase o fases presents, la indexació i la determinació dels paràmetres de cel·la. Aquestes tasques típicament es realitzen prenent un patró d'una base de dades i provant el seu ajust al patró, alhora que determinant els paràmetres de cel·la amb l'ajuda de mètodes com el de refinament de Rietveld. Aquesta aproximació s'ha demostrat difícil d'implementar en aquest treball, atès que per molts dels aliatges estudiats no es disposa de patrons fiables i programaris de reconeixement automàtics o semiautomàtics (com MAUD o JANA) són difícilment implementables pel fet que les estructures objecte d'estudi tendeixen a ser distorsionades per modulacions i programaris com el MAUD no permeten treballar amb aquestes modulacions.

Així doncs, la caracterització ha partit d'informació publicada per altres autors, amb composicions similars, típicament dels aliatges estudiats sense dopar (Ni-Mn-Sn), a partir dels quals s'han identificat i indexat les estructures cristal·lines.

Pel càlcul dels paràmetres de cel·la s'ha optat per desenvolupar un codi propi, basat en les equacions cristal·logràfiques.

5.4.1.- Realització dels difractogrames.

Per la realització dels difractogrames s'utilitza un monocromador secundari de grafit. La mostra se situa en un portamostres, en forma de pols (i per tant molturada) normalment.

En alguns casos, s'analitza també el portamostres, per corregir o identificar, a posteriori, els pics que puguin ser deguts a la seva influència.

La radiació (raigs X) emprats en les mesures han de ser d'alta energia i longituds d'ona de l'ordre d'1 Å. En els difractogrames realitzats amb l'equip Bruker AXS model D8 Advance, s'ha emprat radiació procedent d'ànode de Cu amb longitud d'ona de 1,5406 Å.

En el sincrotró de ESRF, la longitud d'ona emprada era de 0,56518 Å. Més detalls dels equips es poden trobar a l'apartat 4.3.-.

5.4.1.1.- Preparació de les mostres per a difracció de raigs X.

Pels difractòmetres Bruker AXS, model D8 Advance, amb geometria Bregg-Brentano s'utilitza un monocromador secundari de grafit i la mostra es redueix a pols mitjançant moltura manual.

Per les mostres mesurades al sincrotró ESRF, primerament les mostres se sotmeten a un procés de moltura manual amb un morter d'àngata, per posteriorment ser introduïdes en un tub capil·lar, tancat tèrmicament, que es col·locarà en el portamostres del difractòmetre fixat amb cera, tal com es pot veure a la figura Fig. 5.2.



Fig. 5.2.- Preparació d'una mostra per a difracció de raigs X.

5.4.2.- Identificació i indexació dels difractogrames.

La caracterització estructural a partir de la difracció, atès que molts dels aliatges estudiats no es troben en bases de dades existents, té dues etapes. Primerament cal identificar els diferents pics del difractograma, assignant a cadascun d'ells el seu índex de Miller corresponent. Per l'assignació dels índexs de Miller, cal primer identificar l'estructura cristal·lina prèviament. Aquesta identificació s'ha realitzat a partir d'altres autors que treballin amb composicions similars, els resultats dels quals s'han pres com a patró. Aquest procediment es pot realitzar perquè en aquest treball es dopen composicions que sí estan àmpliament estudiades, bàsicament les basades en precursors Ni, Mn i Sn. Cal també veure les seqüències d'evolució de les estructures cristal·lines identificades per diferents autors, tal com es presenta a l'apartat 5.4.4.-. La identificació de cadascun dels índexs de Miller individualment s'ha realitzat bàsicament per un criteri de proximitat amb el patró, mantenint l'estructura original del mateix i no atenent especialment a la intensitat dels pics, donat que aquesta podria variar en funció de la textura de la mostra. En una segona etapa, un cop s'ha indexat el difractograma, s'han calculat els seus paràmetres de cel·la amb el programari desenvolupat especialment a tal efecte i que es comenta en el següent apartat 5.4.3.-.

5.4.2.1.- **Efectes estructurals de la contaminació de mostres.**

La influència de la contaminació per Si podria afectar a l'estructura cristal·lina donat que el Si tendirà a formar compostos amb el Ni o a presentar-se en la seva forma cristal·lina en solitari.

Si tendeix a formar una fase en solitari, es poden presentar pics als angles definits per l'estructura cristal·lina del Si, tabulada en diferents bases de dades, per exemple la fitxa ICSD collection code: 030101.

Si tendeix a formar compostos amb el Ni, el compost que formarà la contaminació de Si serà de la família dels siliciürs de níquel (NiSi i Ni₂Si). La forma del siliciür de níquel dependrà bàsicament de la temperatura, tal com descriuen diferents autors, com per exemple **[Kim, 2005]**. Per sota d'entre 250°C i 300°C trobarem el compost Ni₂Si, mentre que per sobre d'aquestes temperatures trobarem el NiSi.

En temperatures inferiors a 250/300°C, el Ni₂Si presenta 2 pics principals, als angles 2·θ (radiació basada en anticàtode de Cu) de 46,1° i 48° **[Kim, 2005]** que es manifestaran en el difractograma. D'altres pics del compost Ni₂Si poden també manifestar-se. Per identificar-los s'empra el patró de la base de dades del NIST (National Institute of Standards and Technology) numero 65-1931.

A temperatures superiors als 250/300°C, el silici tendeix a formar NiSi, que presenta un únic pic important, a un angle 2·θ (radiació basada en anticàtode de Cu) de 46,6° **[Kim, 2005]**.

5.4.3.- Determinació dels paràmetres de cel·la.

Un cop els difractogrames de raigs X s'han realitzat, s'han identificat segons les seqüències d'evolució de l'estructura cristal·lina i s'han indexat prenent com a patró d'altres autors (especificant en cada difractograma en quin autor o autors es basa la indexació), finalment es pot determinar els paràmetres de cel·la de cadascun dels difractogrames.

L'estructura física dels materials sòlids depèn de la posició i les relacions dels àtoms que el componen. Aquesta posició sol prendre disposicions típiques (cúbiques, tetragonals, ...) que es van repetint múltiples vegades en tot l'espai tridimensional. En alguns casos, aquestes estructures perfectes definides anteriorment, poden quedar modificades per les transformacions dels mateixos materials, creant-se distorsions i alteracions, com per exemple les descrites a l'apartat teòric 3.2.-. Aquestes alteracions i distorsions es donen també a la transformació martensítica, que pot donar lloc a estructures anomenades modulades. En tot cas, estigui l'estructura cristal·lina afectada per distorsions, si aquestes no són produïdes per efectes locals, afectaran tota l'estructura del material i s'aniran repetint per tota l'estructura cristal·lina.

És interessant reduir l'estructura cristal·lina a la seva cel·la unitària, que seria el grup més petit d'àtoms que fruit de la repetició de la seva disposició formarien l'estructura cristal·lina completa. Aquestes cel·les unitàries solen tenir diferents formes i poden contenir els àtoms de diferents maneres. Les diferents formes que poden adoptar les cel·les unitàries són cúbica, hexagonal, romboïdal, tetragonal, ortoròmbica, monoclínic i triclínic. Les disposicions dels àtoms que acomodin les formes anteriorment esmentades poden ser disposicions primitives, centrades en la base, centrades a les cares o bé centrades al cos. Totes les combinacions de formes i disposicions no són possibles, i les combinacions possibles acaben essent 14, que configuren les conegudes com a 14 xarxes de Bravais **[Smith, 2003]**.

Aquestes 14 xarxes de Bravais, en alguns casos, tal com s'ha comentat anteriorment, poden patir distorsions i dislocacions que fan que la cel·la unitària creixi, donat que ha d'acomodar en el seu interior aquestes distorsions, pel que a l'hora de comparar les dimensions de diferents cel·les unitàries, encara que tinguin la mateixa forma, pot ser difícil.

En tot cas, interessarà de conèixer les dimensions d'aquesta cel·la unitària per veure com s'empaqueten els àtoms en els diferents aliatges i les diferents formes cristal·lines que pren cada aliatge.

Pel càlcul dels paràmetres de cel·la, s'ha optat per emprar les relacions cristal·logràfiques bàsiques per les estructures cristal·lines que es troben en els diferents aliatges analitzats en aquest treball. Aquestes estructures són la Cúbica, Tetragonal, Ortoròmbica i Monoclínica. A la següent Taula 5.4 es presenten les expressions matemàtiques que relacionen la distància interplanar (d) de l'estructura cristal·lina (determinable a partir de la llei de Bragg per cada pic del difractograma a partir de la seva posició angular) segons el pla o direcció determinat per l'índex de Miller associat a cada pic (h, k, l) i el conjunt de paràmetres de cel·la. Aquests paràmetres de cel·la poden tenir des d'un sol paràmetre (per exemple el costat de la cúbica) fins a 4 paràmetres en el nostre treball (per exemple l'estructura monoclínica, que per ser definida requereix els tres costats (a, b, c) de la figura ortoròmbica més l'angle d'inclinació β de la mateixa) [Smith, 2003].

<p>Cúbica:</p> $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
<p>Tetragonal:</p> $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
<p>Ortoròmbica:</p> $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
<p>Monoclínica:</p> $\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2(\beta)} \cdot \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \cdot \sin^2(\beta)}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2 \cdot h \cdot l \cdot \cos(\beta)}{a \cdot c} \right)$

Taula 5.4.- Equacions cristal·logràfiques de diferents estructures cristal·lines.

5.4.3.1.- Plantejament de l'algoritme de càlcul.

El problema pel càlcul dels paràmetres de cel·la a partir de les equacions matemàtiques, malgrat que aquestes són relativament simples, és més complex del que sembla a priori.

Cada difractograma representa l'estructura cristal·lina que adopta un dels aliatges en unes condicions donades, bàsicament en aquest treball, condició de temperatura. A més, presenta una sèrie de pics que, en funció de la complexitat de l'estructura cristal·lina i els angles θ mesurats pel

difractòmetre, poden variar entre 3 o 4 en algunes estructures cúbiques fins més de 20 en algunes monoclíiques que poden presentar modulacions. Cadascun d'aquests pics té associat un angle, a partir del qual i emprant la llei de Bragg es pot transformar en la distància interplanar que es trobaria pels àtoms ordenats en aquesta direcció o pla determinat pels seus índexs de Miller (h,k,l) que també està determinat per cadascun dels pics, si aquests estan identificats segons els procediments detallats a l'apartat 5.4.2.-.

Per tant, per cada pic es pot aplicar l'equació corresponent a la seva estructura identificada i quedarien com a incògnites els diferents paràmetres de cel·la. Donat el nombre de paràmetres de cel·la i el de pics identificats als diferents difractogrames, es pot comprovar que habitualment (i sempre en aquest treball) es disposen de moltes més equacions plantejades (pics) que paràmetres de cel·la a calcular, fet que des d'un punt de vista matemàtic ens portaria a sistemes d'equacions no lineals i amb tota probabilitat incompatibles. Aquesta incompatibilitat matemàtica es donaria no tant perquè el sistema d'equacions no tingués solució, sinó perquè en tot procés de mesura real, amb tractament de dades etc, s'acumulen errors en la mesura dels diferents pics, de forma que no hi ha una solució única i ben determinada. En aquests casos hi ha diverses maneres de procedir. En aquest treball s'ha optat per definir una variable d'error global per tot el difractograma i s'intentarà trobar la solució que minimitza aquest error. Aquest procés seria l'equivalent al procés de refinament que segueixen d'altres mètodes ja establerts com el mètode de Rietveld.

Paràmetre d'error a optimitzar.

Després d'analitzar varies possibilitats, el paràmetre d'error per valorar la bondat dels paràmetres de cel·la serà la suma de l'error en la distància interplanar de cadascun dels pics entre el difractograma real i el calculat a partir de les equacions cristal·logràfiques.

D'una banda, cada pic d'un difractograma es dona a un angle θ determinat, a partir del qual i mitjançant la llei de Bragg es pot calcular la distància interplanar del pla o direcció cristal·logràfica definida per l'índex de Miller assignat. Alhora, per cada conjunt de paràmetres de cel·la que es vulgui valorar la seva bondat, per cada pic i el seu índex de Miller associat, es pot calcular una distància interplanar. Així doncs, per cada pic de cada difractograma es disposarà del seu valor de distància interplanar mesurat (en aquest cas calculat a partir de l'angle θ , aquest sí, mesurat en la realització del difractograma) i un valor de distància interplanar calculat a partir d'uns paràmetres de cel·la concrets i les equacions cristal·logràfiques corresponents. Aquest error l'acabem de definir per cadascun dels pics d'un difractograma, per acumular-lo a un sol difractograma, se sumaran els errors de cadascun dels pics del difractograma. Per evitar que els errors per excés o defecte s'anul·lin entre ells, la suma es realitzarà a partir dels seus valors absoluts.

Així doncs, per cada conjunt de paràmetres de cel·la a analitzar, es definirà un únic valor d'error. Alguns paràmetres de cel·la poden ajustar-se molt bé a un pic concret, però potser malament a la resta,

pel que en sumar els errors de cadascun dels pics, de la forma anteriorment descrita, es pren en consideració igualment cada pic, independentment de la seva posició angular.

Per tant, el conjunt de paràmetres de cel·la que presenti el mínim error, serà aquell que millor representi el conjunt de distàncies interplanars derivades del difractograma i per tant el millor candidat a definir les dimensions de la cel·la unitària.

El principal desavantatge d'emprar l'error tal com s'ha definit anteriorment, és que aquest no és comparable entre difractogrames i que, de fet, la xifra d'error es fa difícil d'interpretar si és alta o baixa. Els errors no són comparables entre difractogrames pel fet que el nombre de pics identificats en cadascun d'ells no té perquè ser igual, ni tan sols en difractogrames d'estructures cristal·lines similars. Quan més pics s'identifiquin en un difractograma, millor serà el càlcul, però també potencialment més alt serà el valor de l'error (donat que se sumaran més errors parcials de cada pic). Alhora això fa que sigui difícil valorar a partir de la xifra d'error, si aquest és molt alt o no.

Per pal·liar els dos problemes anteriors es definirà un error en percentatge definit com la ràtio de l'error definit anteriorment en valor absolut i el valor de la distància interplanar calculada a partir del difractograma. Aquest nou valor d'error relatiu es pot expressar en % i es pot aplicar a un sol pic d'un difractograma o a l'error acumulat en tot el difractograma, de manera que en aquesta última versió, vindria a ser l'error mitjà del conjunt de pics. En l'annex A4.- es presenta l'anàlisi dels errors de tots els difractogrames analitzats en aquest treball i del càlcul dels paràmetres de cel·la. Per a una millor interpretació s'oferiran els valors d'error corresponents al valor absolut, l'error relatiu mitjà i el pic que mostri el major error relatiu.

Cal però, aclarir per acabar, que la formulació d'aquests errors relatius són purament a efectes interpretatius i que pel que fa al càlcul del conjunt de paràmetres de cel·la òptim, el valor d'error que s'empra és l'absolut.

Generació dels conjunts de paràmetres de cel·la.

Un cop definida la forma en què es valorarà la bondat dels conjunts de paràmetres de cel·la, cal definir com es generaran aquests. Aquesta generació pot ser trivial, com per exemple amb un mètode d'escaneig on es proven tots els valors entre un mínim i un màxim o pot ser més sofisticat i heurístic, com per exemple l'aplicació d'algoritmes genètics o xarxes neuronals.

En aquest treball s'han realitzat proves prèvies, en casos particulars, emprant un mètode d'escaneig i algoritmes genètics i s'ha comprovat com la diferència en temps de càlcul ha estat mínima i per tant, s'ha acabat emprant un mètode d'escaneig per la generació dels conjunts de paràmetres de cel·la, pel fet de ser més senzilla i sistemàtica.

La implementació que es fa del mètode d'escaneig consisteix en la fixació, per cada paràmetre de cel·la, d'un valor mínim i màxim i un valor de pas. A partir del valor de pas es podran realitzar càlculs més o menys precisos donat que el valor de pas determinarà el nombre de decimals de càlcul dels paràmetres de cel·la. A partir de l'anteriorment esmentat, es generaran totes les combinacions possibles de conjunts de paràmetres de cel·la i s'avaluaran cadascun d'ells individualment.

Una opció que podria ser interessant d'integrar és la possibilitat que el programari avalués i seleccionés no un sol resultat, sinó un conjunt dels millors, per facilitar-ne l'anàlisi.

Descripció algorísmica

Algorísmicament, s'implementa tot allò descrit en aquest apartat, en un algoritme de cos principal. Aquest algoritme implementa la generació de conjunts de paràmetres de cel·la i fa les crides corresponents a subrutines que o bé calculen l'error o calculen la distància interplanar per cada cas.

Com que cada tipus d'estructura (cúbica, tetragonal, ...) ha d'implementar unes equacions diferents, el cos principal serà diferent per cadascun d'ells, també la generació de conjunts de paràmetres de cel·la serà diferent en funció del tipus d'estructura, donat que els conjunts de paràmetres de cel·la a generar seran també diferents.

El cos principal s'encarrega de llegir les dades dels pics del difractograma que s'entraran com una matriu i inclouran per cada pic el seu angle i els seus índexs de Miller corresponents. El cos principal genera els conjunts de paràmetres de cel·la segons els valors màxims i mínims fixats i a partir del pas especificat. Per cada element crida a la subrutina de càlcul de l'error ("cal_err") i emmagatzema aquest en una matriu (anomenada al codi "globalerr") que acumularà el resultat de tots els càlculs. Finalment, es cridarà a una subrutina ("opterrsm") que llegirà la matriu "globalerr" i en triarà el conjunt de paràmetres de cel·la que ostentin l'error absolut mínim, que s'oferirà com a resultat final.

La subrutina de càlcul d'error ("cal_err"), cridarà a les subrutines de càlcul de la distància interplanar a partir d'un pic del difractograma ("dhklpic") i de càlcul de la distància interplanar a partir dels paràmetres de cel·la i índex de Miller emprant l'equació cristal·logràfica corresponent ("monoclínic"/"tetragonal"/"ortoròmbic"/"cúbic") i en calcularà l'error pic a pic.

En la següent figura es veu la relació entre el cos principal (rutina principal) i la relació amb la resta de subrutines. Es presenta el cas per l'estructura monoclínic, que és el més complex i que de fet, tant per les estructures tetragonals com ortoròmbiques són molt similars. Per l'estructura cúbica, com que el conjunt de paràmetres de cel·la és d'alta simetria, de només un paràmetre (el costat del cub), aquest té una estructura més simple.

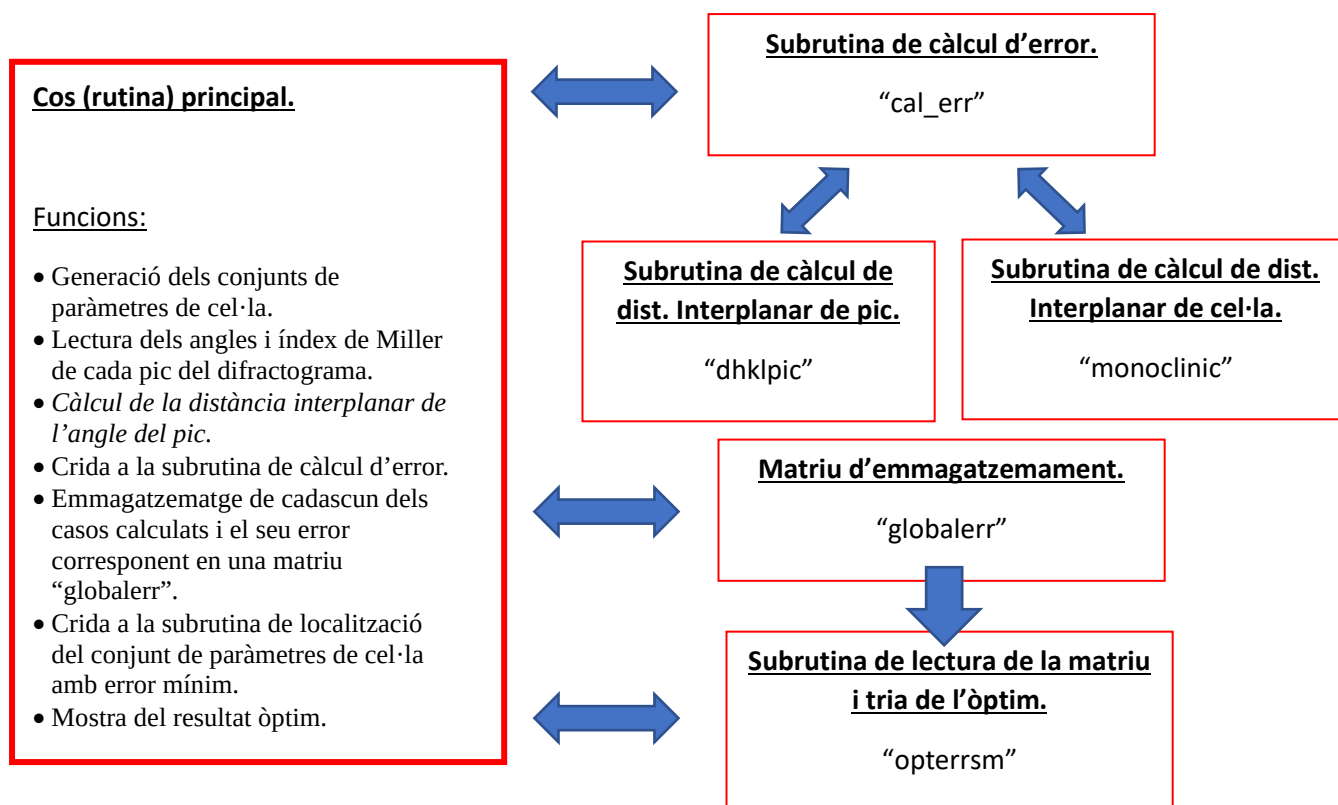


Fig. 5.3.- Estructura algorítmica del codi de càlcul del conjunt de paràmetres de cel·la òptims.

El llenguatge de programació emprat per implementar el codi és el .M de Matlab, plataforma on s'executaran i es realitzaran tots els càlculs.

El codi per la geometria de cel·la unitària, tipus monoclinica, es troba en el present treball a l'annex A2.-. El codi pel càlcul de la resta de tipologies de cel·la unitàries, cúbica, tetragonal, ortoròmbica no s'inclou però són anàlogues a la monoclinica, però més simples donat que els paràmetres de càlcul són inferiors.

Verificació del codi

Els fonaments físics i matemàtics del codi són fàcilment verificables, malgrat tot, amb un codi d'aquest nivell de complexitat poden haver errors i s'ha de verificar que calcula correctament.

Per a aquesta verificació, el que s'ha fet és prendre de la bibliografia del mateix treball, diferents difractograms treballats i amb els paràmetres de cel·la calculats per diferents autors i s'han introduït al codi i analitzat els resultats.

Els difractograms analitzats s'ha intentat que corresponguin a tots els tipus possibles de geometries i disposicions atòmiques diferents possibles, dins el marc del present treball.

En l'annex A3.-, es poden veure els resultats dels diferents difractogrames ja identificats i calculats a la bibliografia i els resultats que ofereix el codi desenvolupat expressament en el present treball per cadascun d'ells.

En general si es miren els resultats, són tots bastant correctes, tenint en compte que el mètode emprat en aquest treball és diferent i implementat especialment.

També es pot observar com els pitjors resultats els trobem en les estructures monoclíiques on s'observen errors màxims, respecte als valors aportats pels diferents autors referenciats, d'entre el 5% i el 6%, no en tots els paràmetres de cel·la, però tan sols un tingui un error important aquest es traslladarà ràpidament al volum. Aquests errors en les estructures monoclíiques, es donen segurament perquè són les que tenen el conjunt de paràmetres de cel·la major (a , b , c , β) i en alguns casos les anàlisis no es podien fer directament, sinó que primer s'havia de calcular el primer decimal, veure l'òptim, restringir els valors mínims i màxims i recalculer el segon decimal, etc. La resta d'estructures es podia calcular directament. En la resta d'estructures l'error se sol trobar generalment per sota de l'1%, sobretot en les estructures cúbiques.

En la verificació, a més de comprovar si el codi donava valors similars als de la bibliografia, s'ha pogut avaluar el seu funcionament i limitacions.

En general els temps de càlcul dels paràmetres de cel·la d'un difractograma no superen els 20 minuts en computadores personals, excepte per estructures monoclíiques, on el càlcul s'ha de realitzar per parts. En cap cas són necessàries eines de supercomputació.

En tot cas, la limitació del codi no és tant el temps d'execució, que se sol trobar per sota dels 20 minuts anteriorment esmentats, sinó en la memòria que ocupa la matriu global d'errors, que en alguns casos pot arribar a exhaurir la disponible. En aquests casos, que només es donaven en estructures monoclíiques, s'ha realitzat el càlcul decimal a decimal, tal com s'ha comentat en aquest mateix apartat. Per tot plegat no s'ha optimitzat més el codi, perquè ja cobreix les nostres necessitats. En tot cas, la gestió de la memòria, i evitar que tots els resultats hagin de ser emmagatzemats serien els principals aspectes a millorar de cara al futur del codi.

5.4.4.- Evolució de l'estructura cristal·lina en funció del paràmetre e/a .

Donat que la identificació de les estructures cristal·lines es realitza per comparació amb estudis d'altres autors, per aliatges amb composicions i morfologia similars, és important presentar els resultats d'altres autors, ja que no tots coincideixen. Tanmateix, més enllà de l'estructura cristal·lina a

temperatura ambient, resulta interessant l'evolució d'aquestes estructures en funció de la temperatura i composició i en aquest sentit també diferents autors, que treballen amb composicions similars, proposen diferents seqüències d'evolució de l'estructura cristal·lina, que depenen bàsicament de les temperatures de transició, del paràmetre e/a , o de la conformació morfològica de l'aliatge (cinta, massís, ...).

Kenke et al. [**Krenke, 2005b**] identifica les estructures cristal·lines per aliatges produïts en forma de massís amb precursors Ni-Mn-Sn. Les estructures martensítiques són identificades segons la seqüència $L1_0 \rightarrow 14M \rightarrow 10M$ per temperatures de transició i paràmetre e/a decreixents. Les estructures austenítiques són identificades com a $L2_1$.

Zheng et al. [**Zheng, 2013**] identifica les estructures cristal·lines per aliatges produïts en forma de massís amb precursors Ni-Mn-Sn. Zheng confirma i amplia la seqüència proposada per Krenke. Les estructures martensítiques són identificades segons la seqüència $L1_0 \rightarrow 14M \rightarrow 10M \rightarrow 4O$ per temperatures de transició i paràmetre e/a decreixents. Les estructures austenítiques són identificades com a $L2_1$.

Wang et al. [**Wang, 2013**] identifica les estructures cristal·lines per aliatges conformats com a cintes i massissos amb precursors Ni-Mn-Sn. Wang també confirma la seqüència apuntada per Krenke i Zheng $L1_0 \rightarrow 14M \rightarrow 10M \rightarrow 4O$ per temperatures de transició i paràmetre e/a decreixents. Tanmateix Wang apunta que les estructures martensítiques també depenen del mètode de conformació de l'aliatge, de manera que identifica els massissos com a estructures cristal·lines $14M$ i les cintes com estructures $4O$.

Fukushima et al. [**Fukushima, 2009**] identifica una única estructura cristal·lina per aliatges conformats com a cintes i amb precursors Ni-Mn-Sn-Fe. La identificació correspon a una estructura $4O$.

Les referències que s'han presentat tenen composicions similars a les proposades en aquest treball. En forma de massís [**Krenke, 2005**] ha identificat estructures de tipus $L1_0$, $14M$ i $10M$, mentre que Zheng [**Zheng, 2013**] identifica també una estructura $4O$ a la sèrie. Pel que fa a la conformació de l'aliatge, en forma de cinta Wang [**Wang, 2013**] i Fukushima [**Fukushima, 2009**] han identificat estructures de tipus $4O$. A més, Wang ha observat que per a aliatges conformats en forma de cinta l'estructura cristal·lina $4O$ es dona amb major freqüència que segons les seqüències dels resultats de massissos haurien de resultar en estructures de tipus $14M$.

5.5.- Caracterització tèrmica per calorimetria.

La calorimetria diferencial (Differential Scanning Calorimetry - DSC) és una tècnica que permet mesurar la calor que intercanvia una mostra en variar-li la temperatura. La forma de realitzar la mesura consisteix en mantenir la mostra en equilibri amb un material de referència i es varia la temperatura del conjunt a velocitats controlades.

El resultat és la calor intercanviada per la mostra, exotèrmicament o endotèrmica, que permetrà analitzar els canvis de fase de la mostra, les temperatures i la forma en què es donen.

5.5.1.- Corbes calorimètriques (DSC).

Primerament és necessari el pesatge de la mostra, per tal de conèixer els valors específics de calor intercanviada per l'aliatge. Tota la mesura es realitza en atmosfera inerta. En les mesures d'aquest treball el gas emprat per inertitzar l'atmosfera de mesura ha estat l'heli, amb un cabal de 50 ml/min.

La mostra es posa en uns gresols per realitzar la mesura. Els gresols emprats són d'alumini, donat que aquests fonen a uns 600°C i no s'espera que s'arribi a aquest nivell de temperatures.

En l'anàlisi calorimètrica, tal com s'ha comentat, la mostra es diposita dins d'un gresol i, per tant, aquest influiria els resultats de la mesura. Per evitar la seva influència en la mesura, s'estudia alhora el comportament d'un altre gresol, exactament igual que el primer, buit, de manera que la mesura queda corregida en aquest aspecte.

Per la realització de les calorimetries tant l'escalfament com el refredament es realitzen a velocitats controlades i constants. En el present treball s'ha emprat una rampa de velocitat (β) de 10°C/minut.

5.5.2.- Determinació de les temperatures de transició estructural.

La determinació de les temperatures característiques de les transformacions martensítiques definides en la figura Fig. 3.8 i la Taula 3.1 es realitzarà pel mètode de les tangents [*Petrovsky, 2006*]. La

implementació del mètode de les tangents es realitzarà visualment, ajustant una recta tangent a l'evolució de la calorimetria abans i després de la situació de cada temperatura característica. La implementació es farà segons les dades originals de la calorimetria prenent la potència calorífica específica en funció del temps, tal com es pot veure en la figura Fig. 5.4, que mostra un exemple d'aplicació a un procés de transformació.

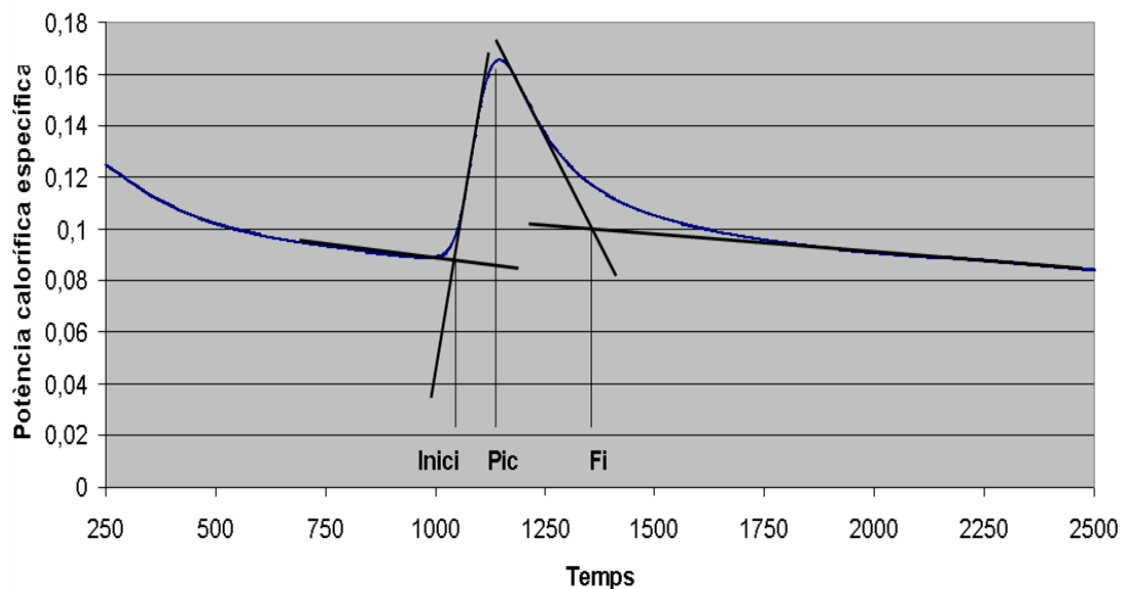


Fig. 5.4.- Exemple d'aplicació del mètode de les tangents (unitats arbitràries).

Tal com es pot veure a la figura Fig. 5.4, es considerarà la temperatura inicial i final del procés, la temperatura corresponent al temps on les dues tangents es creuen. Així mateix, es prendrà com a temperatura de pic la corresponent al temps on tenim la potència calorífica específica màxima (o mínima segons el procés).

5.5.3.- Determinació de les línies de base.

Aquesta línia de base pot ser definida com una recta o una corba seguint diferents principis. En el present treball, la línia de base es conformarà a partir d'una spline cúbica. Primerament i a partir del mètode de les tangents utilitzat en l'apartat 5.5.2.-, es localitzarà els punts on la tangent s'allunya de la corba calorimètrica, tal com es pot veure a la figura Fig. 5.5.

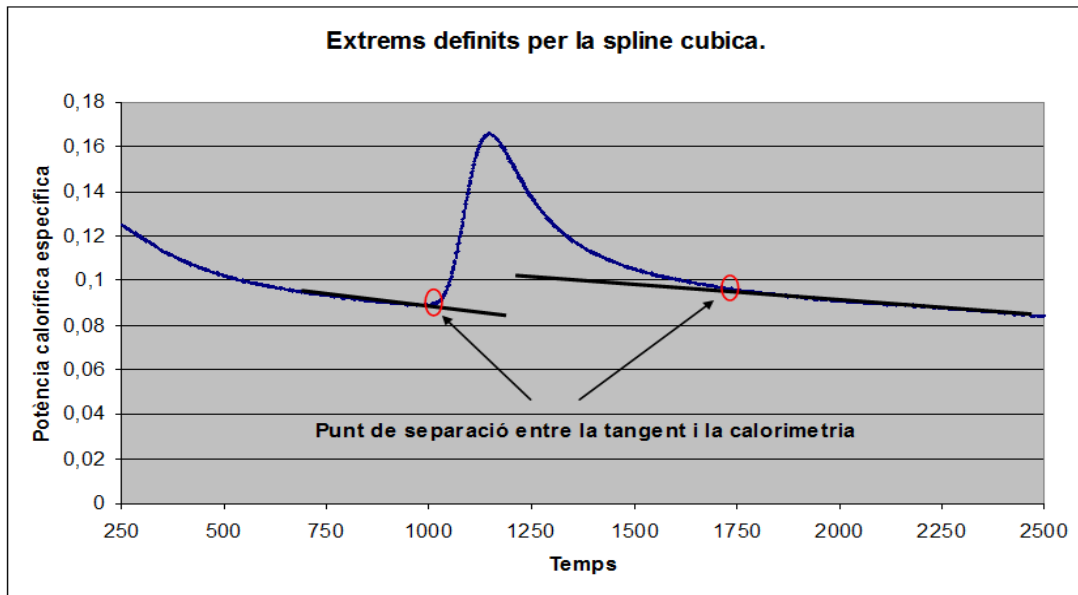


Fig. 5.5.- Criteri per la definició dels extrems per la spline cúbica (unitats arbitràries).

Un cop determinats els punts de separació entre la tangent i la corba calorimètrica, la spline cúbica es calcularà a partir dels 10 segons anteriors i posteriors a la transformació. A la figura Fig. 5.6 es pot veure l'interval que defineix pròpiament la transformació i la línia de base com a spline cúbica ajustada.

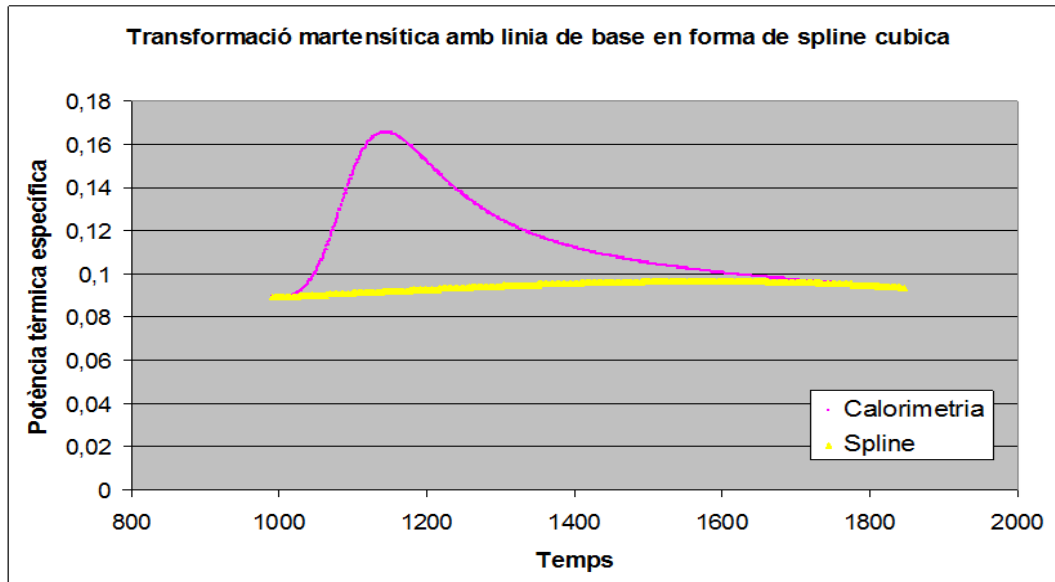


Fig. 5.6.- Aplicació d'una línia de base com a spline cúbica a una transformació (unitats arbitràries).

Les línies de base s'han determinat a partir d'un codi en visualbasic, implementat en el programari Excel. El codi emprat es pot consultar a l'annex A1.-.

5.5.4.- Caracterització termodinàmica.

A partir de les dades calorimètriques, a part de les temperatures característiques, hi ha tota una sèrie de paràmetres termodinàmics com la calor, l'entalpia i l'entropia intercanviades per les transformacions martensítiques que són fonamentals per la seva caracterització.

Per determinar els anteriors paràmetres, cal primerament definir la línia de base (baseline) a partir de la qual es realitzaran els càlculs. Aquesta línia de base es determina a partir del mètode descrit a l'apartat 5.5.3.-.

A partir de la corba calorimètrica es pot calcular directament la calor intercanviada pels processos de transformació, a partir de la següent expressió:

$$Q = (\text{Flux de calor (W/g)}(\text{Calorimetria}) - \text{Flux de calor (W/g)}(\text{línia de base})) \cdot \Delta \text{temps}(s)$$

Equació 5.2

També és immediat el càlcul de la variació d'entropia de la transformació a partir de les següents expressions (Equació 5.3 i Equació 5.4), prenent la calor calculada a l'Equació 5.2.

$$\Delta S = \int \left[\frac{1}{T} \left(\frac{dQ}{dt} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right)^{-1} \right] dT = \int \left[\frac{1}{T} \left(\frac{dQ}{dT} \right) \right] dT \approx \frac{Q}{T}$$

Equació 5.3

$$\Delta S \approx \frac{Q}{\bar{T}_{(\text{interval de mesura})}}$$

Equació 5.4

Pel que fa a l'entalpia, considerar-la igual a la calor intercanviada suposa considerar les transformacions com a reversibles, fet que a la pràctica no es dona, tal com demostra l'existència de la histèresi en les transformacions.

L'energia intercanviada en transformacions estructurals pot ser de dos tipus, elàstica (E_{el}) o irreversible (W_d)

L'energia elàstica és aquella invertida en deformar l'estructura cristal·lina per acomodar la cel·la a la nova fase austenita/martensita, a partir de deformacions elàstiques, l'energia de les quals és recuperable en la transformació oposada.

Alhora, l'energia irreversible és aquella destinada també a acomodar la cel·la a la nova fase austenita/martensita, però d'acord amb deformacions plàstiques, dislocacions, lliscaments o friccions, l'energia dels quals no és recuperable en la transformació oposada.

Tant l'energia dissipada de forma irreversible (Equació 5.6), com l'energia acumulada elàsticament (Equació 5.5) poden ser calculades per les següents expressions, essent ΔT_{el} i ΔT_d l'increment de temperatures elàstiques i irreversibles (o d'histèresis mitja) de l'aliatge [*Shamberger, 2009*].

$$E_{el} = \frac{1}{2} \cdot \Delta S \cdot \Delta T_{el}$$

Equació 5.5

$$W_d = \Delta S \cdot \Delta T_d$$

Equació 5.6

A continuació es pot veure la definició de les temperatures ΔT_{el} (Equació 5.7) i ΔT_d (Equació 5.8):

$$\Delta T_{el} = \frac{1}{2} \cdot [(A_f - A_i) + (M_i - M_f)]$$

Equació 5.7

$$\Delta T_d = \frac{1}{2} \cdot [(A_f + A_i) - (M_i + M_f)]$$

Equació 5.8

En calcular tant l'energia elàstica com l'energia irreversible, es prendrà un sol valor corresponent al cicle d'histèresi compost per les transformacions martensítics i austenítiques, que es poden calcular per separat. Per prendre un únic valor de variació d'entropia per cicle d'histèresi, es considerarà la mitjana aritmètica entre els valors de variació d'entropia mesurats per les transformacions martensítics i austenítiques.

Finalment l'entalpia es calcularà a partir de la següents expressions. El càlcul de l'entalpia diferirà en funció de si la transformació és martensítica (Equació 5.10) o austenítica (Equació 5.9), donat que la calor serà perduda per l'aliatge o absorbida respectivament.

$$\Delta H_A = Q_A + E_{el} + \frac{W_d}{2}$$

Equació 5.9

$$\Delta H_M = Q_M + E_{el} - \frac{W_d}{2}$$

Equació 5.10

En el càlcul del valor de la variació d'entalpia, tant martensítica com austenítica, anteriorment presentat, se suposa que l'energia dissipada irreversiblement en el cicle d'histèresi és simètrica i per tant, igual tant per la transformació martensítica com austenítica, per això es resta o es suma respectivament la meitat de l'energia dissipada irreversiblement (W_d).

A partir de les anteriors expressions, per cadascuna de les transformacions martensítiques o austenítiques i per cadascun dels aliatges es poden calcular els paràmetres termodinàmics corresponents.

5.5.5.- Efectes de la contaminació de mostres en les temperatures de transició estructurals.

Possibles contaminacions de les mostres poden provenir de restes de C procedent de la preparació de les mostres per a la realització de micrografies per microscòpia electrònica o de Si procedent de la fusió del gresol de quars en el procés de melt spinning.

La contaminació per C descrita sol ser superficial i no afecta ni estructuralment ni termodinàmicament les mostres. Tanmateix la contaminació per Si, en el procés de melt spinning, sí que s'origina en la conformació pròpia dels aliatges. Aleshores, aquest Si, sí, pot interactuar amb la resta de precursors.

Alguns autors com [Muthu, 2010] han estudiat l'efecte d'aquesta addició de silici en aliatges basats en Ni-Mn-Sn amb composicions molt similars a les estudiades en aquest treball, $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{13}$. L'addició de Si en substitució del Sn, generant aliatges $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{13-x}\text{Si}_x$ tendeix a disminuir les temperatures de transició estructural (M_i , M_f , A_i i A_f) mentre el percentatge substituït sigui inferior al 3%. En la següent figura Fig. 5.7 es mostra aquest comportament.

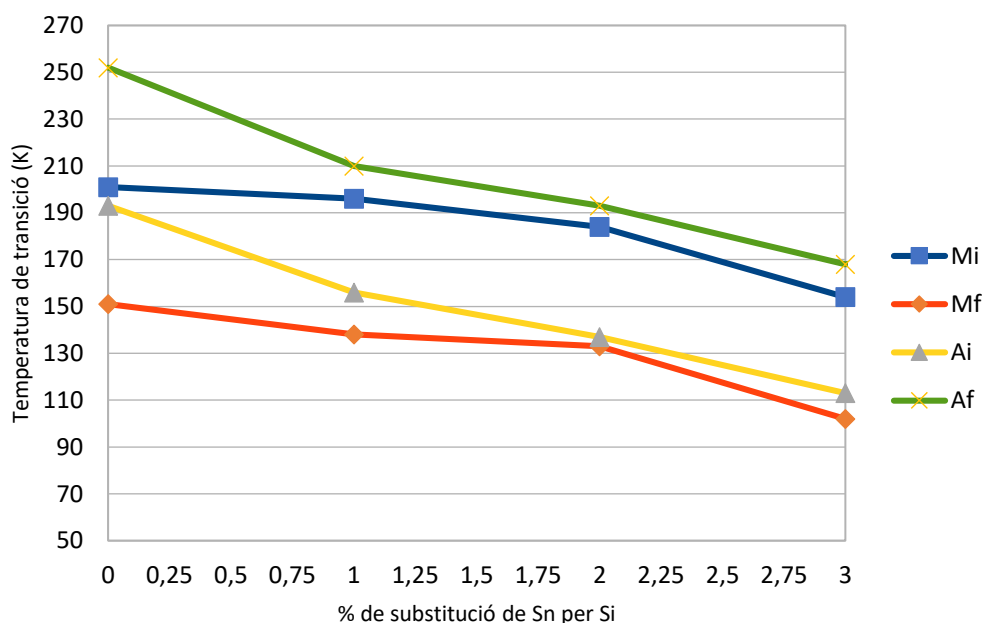


Fig. 5.7.- Efecte de la presència de Si en les temperatures de transició estructural d'aliatges Ni-Mn-Sn [Muthu,2010].

A partir de la figura Fig. 5.7 i assumint un comportament lineal es calcula a la següent taula els graus de variació de les temperatures de transició per % de Si substituït, com a indicador, potser no perfecte, per quantificar l'influència del Si.

<u>% Si</u>	<u>M_i (K/%Si)</u>	<u>M_f (K/%Si)</u>	<u>A_i (K/%Si)</u>	<u>A_f (K/%Si)</u>
De 0% a 3%	-15,67	-16,33	-26,67	-28,00

Taula 5.5.- Influència de la contaminació del Si en aliatges de base Ni-Mn-Sn [Muthu,2010].

5.5.6.- Efecte dels paràmetres del procés de melt spinning de les mostres en les temperatures de transició estructurals.

A partir d'una configuració específica del procés de melt spinning, idealment el resultat hauria de ser cintes de característiques geomètriques similars, especialment en gruix. A la pràctica es pot comprovar que malgrat controlar els paràmetres de producció associats al melt spinning, el gruix de les cintes no serà sempre regular. El gruix és un paràmetre que influirà en els processos de formació de les mostres en forma de cinta i per tant pot tenir influència a nivell termodinàmic.

Alguns autors com [Bachaga, 2015] han investigat l'efecte dels paràmetres de producció de les cintes a les seves temperatures de transició per aliatges amb composició $Mn_{49,3}Ni_{43,7}Sn_7$. Aquestes composicions són properes a les estudiades en aquest treball, així com les condicions de producció de melt spinning, pel que es prendran els resultats de [Bachaga, 2015] de referència.

Es presenta en el següent gràfic l'evolució de les temperatures de transició en funció del gruix per a paràmetres de producció similars al del present estudi que informa [Bachaga, 2015].

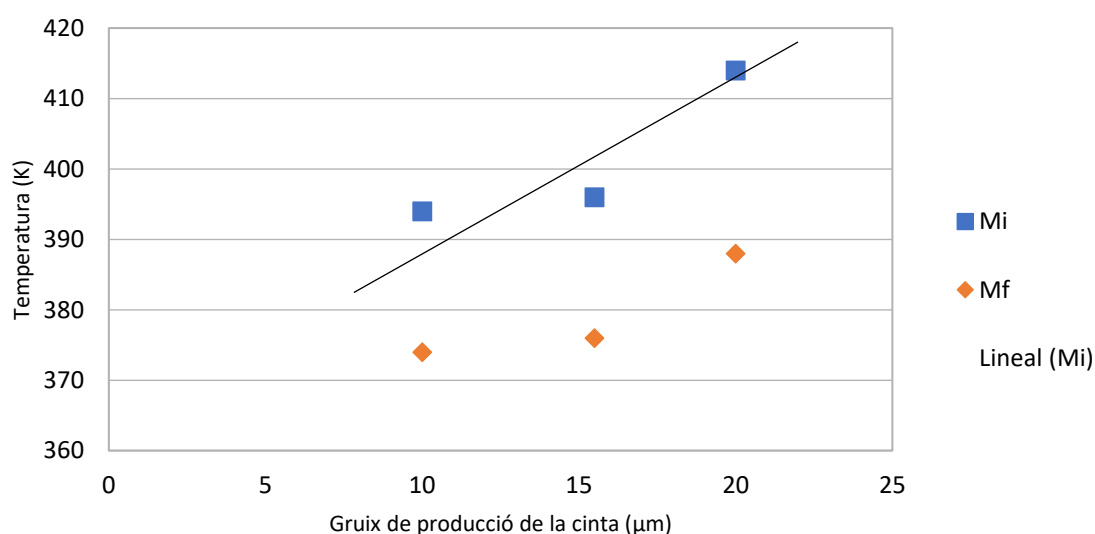


Fig. 5.8.- Evolució de les temperatures de transició estructural en funció del gruix de producció de la cinta en aliatges de $Mn_{49,3}Ni_{43,7}Sn_7$ [Bachaga, 2015].

En la figura Fig. 5.8 es presenta la tendència que seguiria la temperatura M_i en funció del gruix de la cinta. L'ajust s'ha realitzat a partir de tres punts, malgrat el recomanable seria un mínim de quatre punts, donat que eren els disponibles a l'estudi. Aquest paràmetre s'empra per aproximar quantitativament l'efecte que hagi pogut tenir els processos de producció sobre el comportament termodinàmic de les mostres.

5.6.- Caracterització magnètica.

La magnetometria estudia la magnetització de la mostra sotmesa a un camp magnètic extern determinat i a una temperatura determinada. En el present estudi s'empra la tècnica de magnetometria de mostra vibrant.

La magnetometria de mostra vibrant va ser desenvolupada per Simon Foner el 1956. Aquesta tècnica de mesura es basa en la llei d'inducció de Faraday.

Les mostres es munten sobre un portamostres i es col·loquen sota un camp magnètic d'intensitat constant. Si la mostra és de naturalesa magnètica, els seus dipols s'alinearan en direcció al camp magnètic extern. El moment magnètic que creen aquests dipols és el que es mesurarà, segons la mesura es mogui verticalment de forma alternativa (d'aquí el terme vibrant en el nom de la tècnica). Aquest camp magnètic alternatiu és el que, per efecte Faraday, provocarà inducció en unes bobines, que generaran corrent elèctric, que és el que s'acabarà mesurant.

5.6.1.- Mesures magnètiques.

La realització de les mesures magnètiques pot ser molt diferent en funció dels resultats que es desitgin assolir. Bàsicament, en el present treball, es definiran 2 protocols de mesura.

En qualsevol cas, primerament s'ha de pesar la mostra a mesurar, per poder obtenir, al final del procés, els valors de magnetització específics de la mostra.

El primer protocol s'aplica quan es volen obtenir les corbes magnètiques en escalfament després d'un refredament sense camp magnètic (Zero Field Cooling o ZFC), refredades sota camp magnètic (Field Cooling o FC) i escalfades sota camp magnètic (Field Heating o FH). La realització d'aquestes tres corbes permet, entre d'altres paràmetres, determinar les temperatures de transició de les transformacions, tant de primer com de segon ordre. En aquest treball interessen les transformacions magnètiques, especialment la temperatura de Curie, tant de la fase estructural martensítica com austenítica, així com les temperatures característiques de les transformacions estructurals martensítics (que també s'han determinat de la mostra sense estar sotmesa a un camp magnètic extern).

El protocol de mesura per obtenir les tres corbes, ZFC, FC i FH s'inicia sense l'aplicació de cap camp magnètic. En aquestes condicions es refreda la mostra, fins a assolir la mínima temperatura de mesura. A partir d'aquest punt s'aplica el camp magnètic desitjat i es comença a augmentar la temperatura mentre es mesura la magnetització de la mostra. La temperatura se segueix augmentant fins arribar a la temperatura màxima de l'experiment. Aquesta corba que s'ha mesurat és la ZFC. Posteriorment i sense retirar el camp magnètic extern, la mostra es procedeix a refredar mantenint el camp fins arribar de nou a la mínima temperatura de la mesura, tot mesurant la magnetització de la mostra. Aquesta corba és la FC. Finalment i sense retirar en cap moment el camp magnètic, es procedirà a tornar a escalfar la mostra, fins a la temperatura màxima, tot mesurant la magnetització de la mostra. Aquesta darrera corba és la FH.

Cal comentar que tant la corba ZFC, com la corba FH, són escalfaments de la mostra i es realitzen de la mateixa manera, tan sols difereix en com s'arriba al punt de partida. La corba ZFC arriba al punt de partida refredant la mostra sense cap camp magnètic aplicat, mentre que la corba FH arriba al seu punt de partida després de prendre la mesura de la corba FC i per tant amb camp magnètic aplicat. L'única corba de refredament és la FC, en la qual el seu punt de partida s'arriba escalfant la mostra amb camp magnètic aplicat, donat que prové de la realització prèvia de la corba ZFC.

El segon protocol s'aplica quan el que interessa avaluar és la variació d'entropia de la mostra, en aquests casos l'única corba que interessa és la ZFC i malgrat que es podria aplicar el primer protocol i només treballar amb aquesta corba, per tal d'economitzar, es mesura només la corba ZFC, normalment a diferents camps magnètics aplicats consecutivament.

El protocol de mesura en aquest cas consisteix en el refredament la mostra, sense l'aplicació de cap camp magnètic, fins assolir la mínima temperatura de mesura. A partir d'aquest punt s'aplica el camp magnètic desitjat i es comença a augmentar la temperatura mentre es mesura la magnetització de la mostra. La temperatura se segueix augmentant fins arribar a la temperatura màxima de l'experiment. Aquesta corba que s'ha mesurat és la ZFC a un camp magnètic extern determinat. Com que normalment es requereix aquesta corba sota l'aplicació diferents camps magnètics, es procedeix a aturar el camp magnètic i refredar la mostra sense cap camp magnètic aplicat fins a la temperatura mínima de la mesura. A partir d'aquest moment s'aplicarà el següent camp magnètic desitjat i es procedirà com l'anterior cas. Aquest procediment se seguirà per cada camp magnètic en què interressi mesurar la corba ZFC.

5.6.2.- Determinació de les temperatures de transició magnètica i estructural.

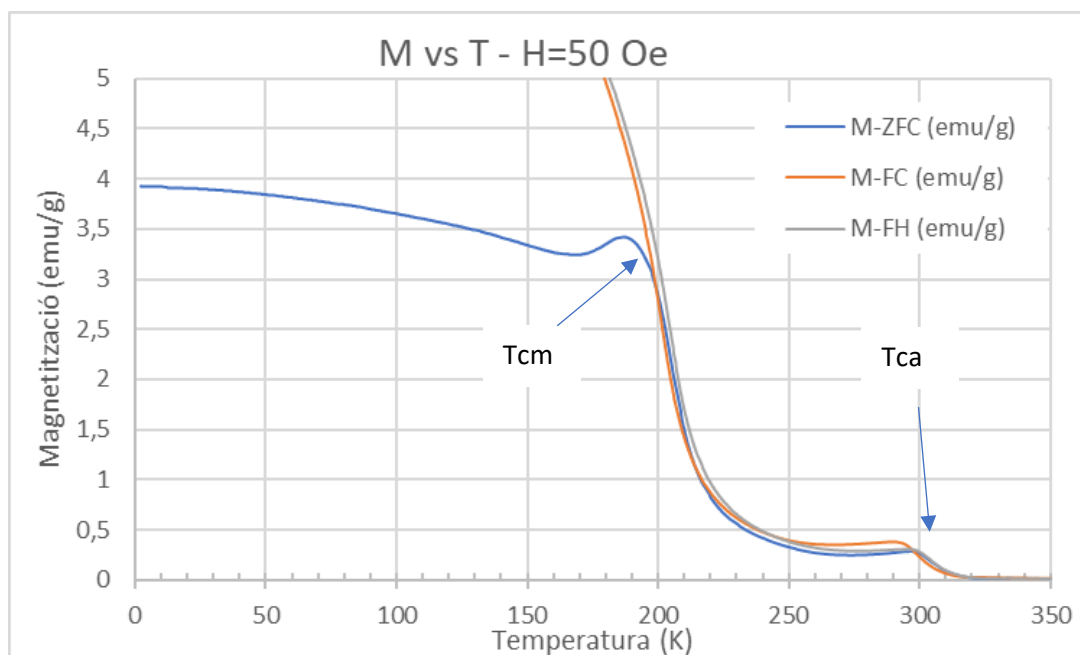


Fig. 5.9.- Situació de les temperatures de transició magnètiques (T_{cm} i T_{ca}) en una magnetometria.

Les temperatures de transició magnètica es poden determinar quan la mostra està sotmesa a baixos camps magnètics. En el present projecte, aquesta determinació es realitzarà mitjançant protocols de mesura complets (ZFC, FC, FH) mesurats sota un camp magnètic extern de 50 Oe. Típicament hi ha dues temperatures de transició magnètica, la temperatura de Curie de la fase martensítica (T_{cm}) i la temperatura de Curie de la fase austenítica (T_{ca}). En la Fig. 5.9 es pot veure la localització d'ambdues temperatures [González-Legarreta, 2015].

Les temperatures de Curie es detecten per la disminució de la magnetització amb la temperatura. La seva situació exacta es fa difícil, per tant es prendrà com a criteri per prendre la temperatura de transició aquella que presenti un major pendent negatiu, és a dir un valor de $\frac{\partial M}{\partial T}$ mínim a la corba ZFC [Hernando, 2008].

El camp magnètic també pot afectar a les temperatures de transició estructurals, martensita inicial i final (M_i , M_f) i austenita inicial i final (A_i , A_f). Aquesta afectació sol ser més visible (si existeix) sota camps magnètics externs elevats. Per tal de veure les variacions tant en la transformació martensítica com austenítica, cal la realització de protocols de mesura complets (ZFC, FC, FH), per tenir ambdós sentits de la transformació. A la següent figura es presenta una figura amb la localització típica de les temperatures de transició estructurals [Ma, 2015].

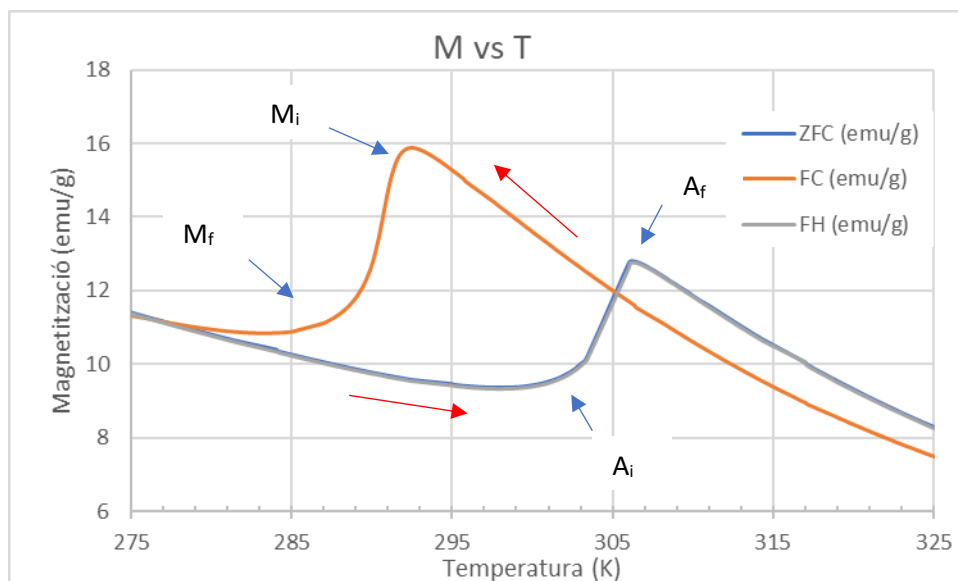


Fig. 5.10.- Temperatures de transició estructurals (M_i , M_f , A_i , A_f) en una magnetometria.

Per la determinació en detall de les temperatures s'aplicarà el mètode de les tangents, tal com s'explica en l'apartat 5.5.2.-.

5.6.3.- Determinació de les línies de base.

Aquesta línia de base pot ser definida com una recta o una corba seguint diferents principis. En el present treball, la línia de base es conformarà a partir d'una spline cúbica. El procés serà anàleg al definit per la realització de les mesures calorimètriques, que es troben a l'apartat 5.5.3.-.

5.6.4.- Determinació de la variació d'entropia i la capacitat refrigerant a les transicions magnètiques i estructurals.

Per caracteritzar energèticament l'aliatge cal determinar la variació d'entropia magnètica de les diferents transicions, tant les de primer com segon ordre. S'empraran les equacions de Maxwell pel càlcul de la variació d'entropia a partir de les magnetometries registrades a un camp magnètic extern constant [Muthu, 2010].

Les magnetometries a emprar per a aquest càlcul seran de tipus ZFC, pel que no caldrà implementar el protocol complet de mesura de les magnetometries, sinó que amb el protocol secundari descrit a l'apartat 5.6.1.- serà suficient.

Aplicar l'equació (Equació 3.2) de Maxwell, implica, primerament, calcular la derivada de la corba de magnetització respecte la temperatura, $\frac{\partial M}{\partial T}$, per una magnetometria realitzada a un camp magnètic extern.

La derivada s'implementarà d'acord amb les dades de la magnetització de la mostra respecte a la temperatura. Aquestes corbes, primerament, s'interpolaran fins a aconseguir un valor de magnetització per cada variació de grau K. D'aquesta manera es filtraran possibles valors que puguin sofrir desviacions puntuals, tal com es pot veure a la següent figura. Alhora es facilitarà l'operació conjunta amb d'altres corbes.

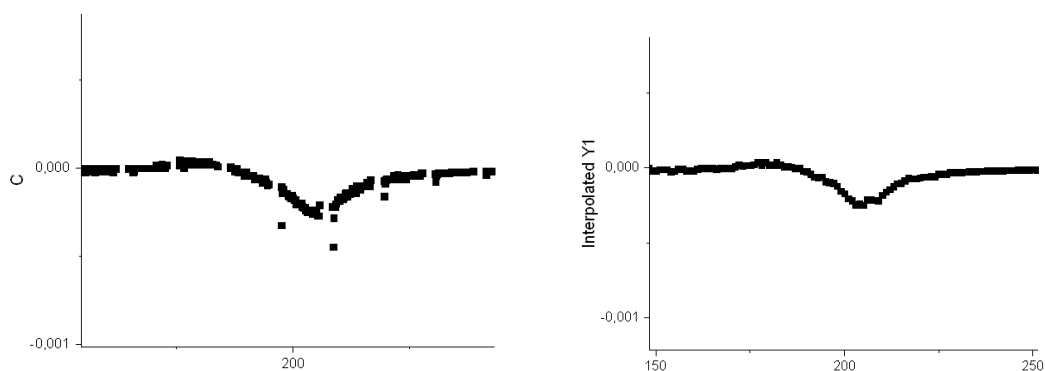


Fig. 5.11.- Efecte suavitzant de l'aplicació d'un procés d'interpolació sobre una corba amb valors puntualment distorsionats.

Un cop les corbes s'han interpolat, es realitzarà la derivada per cada punt i segons la següent equació:

$$\frac{\partial M}{\partial T} = \frac{M_{i+1} - M_{i-1}}{T_{i+1} - T_{i-1}}$$

Equació 5.11

Un cop la corba de la derivada està calculada, es requerirà calcular la integral segons un rang de camp magnètic extern aplicat. A partir d'aquí es prendrà com a camp de referència el més petit aplicat, que en aquest treball és de 50 Oe. Així doncs la integració numèrica, punt a punt es realitzarà segons la següent equació, per un camp magnètic extern aplicat de H_{av} respecte a un camp magnètic de referència H_{ref} per un punt de temperatura T_i .

$$\Delta S_m(T_i) = \frac{\frac{\partial M}{\partial T}(H_{av}) + \frac{\partial M}{\partial T}(H_{ref})}{2} \cdot (H_{av} - H_{ref})$$

Equació 5.12

El resultat després d'aplicar l'Equació 5.12 és la corba de variació de l'entropia magnètica en funció de la temperatura.

En aquesta corba es poden veure els diferents episodis de EMC que poden ser directes o inversos, segons si la variació d'entropia magnètica és negativa o positiva respectivament. En la següent figura es pot veure una corba de variació d'entropia magnètica, on es poden distingir EMC directes i inversos.

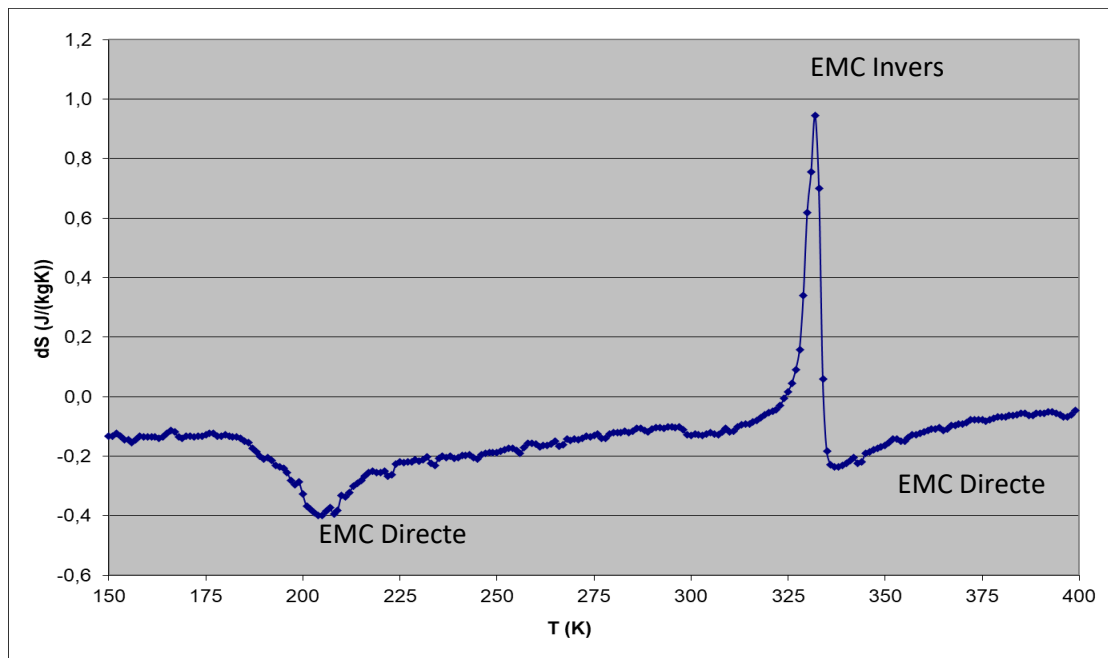


Fig. 5.12.- Exemple de corba de variació de l'entropia magnètica en funció de la temperatura.

Posteriorment, es pot calcular la capacitat refrigerant (Equació 3.4) per cada transformació. Per tal de poder-ho implementar s'han de definir les temperatures inicials i finals d'integració, que seran les temperatures inicials i finals del procés del qual se li vol calcular la variació d'entalpia. Aquestes temperatures s'avaluaran aplicant el mètode de les tangents, comentat a l'apartat 5.5.2.-.

Un cop definits els extrems de la integració numèrica, cal determinar una línia de base per poder-la executar. Aquesta línia de base es determinarà emprant una spline cúbica sobre els extrems, tal com s'ha comentat a l'apartat 5.6.3.-.

5.7.- Altres tècniques emprades.

A part de les tècniques d'anàlisi principals usades en aquest treball, de forma puntual i no per a tots els aliatges, s'han emprat d'altres tècniques de mesura.

5.7.1.- Espectroscòpia Mössbauer.

Aquesta tècnica d'anàlisi es basa en l'emissió i absorció ressonant de raigs gamma. Aquest efecte fou primerament observat per Rudolf Mössbauer el 1957 i per això porta el seu nom.

La tècnica en si mateixa és similar a la ressonància magnètica nuclear, una mostra sòlida és exposada a radiació gamma i un detector mesura la intensitat a través de la mostra. Aquesta tècnica proporciona informació detallada de l'ambient químic dels nuclis absorbents, a través dels pics que formen la transmissió mesurada dels raigs gamma a la figura, en funció de la velocitat.

Una limitació d'aquesta tècnica és que no es pot aplicar a tots els elements. Però si és aplicable al Fe. Per tant, s'aplicarà aquesta tècnica per caracteritzar la posició i disposició dels àtoms de Fe als aliatges dopats amb aquest element.

Aquesta tècnica ha estat aplicada pel Grup de Recerca i Caracterització de Materials del departament de Física de la Universitat Politècnica de Catalunya. Aquesta tècnica permet determinar en detall la posició dels àtoms de Fe en l'estructura cristal·lina dels aliatges amb aquest dopatge.

5.7.2.- Anàlisi química per ICP-OES.

Per a les mostres dopades amb Fe, s'ha emprat la tècnica de plasma d'acoblament inductiu (ICP), juntament amb un espectrofotòmetre d'emissió òptica (OES), que conjuntament constitueixen l'equip ICP-OES.

Aquesta tècnica permet l'anàlisi elemental quantitatiu de la pràctica totalitat dels elements de la taula periòdica. Es basa en la introducció continua de la mostra, que es transporta a la torxa de plasma. Donades les altes temperatures generades, la mostra és atomitzada i ionitzada, generant-se els espectres d'emissió atòmics de línies característiques. Els espectres són dispersats per una xarxa de difracció i el detector sensible a la llum s'encarrega de mesurar la intensitat de les línies, mesura que proporcionarà, amb el convenient tractament, dades quantitatives sobre la composició de la mostra.

Aquesta tècnica ha estat aplicada pels serveis tècnics de recerca de la Universitat de Girona, per determinar en detall la composició de les mostres dopades amb Fe.

6.- Resultats i anàlisi d'aliatges Ni-Mn-Sn-Co.

En aquest capítol s'analitzen els resultats procedents de la caracterització dels aliatges produïts per solidificació ràpida emprant com a precursors els elements Ni-Mn-Sn-Co.

La caracterització se centra en la transformació austenítica / martensítica, des d'un punt de vista estructural, morfològic, tèrmic i termodinàmic. També s'analitzarà el comportament magnètic.

Alguns autors com [Krenke, 2007] observen millores en l'efecte magnetocalòric (EMC) d'aliatges basats en el sistema Ni Mn Sn, si se'ls dopa amb Co, observant millores progressives fins al 3% atòmic de dopatge. Altres autors [Zheng, 2014] incrementen aquest dopatge fins al 8% atòmic, però es limiten a realitzar una caracterització de l'estructura cristal·lina i de les temperatures de canvi de fase, però no estudia el seu EMC, indispensable per avaluar la idoneïtat d'aquests aliatges en aplicacions de refrigeració magnètica.

En el present estudi es partirà d'aliatges de tipus Heusler coneguts a la bibliografia de composició nominal des de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Sn}_5$ fins $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ i es doparà amb un percentatge atòmic de Co del 5%, substituint l'element precursor Mn.

La producció d'aliatges es realitza a partir de 3 composicions diferents: $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_5\text{Co}_5$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37,5}\text{Sn}_{7,5}\text{Co}_5$ i $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{10}\text{Co}_5$, anomenades A1, A2 i A3 respectivament. A la Taula 6.1 es presenten les seves composicions nominals:

Composició nominal en aliatges en base Ni-Mn-Sn-Co produïts								
Denominació Aliatge	%Ni		%Mn		%Sn		%Co	
	Atòmic	Pes	Atòmic	Pes	Atòmic	Pes	Atòmic	Pes
A1 - $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_5\text{Co}_5$	50	48,8	40	36,5	5	9,9	5	4,9
A2 - $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37,5}\text{Sn}_{7,5}\text{Co}_5$	50	47,5	37,5	33,3	7,5	14,4	5	4,8
A3 - $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{10}\text{Co}_5$	50	46,3	35	30,3	10	18,7	5	4,6

Taula 6.1.- Composició nominal dels aliatges en base Ni-Mn-Sn-Co.

Els tres aliatges es produeixen inicialment generant massissos per fusió en forn d'arc (arc melting) dels precursors elementals amb les proporcions màssiques/atòmiques adients. Posteriorment, són sotmesos a una fusió del massís per inducció seguida d'una solidificació ultra-ràpida, emprant la

tècnica de la roda freda (Melt-Spinning), a partir del qual es produeixen les cintes, sense cap mena de tractament tèrmic posterior. La descripció dels processos de producció es troben detallats a l'apartat 5.1.-.

6.1.- Anàlisi composicional (EDX).

En el procés de producció dels aliatges massius, en els processos de conformació en forma de cintes o durant la conservació, els aliatges poden patir modificacions de la seva composició inicial, bé per pèrdues en el procés de producció (possible tendència a la reducció de la concentració de Mn per evaporació [Zheng, 2013]), bé sigui per la contaminació de les mostres per possibles reaccions de l'aliatge amb l'ambient, per tractaments de les mostres per ser caracteritzades per microscòpia electrònica (com podria ser l'aparició de C) o per impureses procedents dels tubs de quars (com podria ser el Si) emprats en el procés de fusió dels aliatges per inducció a l'equip de melt spinning, etc.

La composició química real dels aliatges es determina, una vegada els aliatges han estat produïts i conformats en forma de cinta, a partir de la tècnica d'anàlisi de raigs X per separació d'energies (EDX) amb l'equip Zeiss DSM 960A dels Serveis Tècnics de Recerca de la UdG.

Per cada composició d'aliatge es realitzen, com a mínim, tres mesures d'anàlisi EDX, en diferents mostres i zones de la cinta.

A continuació, a la Taula 6.2, es presenten els resultats de la mitjana aritmètica de les diferents mesures realitzades per cada aliatge, incloent les contaminacions.

<u>Mitjana del % atòmic de la composició dels aliatges en base Ni-Mn-Sn-Co a partir de l'anàlisi EDX</u>					
Aliatge					
	Ni	Mn	Sn	Co	Si
A1 - Ni₅₀Mn₄₀Sn₅Co₅	50,62	34,415	4,63	5,85	4,49
A2 - Ni₅₀Mn_{37,5}Sn_{7,5}Co₅	49,41	35,705	8,71	5,395	0,78
A3 - Ni₅₀Mn₃₅Sn₁₀Co₅	48,87	34,175	11,26	4,72	0,97

Taula 6.2.- Composició real mitjana (mesurada amb EDX) dels aliatges en base Ni-Mn-Sn-Co.

En aquestes anàlisis es detecta contaminació per Si, que en principi no hauria d'estar present. En general són poc importants (inferiors a l'1%), excepte en l'aliatge A1 on la seva presència arriba a ser quasi tan important com el Co i per tant no es pot menysprear. El fet que una mostra, la A1 – Sn₅ presenti una contaminació molt diferent de les altres mostres dificulta la comparació directa de paràmetres com les temperatures de transició estructurals i pot influir en el resultat dels difractogrames. En tot cas, en els diferents apartats de caracterització, s'ha tingut en compte l'efecte d'aquesta contaminació per Si, tal com s'ha discutit en l'apartat 5.2.- de metodologia.

Aquest Si tendirà a formar diferents siliciürs de níquel en funció de la temperatura, tal com s'ha identificat a l'apartat 5.2.-. Aquests siliciürs es formaran, presumiblement, en la frontera de gra de l'aliatge produït.

El Si, amb tota probabilitat, prové del gresol de quars emprat en la tècnica de Melt Spinning, que ha contaminat les cintes durant la fusió dels gresols per inducció. Aquesta contaminació pot ser superficial i localitzada i no afectar significativament al comportament funcional dels aliatges si el contingut és baix, fet que no succeeix a la mostra A1. En tot cas, si es prescindeix de les contaminacions, s'obtenen les composicions normalitzades (vegeu Taula 6.3).

A partir dels resultats EDX, es calcula la densitat mitjana d'electrons a les capes externes. Aquesta densitat mitjana es considera, pel que fa al marc de recerca dels materials amb memòria de forma magnètica, els electrons dels dos orbitals més externs (també anomenats de valència).

Es pot calcular la densitat mitjana d'electrons a la capa de valència, tant la nominal segons el disseny inicial dels aliatges, com la definitiva mesurada amb EDX tenint en compte la contaminació per Si i descomptant-la. Pel càlcul de la densitat mitjana d'electrons a les capes externes, s'ha considerat la contaminació per silici i el seu efecte a temperatures ambientals (donat que els EDX s'han realitzat a temperatures ambient), segons s'ha indicat a l'apartat 5.2.-. En la contaminació de les mostres es considera que cada àtom de Si es combina amb dos àtoms de Ni, formant el compost Ni₂Si. La formació d'aquesta fase es fonamenta en el posterior anàlisi dels difractogrames (DRX). D'aquesta manera, es considera que el Si s'alia amb part del Ni, deixant de formar part aquest Ni de la fase cristal·logràfica que presenta la transformació estructural austenita-martensita.

% atòmic mitjà i desviació estàndard de la composició dels aliatges en base Ni-Mn-Sn-Co a partir de l'anàlisi EDX								
Denominació Aliatge	Ni		Mn		Sn		Co	
	%Atòmic	Desvest	%Atòmic	Desvest	%Atòmic	Desvest	%Atòmic	Desvest
A1 Ni₅₀Mn₄₀Sn₅Co₅	48,10	1,30	39,78	0,86	5,35	0,14	6,76	0,30
A2 Ni₅₀Mn_{37,5}Sn_{7,5}Co₅	48,99	0,46	36,57	1,21	8,92	0,03	5,52	0,72
A3 Ni₅₀Mn₃₅Sn₁₀Co₅	48,34	0,89	35,20	0,06	11,60	0,78	4,86	0,04

Taula 6.3.- Composició (mesurada amb EDX) dels aliatges amb precursors Ni-Mn-Sn-Co normalitzats.

A la Taula 6.4 es poden veure els valors de densitat mitjana d'electrons a la capa de valència dels aliatges Ni-Mn-Sn-Co.

Densitat mitjana d'electrons a la capa de valència dels aliatges en base Ni-Mn-Sn-Co			
Denominació Aliatge	e/a en base a la composició teòrica	e/a d'acord amb la composició real considerant la formació de Ni ₂ Si (EDX)	e/a d'acord amb la composició real sense considerar el Si (EDX)
A1 Ni₅₀Mn₄₀Sn₅Co₅	8,450	8,418	8,567
A2 Ni₅₀Mn_{37,5}Sn_{7,5}Co₅	8,375	8,313	8,339
A3 Ni₅₀Mn₃₅Sn₁₀Co₅	8,300	8,200	8,235

Taula 6.4.- Densitat mitjana d'electrons a la capa de valència dels aliatges en base Ni-Mn-Sn-Co.

Tal com es pot veure a la Taula 6.4, la tendència dels valors de densitat mitjana d'electrons a la capa de valència és la mateixa tant pels valors nominals com pels valors calculats en base a la composició real dels aliatges determinats a partir de mesures EDX de les mostres. Aquest fet mostra que, al menys pel que fa a aquest paràmetre, el conjunt d'aliatges produïts és representatiu del marc que inicialment es vol estudiar.

Aquest marc conté bàsicament els aliatges que presenten la seva transformació martensítica a temperatures al voltant de les ambientals (especialment indicades per aplicacions de refrigeració

magnètica) i que **[Krenke, 2005a]** identifica en aliatges amb precursors Ni, Mn i Sn amb valors de e/a entre 8,107 a 8,341, interval similar als aliatges produïts en aquest treball.

En general es pot comprovar com els valors de densitat mitjana d'electrons a la capa de valència tendeix a decréixer a mesura que s'augmenta la presència de Sn als aliatges.

En aquest treball s'empraran com a valors de e/a representatius dels aliatges els calculats tenint en compte la presència de Ni_2Si , que serà la forma que presentarà la combinació de Ni i Si a temperatura ambient.

6.2.- Caracterització morfològica per Microscòpia Electrònica (SEM).

A partir de les micrografies obtingudes per microscòpia electrònica de rastreig (SEM, Scanning Electron Microscopy), es realitza l'estudi qualitatiu morfològic dels aliatges produïts.

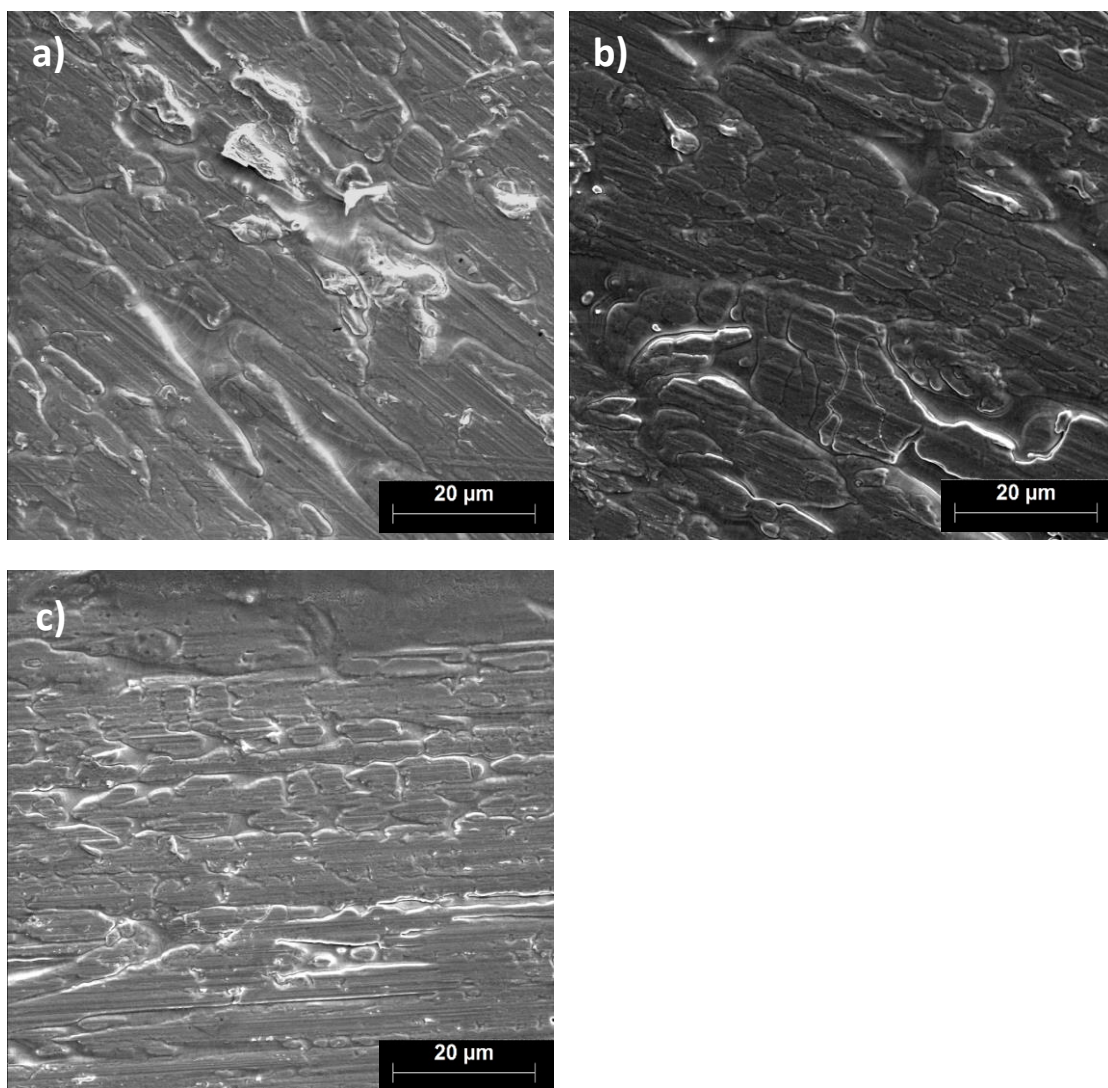


Fig. 6.1.- Micrografies dels aliatges Ni-Mn-Sn-Co per la cara de la cinta en contacte amb la roda del Melt Spinning pels aliatges a)A1 (Sn_5), b)A2 ($Sn_{7,5}$) i c)A3 (Sn_{10}) respectivament.

L'equip de microscòpia emprat és un Zeiss DSM 960 que pertany als serveis tècnics de recerca de la Universitat de Girona. El microscopi pot treballar a una resolució de 25 a 4 nm, en un interval d'augment de 4x a 300.000x.

Per l'observació de les cintes, es preparen diferents mostres, tal com es detalla a l'apartat 5.3.1.-, que se centren en les tres zones principals de la morfologia de la cinta, la cara en contacte amb la roda del melt spinning, la cara lliure, paral·lela a la primera on finalitza la solidificació vertical formant els grans columnars i una zona de fractura transversal que posa de manifest el creixement i la formació de grans de forma columnar.

En la Fig. 6.1 es mostra les micrografies dels tres aliatges Ni-Mn-Sn-Co analitzats, corresponents a la cara de la cinta en contacte amb la roda de melt spinning. La morfologia d'aquesta superfície, fortament influenciada pel contacte amb la roda durant els estadis inicials de la solidificació, presenta una deformació laminar (en la direcció d'avanç de la roda) on no es pot veure, de forma clara, l'acabat superficial de la cinta. Malgrat tot, és lleument perceptible en les zones menys afectades pel contacte amb la roda del melt spinning, els plects característics d'una estructura cristal·lina martensítica (lleument identificables en les zones marcades).

En la figura Fig. 6.2 es representen les micrografies de la cara lliure en la formació de la cinta.

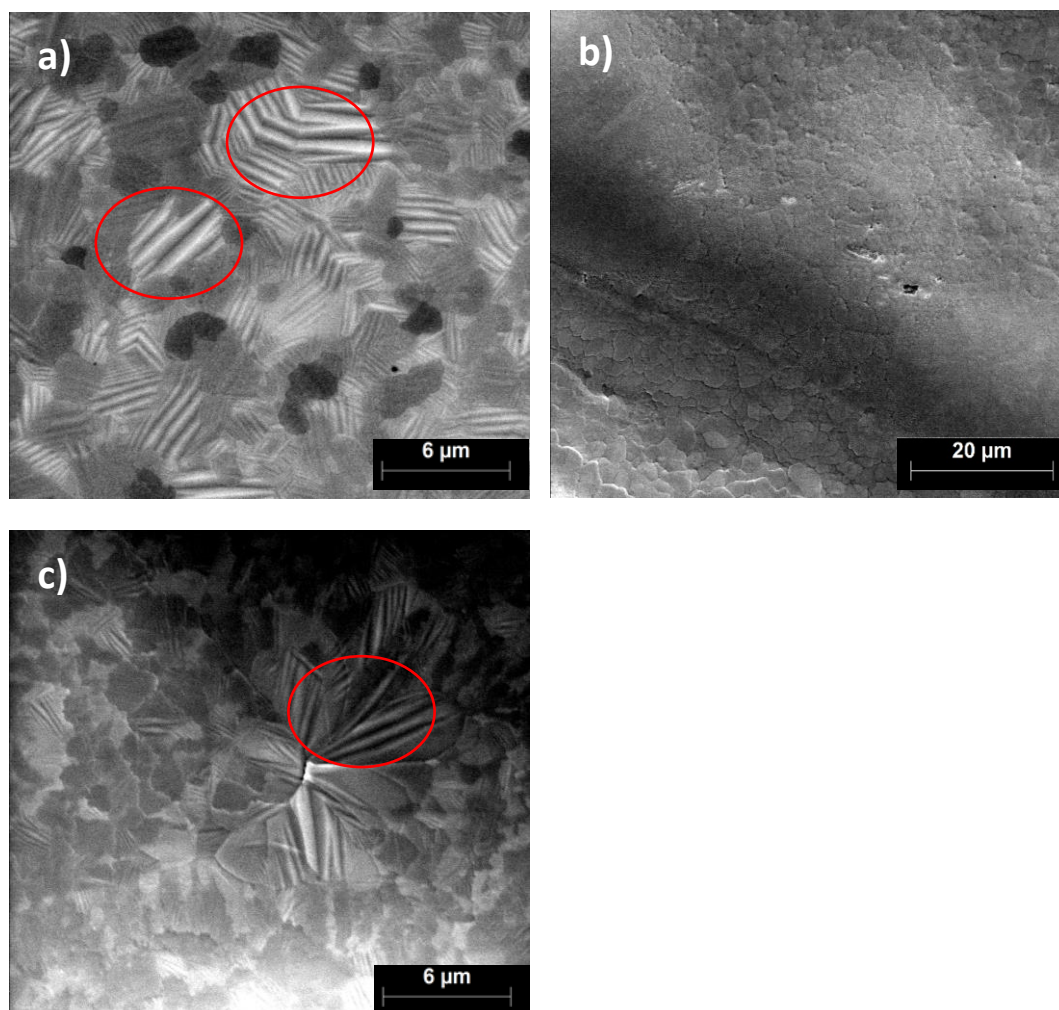


Fig. 6.2.- Micrografies dels aliatges Ni-Mn-Sn-Co per la cara lliure de la cinta pels aliatges a)A1 (Sn₅), b)A2 (Sn_{7,5}) i c)A3 (Sn₁₀) respectivament.

A la cara lliure, a diferència de les micrografies de la cara de la cinta en contacte amb la roda del melt spinning, s'observen nítidament els grans formats i es constata com en tots els casos s'aprecia clarament la formació dels plecs característics (alguns dels quals es troben encerclats en les micrografies) de l'estructura cristal·lina martensítica. Es constata que els aliatges Ni-Mn-Sn-Co adopten una estructura martensítica a temperatura ambient, com es corrobora en l'anàlisi dels difractograms de raig X.

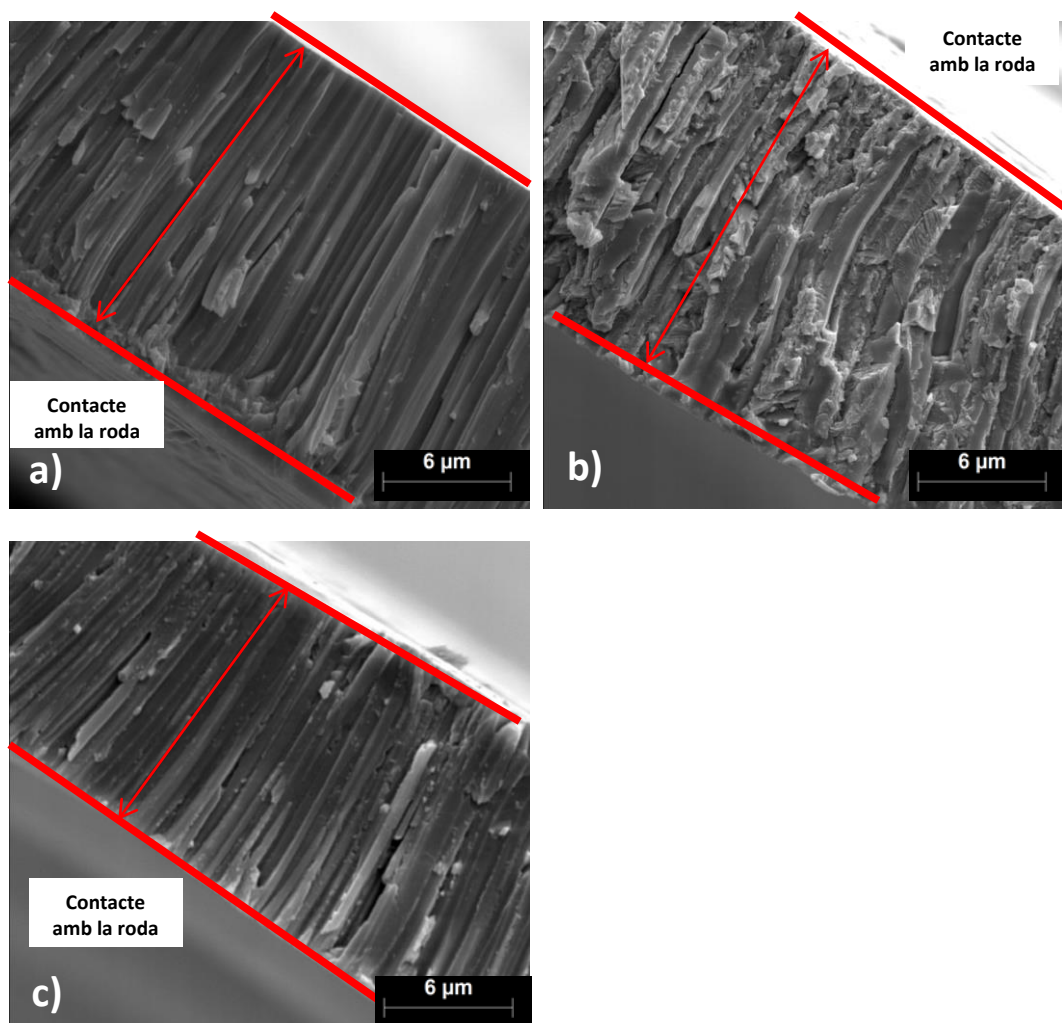


Fig. 6.3.- Micrografies dels aliatges Ni-Mn-Sn-Co per un tall transversal de la cinta pels aliatges a)A1 (Sn_5), b)A2 ($Sn_{7.5}$) i c)A3 (Sn_{10}) respectivament.

Finalment es presenten micrografies de la zona transversal de tall, a la figura Fig. 6.3, on es pot observar el creixement columnar del gra, des de la superfície en contacte amb la roda de melt spinning. En les micrografies la cara en contacte amb la roda es troba etiquetada. El creixement columnar es produeix de forma continua, fet que denota un creixement ràpid, caracteritzat per l'elevada transferència de calor de la cara lliure a la cara en contacte amb la roda.

Totes les micrografies presenten un creixement columnar net, fet indicatiu que no hi ha variació en la composició química, ni formació de segones fases.

A partir de les micrografies de les cintes, pel seu tall transversal, presentades a la figura Fig. 6.3, es determina el seu gruix a partir de la metodologia descrita a l'apartat 5.3.2.-, els resultats es poden veure a la següent Taula 6.5.

<u>Gruix</u>	<u>Mínim (µm)</u>	<u>Màxim (µm)</u>	<u>Mitjana (µm)</u>
A1 - Ni ₅₀ Mn ₄₀ Sn ₅ Co ₅	16	19	17,5
A2 - Ni ₅₀ Mn _{37,5} Sn _{7,5} Co ₅	14	16	15
A3 - Ni ₅₀ Mn ₃₅ Sn ₁₀ Co ₅	16	18	17

Taula 6.5.- Gruix de les cintes dels aliatges en base Ni-Mn-Sn-Co.

Els resultats de la Taula 6.5 es poden comparar amb les previsions de gruix de les cintes segons l'apartat 5.3.2.1.-, on s'estima que els gruixos en funció dels paràmetres de producció fixats a l'apartat 5.1.2.- haurien de trobar-se al voltant de 11,8 µm. En general, doncs, s'han obtingut gruixos per sobre de l'esperat però sense grans diferències entre ells, aspecte aquest que facilita la comparació directa entre aliatges.

Donades les característiques morfològiques i microestructurals de les cintes anteriorment descrites, aquestes són mecànicament fràgils i trencadisses, sobretot al llarg de la direcció normal a la direcció de creixement dels grans columnars [Hernando, 2009]. De fet s'obtenen encenalls de 2 a 3 cm de llargada.

6.3.- Estructura cristal·lina a temperatura ambient.

Els difractograms a temperatura ambient s'han realitzat mitjançant un difractòmetre de raigs X marca Bruker AXS model D8 Advance, descrit a l'apartat d'instrumentació.

Donat que els diferents aliatges estudiats presenten diferents graus de contaminació per Si, aquesta podria tenir incidència en l'estructura cristal·lina de l'aliatge. Aquesta contaminació pot ser especialment influent en l'aliatge A1 (Sn₅), que és el que conté una major proporció de Si segons els resultats d'anàlisi EDX presentats a la Taula 6.2.

Segons es descriu a l'apartat 5.4.2.1.- i 5.2.-, s'identificarà el compost que formarà la contaminació de Si a l'aliatge i que serà de la família de siliciürs de níquel (NiSi i Ni₂Si). La forma del siliciür de níquel dependrà bàsicament de la temperatura, tal com descriuen diferents autors, com per exemple [Kim, 2005], que coincideixen que per sota d'entre 250°C i 300°C trobarem el compost Ni₂Si, que serà el contaminant que trobarem als aliatges amb precursors Ni-Mn-Sn-Co, a temperatura ambient.

Tal com s'ha vist en els resultats de microscòpia, a temperatura ambient tots tres aliatges presenten una fase majoritària (estructura cristal·lina martensítica), tal com era d'esperar pel rang de valors de e/a triats segons els resultats de Krenke [Krenke, 2005b].

Prenent totes les estructures cristal·lines de la seqüència proposada per Krenke, Zheng, Wang i Fukushima i discutida a l'apartat 5.4.4.-, així com les seves indexacions dels difractograms que presenten com a patrons, s'ha identificat l'estructura cristal·lina dels aliatges estudiats en aquest capítol. Així doncs pels aliatges A1 (Sn₅) i A2 (Sn_{7,5}) l'estructura cristal·lina patró que més s'ajusta al seu difractograma i a la seqüència presa com a referència és la L1₀, mentre que per l'aliatge A3 (Sn₁₀) el millor ajust s'ha obtingut amb una estructura cristal·lina 14M.

L'aliatge A2 (Sn_{7,5}) mostra, de fet, una estructura cristal·lina L1₀, però de forma incipient s'aprecien els pics d'una estructura 14M (marcats amb *).

En les figures Fig. 6.4, Fig. 6.5 i Fig. 6.6 es mostren els difractograms (un cop identificades i indexades les fases cristal·logràfiques presents) de les mostres A1, A2 i A3 respectivament.

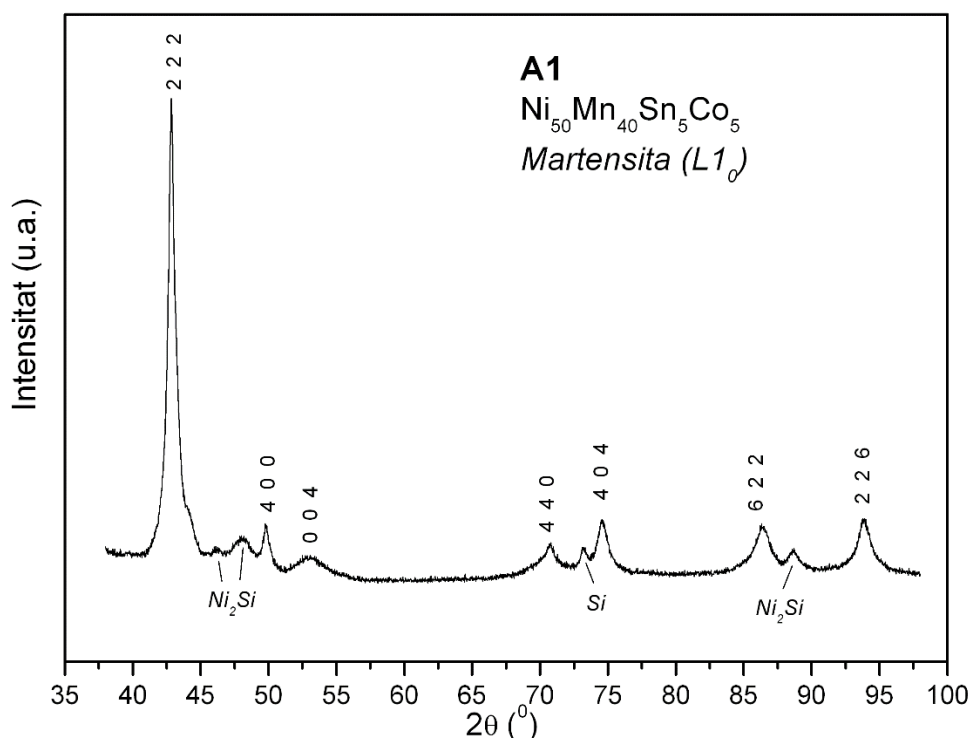


Fig. 6.4.- Diffractograma de raigs X de l'aliatge A1 (Sn_5) identificat com a $L1_0$.

En la figura Fig. 6.4 es pot veure el diffractograma per l'aliatge A1, que seguint les seqüències dels aliatges massissos proposades per [Krenke, 2005b], [Wang, 2013] i [Zheng, 2013], li correspon una estructura, pel seu baix contingut en Sn i el seu elevat e/a, de tipus $L1_0$. Cal fer esment, que ha reportat [Wang, 2013] que aliatges amb precursors Ni, Mn i Sn, conformats com a cintes veuen alterades les seves temperatures de transició, que es veuen minorades respecte als aliatges en forma massiva, com de fet ocorre clarament en aquest aliatge A1(Sn_5) i es comentarà en l'apartat d'anàlisi calorimètric.

Així doncs la identificació de l'estructura cristal·lina de l'aliatge A1(Sn_5) ha resultat en ortoròmbica, indexada a partir d'una estructura tipus $L1_0$ segons la indexació proposada per [Krenke, 2005b].

També destaca entre les posicions angulars $2\cdot\theta$ (radiació amb anticàtode de Cu) 45° i 50° la presència de dos pics no explicables per l'estructura cristal·lina identificada. Aquests pics pertanyen a una fase de Ni_2Si deguda a la contaminació superficial per Si procedent del gresol de quars. El Ni_2Si presenta 2 pics principals, als angles $2\cdot\theta$ de $46,1$ i 48 [Kim, 2005].

La presència d'una fase amb silici era previsible a la mostra A1, donat que dels diferents aliatges estudiats és el que presenta un major grau de contaminació per Si segons els resultats d'anàlisi EDX presentats a la Taula 6.2. La constatació de la presència de la fase Ni_2Si a partir de l'anàlisi dels diffractograms és la que ha permès a l'apartat 5.4.2.1.- i 5.2.-, tenir en compte la formació d'aquest compost en càlcul del paràmetre e/a. La formació del siliciür de níquel concret, Ni_2Si o NiSi dependrà

bàsicament de les condicions de producció, de la composició i de la temperatura, tal com descriuen diferents autors, com [Kim, 2005] que coincideixen que per sota d'entre 250°C i 300°C es forma el compost Ni_2Si , que serà la fase formada per la presència del Si contaminant que es troba als aliatges amb precursors Ni-Mn-Sn-Co, a temperatura ambient.

Alhora apareixen dos pics més, el primer aproximadament a la posició $2\cdot\theta$ de 72,5° i un segon a la posició de 88°.

El primer pic correspon al Si formant una fase pròpia i hexagonal corresponent al pic de 72° indexat per la ICSD collection code 030101 com a (1 0 3). Aquest fet indica que no tot el Si es combina amb el Ni formant Ni_2Si , sinó que part del silici incorpora una fase pròpia, almenys a temperatura ambient.

El segon pic correspon al Si formant Ni_2Si corresponent al pic de 87,9° indexat per la NIST pattern number 65-1931 com a (1 2 2).

Els patrons emprats en la identificació d'aquests pics que no pertanyen a l'estructura de les mostres, es comenten a l'apartat 5.4.2.1.- corresponent a l'efecte de la contaminació per Si en l'estructura cristal·lina.

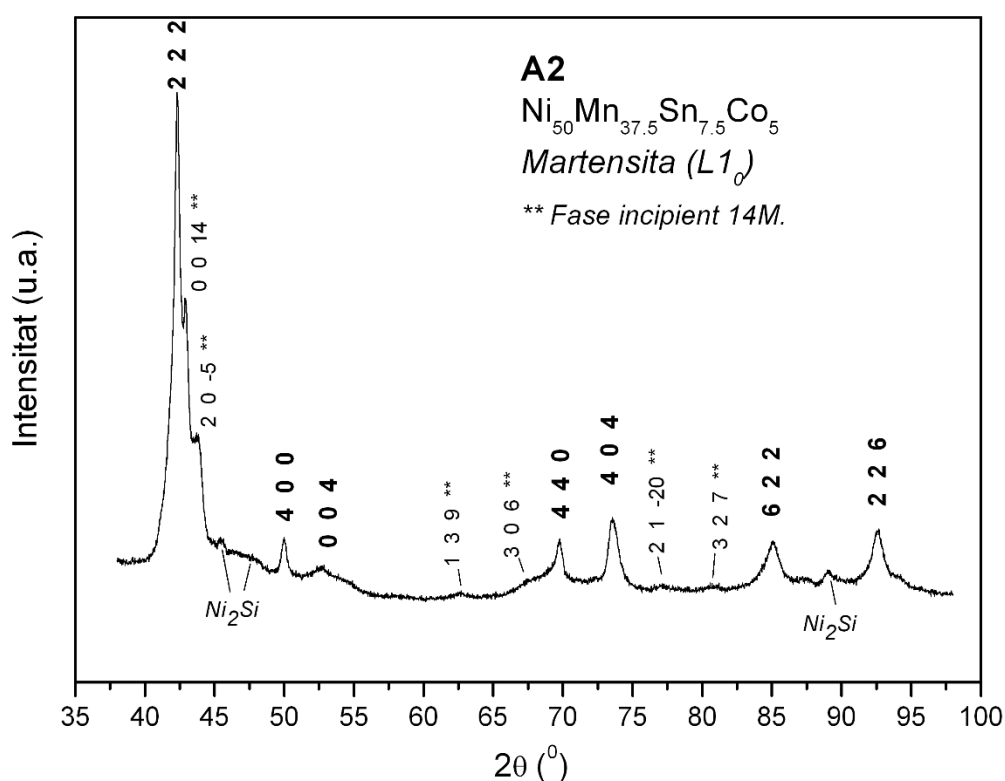


Fig. 6.5.- Diffractograma de raigs X de l'aliatge A2 ($Sn_{7.5}$) amb fase majoritària $L1_0$.

En la figura Fig. 6.5 es pot veure com els mateixos pics identificats a l'aliatge A1(Sn₅) es mantenen en una configuració molt similar, pel que s'indexaran de la mateixa manera. Tanmateix, a més de l'estructura inicial L1₀, aquest cas presenta una nova fase amb estructura incipient identificada segons [Krenke, 2005b] com a 14M.

Cal destacar, anàlogament a l'aliatge A1(Sn₅), que entre les posicions angulars 2·θ 45° i 50° trobem 2 pics, poc perceptibles en aquest aliatge A2(Sn_{7,5}), que corresponen a la contaminació per Si, tal com s'ha comentat en l'aliatge A1(Sn₅). També és observable un pic corresponent a la posició angular de 88°, corresponent a la contaminació per Si, anàleg al comentat en l'aliatge A1(Sn₅). En aquest cas els pics són menys prominents donat que la contaminació ha estat molt menor que al primer aliatge. A part d'aquests dos pics, no se'n detecta cap més provinent de contaminació per Si.

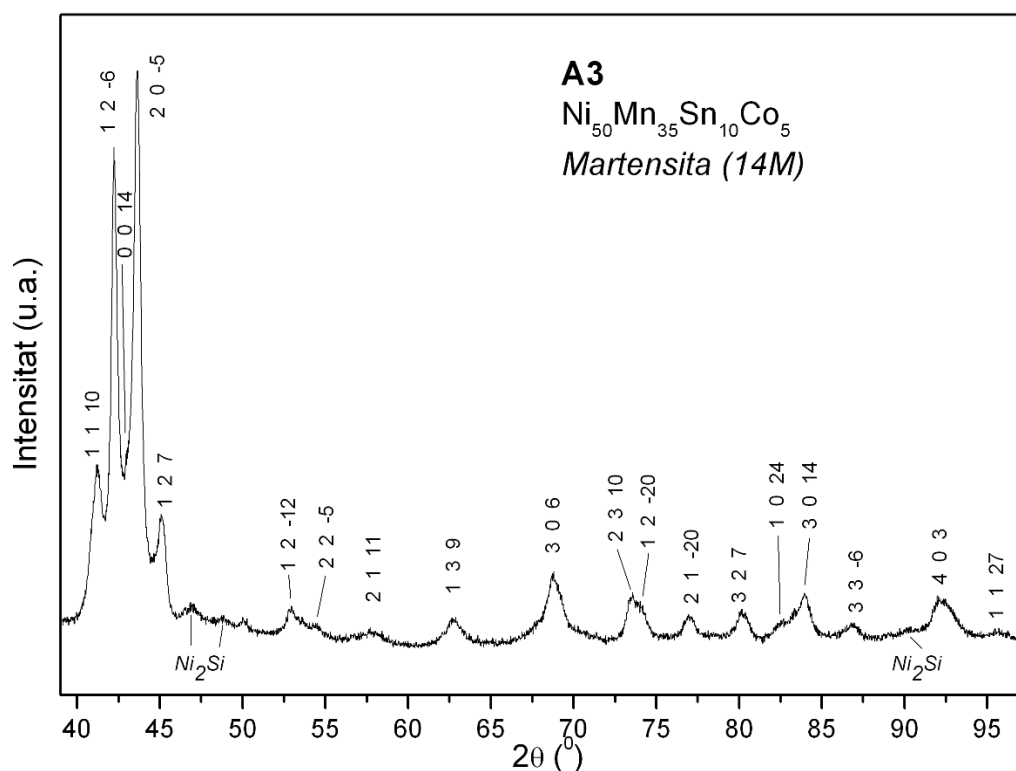


Fig. 6.6.- Difractograma de raigs X de l'aliatge A3 (Sn₁₀) identificat com a 14M.

El difractograma de l'aliatge A3(Sn₁₀) presenta una disposició típica d'estructura cristal·lina monocònica i modulada de tipus 14M, malgrat que no sempre s'han pogut visualitzar els conjunts complets de sextets típics de satèl·lits, per culpa de la superposició de pics i desviacions dels àtoms respecte de la seva posició fonamental en una estructura monocònica amb simetria (12m) [Righi, 2008].

També entre les posicions angulars 2θ 45° i 50° apareixen els pics, de menor intensitat que l'aliatge A1 (Sn_5) deguts a la contaminació de les mostres per silici, comentada anteriorment i molt menor que a la mostra A1 (Sn_5).

A la següent figura Fig. 6.7 es presenta una vista ampliada de l'anterior difractograma de l'aliatge A3 (Sn_{10}), en concret de la zona entre 40° i 46° on hi ha els pics principals de la fase martensítica.

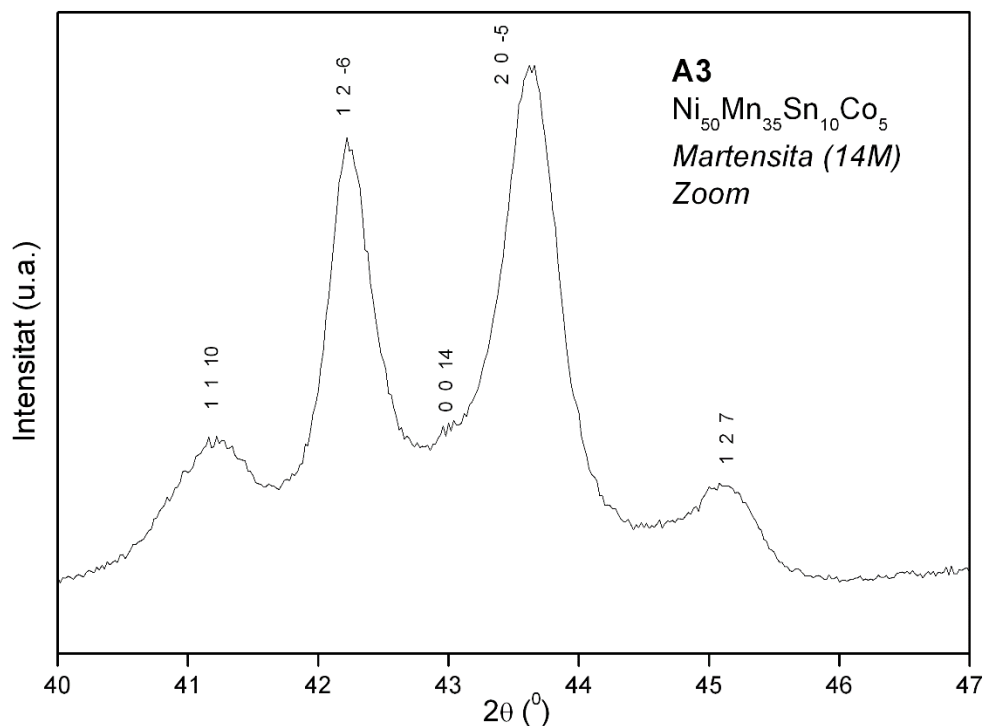


Fig. 6.7.- Zoom del difractograma de raigs X de l'aliatge A3 (Sn_{10}) identificat com a 14M.

Un cop els difractograms han estat identificats i indexats, es procedeix al càlcul dels paràmetres de cel·la. Aquest càlcul es realitza emprant el codi (desenvolupat a l'apartat 5.4.3.- del present document) de l'estructura cristal·lina corresponent a les fases majoritàries identificades en cadascun dels aliatges. Així doncs s'emprarà el codi destinat al càlcul de paràmetres de cel·la per estructures monocíliques per l'aliatge A3 (Sn_{10}) i el codi destinat a estructures ortoròmbiques per l'aliatge A1 (Sn_5) i A2 ($\text{Sn}_{7,5}$).

A la Taula 6.6 es poden veure els valors òptims dels paràmetres de cel·la pels diferents aliatges.

<u>Composició real</u>	<u>Estructura cristal·lina</u>	<u>a</u> (Å)	<u>b</u> (Å)	<u>c</u> (Å)	<u>c/a</u>	<u>β</u> (°)	<u>Vol.</u> (Å ³)	<u>Error Absolut</u>
A1 Ni₅₀Mn₄₀Sn₅Co₅	Martensita L1 ₀	7,53(2)	-	6,91(5)	0,918	-	392,29(5)	0,056
A2 Ni₅₀Mn_{37,5}Sn_{7,5}Co₅	Martensita L1 ₀ (+14M)	7,62(3)	-	6,96(4)	0,914	-	404,67(9)	0,091
A3 Ni₅₀Mn₃₅Sn₁₀Co₅	Martensita 14M	4,29(8)	5,61(8)	29,44(1)	6,85	91,46(7)	710,65(4)	0,327

Taula 6.6.- Estructura cristal·lina i paràmetres de cel·la de les estructures a temperatura ambient dels aliatges amb precursors Ni-Mn-Sn-Co.

L'error absolut a què fa referència la Taula 6.6 és un valor propi del codi desenvolupat i comentat a l'apartat 5.4.3.-. Pel que fa als errors, a l'annex A4.- es pot veure una anàlisi dels errors de càlcul. En les estructures presentades, les L1₀ tenen un error mitjà relatiu inferior al 0,75% i els pics que presenten l'error relatiu màxim, aquest és inferior al 4,5%. Pel que fa a l'estructura 14M, els càlculs deixen un error mitjà relatiu del 1,21% i un error màxim del pic més desfavorable del 3,08%.

La Taula 6.6 també mostra la tendència dels aliatges a disminuir el seu volum a l'augmentar el paràmetre e/a. Cal tenir en compte que per a definir volums plens amb la mateixa ocupació d'àtoms, el volum emprat de la 14M ha de ser 4/7 de l'emprat per la seva modulació, entorn 406 Å³. Aquest augment és associat a la major presència d'estany (element de la composició amb major radi atòmic)

6.4.- Caracterització tèrmica.

Els tres aliatges dopats amb Co objecte d'estudi, a partir dels resultats de microscòpia electrònica, i els resultats de caracterització estructural, es conclou que a temperatura ambient tenen una estructura martensítica. Per tant la transformació austenítica, si es troba present, es donarà a temperatures superiors.

El fet de conèixer que les estructures austenítiques es troben a temperatures superiors a la temperatura ambient, indica el rang de temperatures de treball. En el present treball s'empra un calorímetre de rastreig (DSC), model DSC 822 de la marca Mettler Toledo, que permet treballar tant a temperatures superiors com inferiors a les ambientals.

Les mostres de cintes a analitzar se sotmeten a un sol procés cíclic d'escalfament i refredament, a una velocitat de $\beta = 10$ K/min.

Els resultats de la calorimetria inclouen, per cada interval de temps mesurat, la temperatura de la mostra (T_s) i la seva potència tèrmica específica intercanviada (Pt).

En la figura Fig. 6.8 es mostren els processos cíclics amb una transformació de primer ordre i reversible per les diferents composicions, A1 (Sn_5), A2 ($\text{Sn}_{7,5}$) i A3 (Sn_{10}), expressades com a potència tèrmica específica en funció de la temperatura.

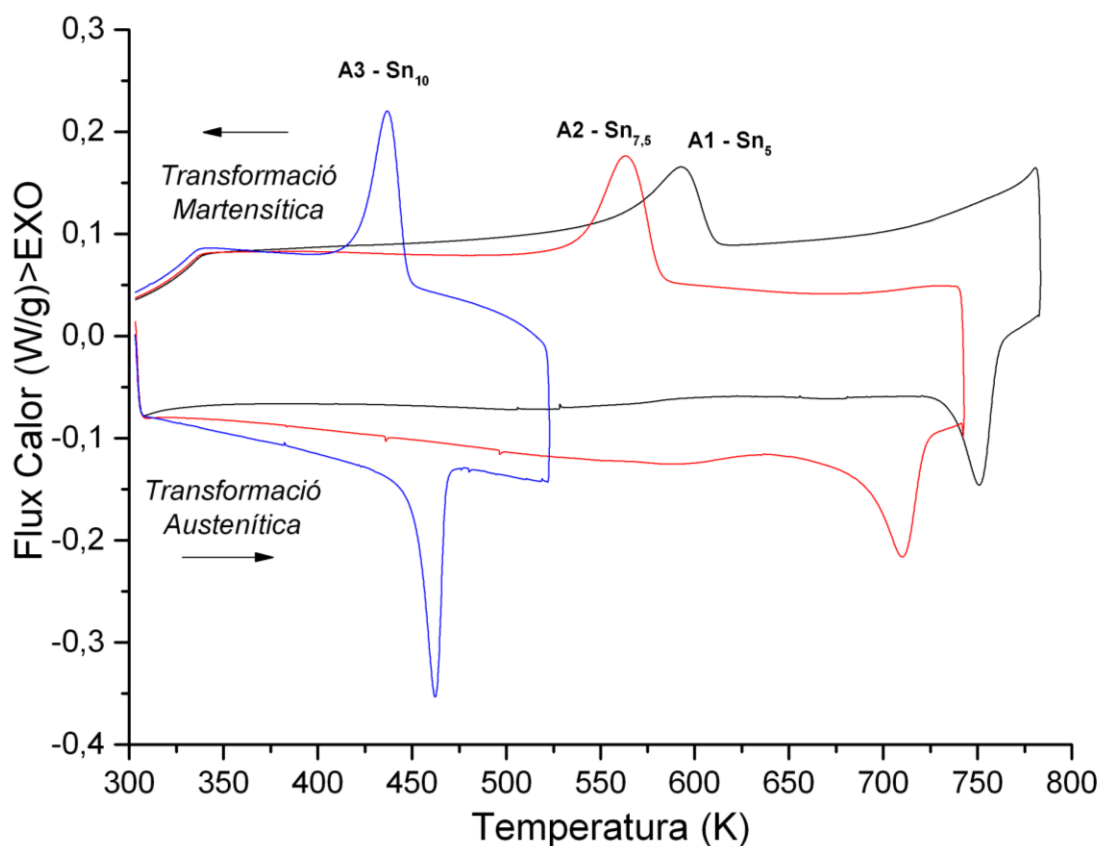


Fig. 6.8.- Representació del flux de calor en funció de la temperatura pels tres aliatges amb precursors Ni-Mn-Sn-Co.

6.4.1.- Temperatures de transició estructural.

Una informació important a extreure de les mesures calorimètriques són les temperatures característiques de la transició estructural. Aquestes temperatures característiques inclouen la temperatura d'inici del procés de transformació, la temperatura de finalització i la temperatura de pic. La determinació de les diferents temperatures característiques es realitza pel mètode de les tangents, comentat a l'apartat 5.5.2.-.

Segons les temperatures característiques recollides a la Taula 3.1, pels aliatges A1 (Sn₅), A2 (Sn_{7,5}) i A3 (Sn₁₀), les temperatures característiques de transició es troben a la següent Taula 6.7.

A grans trets, es constaten dues grans tendències. D'una banda com les temperatures de transició Martensita/Austenita i Austenita/Martensita són més altes com més baix és el contingut en Sn (i per tant, més alt és el de Mn). D'altra banda, la histèresi tèrmica de cada mostra és també més gran com més baix és el contingut en Sn. Aquestes tendències concorden amb les publicades per d'altres autors [Krenke, 2005], [Zheng, 2014] i [Ma, 2015].

Temperatures característiques de les transformacions martensítiques dels aliatges Ni-Mn-Sn-Co			
	A1 (Sn₅)	A2 (Sn_{7,5})	A3 (Sn₁₀)
Temperatura d'inici de la transformació Austenítica (A_i) K	736,209	692,614	451,821
Temperatura pic de la transformació Austenítica (A_p) K	750,947	710,211	462,351
Temperatura final de la transformació Austenítica (A_f) K	761,427	722,257	468,379
Temperatura d'inici de la transformació Martensítica (M_i) K	609,281	581,659	447,087
Temperatura pic de la transformació Martensítica (M_p) K	592,81	563,479	436,828
Temperatura final de la transformació Martensítica (M_f) K	555,635	536,389	420,791
Histèresi tèrmica (H_t) K abs(A_{pic} - M_{pic})	158,137	146,732	25,523
Temperatura d'equilibri termodinàmic Martensita/Austenita (T₀) K (0,5·(M_i+A_f))	685,354	651,958	457,733

Taula 6.7.- Temperatures característiques de transició de les transformacions martensítiques dels aliatges Ni-Mn-Sn-Co.

Una altra relació que resulta d'interès és la de les temperatures característiques de transició en funció de la densitat d'electrons a la capa de valència dels diferents aliatges analitzats (relacionada amb el paràmetre e/a). En aquest cas es pot comprovar, en l'apartat 6.1.- d'anàlisi composicional, com l'addició de Sn disminueix la densitat d'electrons a la capa de valència, de manera que a l'augmentar aquesta, les temperatures de transició característiques tendeixen a augmentar [Krenke, 2005b], [Zheng, 2014]. La temperatura d'equilibri termodinàmic i la histèresi tèrmica també tendeix a augmentar.

Aquestes relacions anteriorment comentades, a grans trets, cal que siguin matisades. En la següent figura (Fig. 6.9) es mostra la representació gràfica de les diferents temperatures de transició on s'observen dos comportaments clarament diferenciats.

D'una banda, els aliatges A1 (Sn_5) i A2 ($\text{Sn}_{7,5}$) amb menor substitució de Mn per Sn, exhibeixen una important histèresi, en contraposició a l'aliatge A3 (Sn_{10}), amb una major substitució de Mn per Sn, que presenta una histèresi menor i temperatures de transició, també, molt menors.

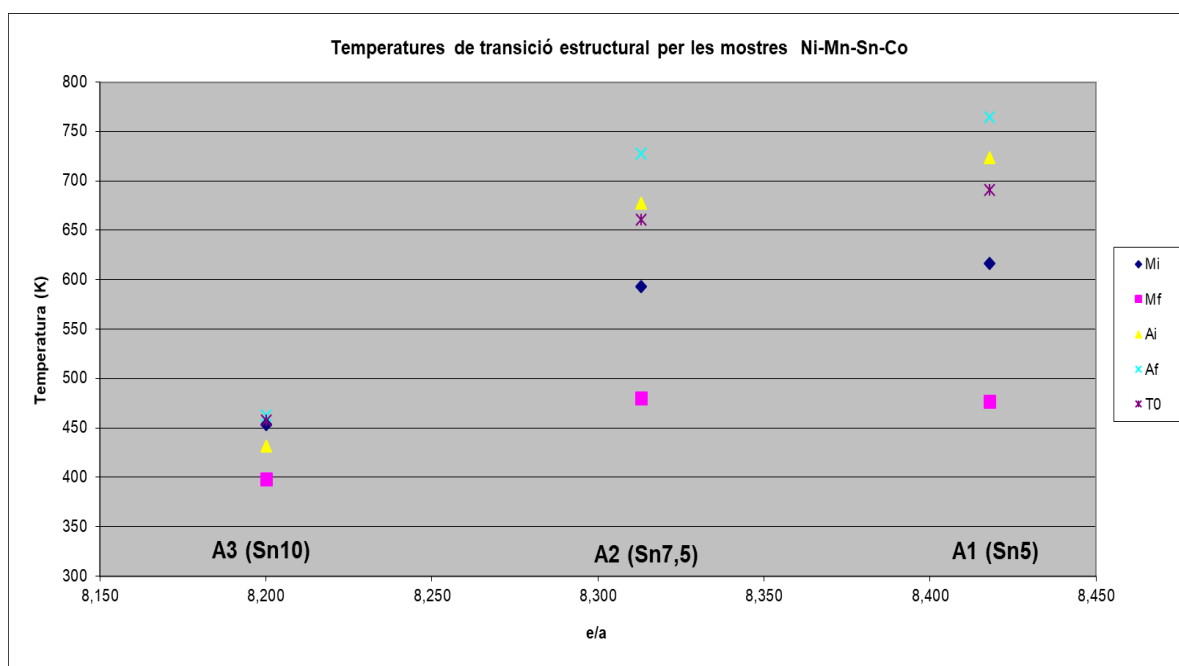


Fig. 6.9.- Temperatures característiques de transició de les transformacions martensítiques en funció de la relació e/a pels aliatges Ni-Mn-Sn-Co.

L'elevada diferència en les histèresis tèrmiques que queden paleses en l'anterior figura Fig. 6.9 semblen indicar que les transformacions martensítiques dels aliatges A1 (Sn_5) i A2 ($\text{Sn}_{7,5}$) són diferents a les de l'aliatge A3 (Sn_{10}). Transformacions amb baixes histèresis, com la que es pot observar a

L'aliatge A3 (Sn₁₀), són indicatives de processos de transformació martensítica de tipus termoelàstica. En canvi grans histèresis, com les que es troben als aliatges A2 (Sn_{7,5}) i A3 (Sn₁₀) podrien indicar transformacions martensítiques tipus “burst” tal com es comenta a l'apartat 3.2.- de fonament teòrics. Però, donat que els pics de les calorimetries es troben ben definits [Kroger, 2008], es considera que les transformacions són termoelàstiques, però amb un baix grau de termoelasticitat.

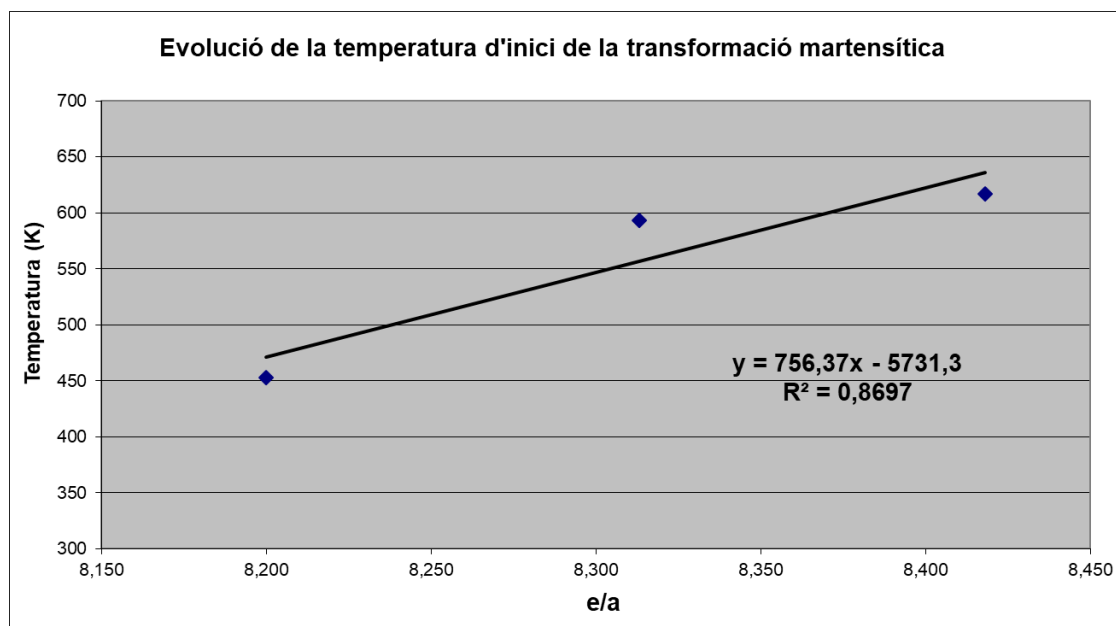


Fig. 6.10.- Evolució de la temperatura d'inici de la transformació martensítica (M_i) en funció de e/a pels aliatges amb precursors Ni-Mn-Sn-Co.

Tal com es pot veure en la Fig. 6.9, la tendència de totes les temperatures característiques de transició són similars, pel que en representació de totes elles s'analitzarà la temperatura d'inici de la transformació martensítica dels aliatges estudiats, que es pot veure en el gràfic de la figura Fig. 6.10, on s'ha realitzat un ajust lineal de la temperatura en funció de la densitat d'electrons a la capa de valència. L'ajust es realitza sobre tres punts, malgrat en serien recomanables 4 com a mínim, donat que 3 són els aliatges estudiats.

Finalment es poden comparar els resultats obtinguts amb els que presenten altres autors. Aquesta comparació només permet constatar si hi ha una certa tendència, doncs les temperatures característiques de transició depenen de molts factors, composició, e/a , producció dels aliatges, morfologia (massís, cinta, sinteritzat,...). En aquest cas es presenten les dades de temperatura d'inici de la transformació martensítica en relació amb les realitzades per H. Zheng et al [Zheng, 2014], donat que els aliatges són molt similars, amb els mateixos precursors, també conformats en forma de

cinta i sense cap tractament tèrmic. Les tendències generals que exhibeixen les diferents composicions d'aliatges a la figura Fig. 6.11 són similars.

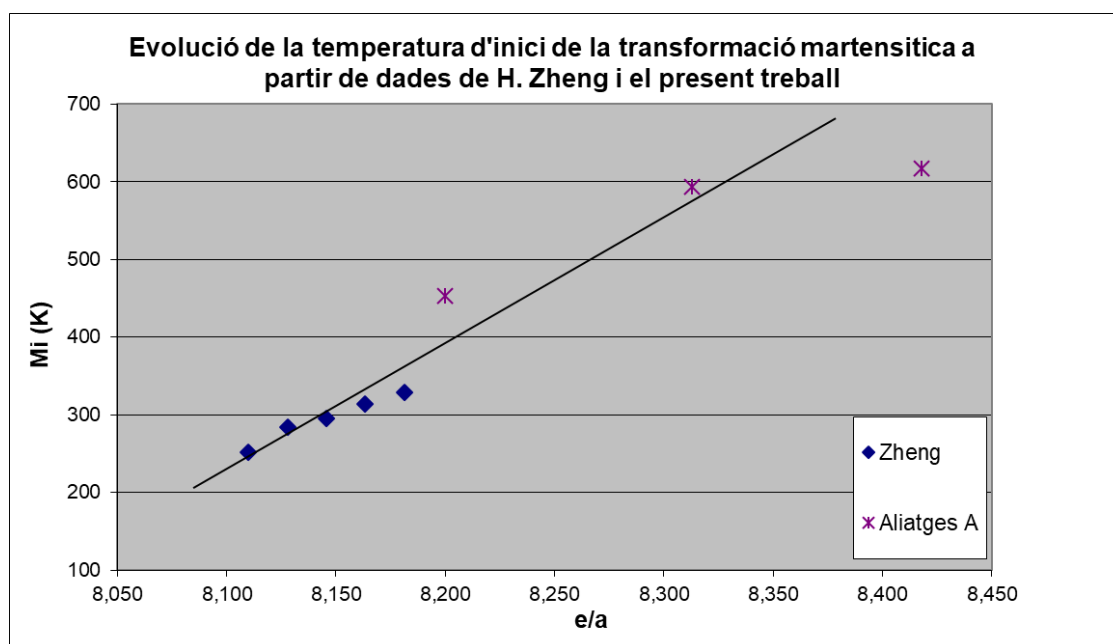


Fig. 6.11.- Evolució de la temperatura d'inici de la transformació martensítica (M_i) respecte e/a , a partir del present treball i [Zheng, 2014].

Tal com es pot veure a la figura Fig. 6.11 els resultats per les temperatures M_i aportades en el present treball coincideixen amb les tendències (d'evolució lineal) apuntades per altres autors com [Zheng, 2014], excepte el comportament de l'aliatge A1 (Sn_5) que es desvia de forma important de la tendència marcada. Aquesta desviació pot ser donada principalment per la contaminació de Si de la mostra A1 (Sn_5), que arriba a ser d'un 4,49% i tal com s'ha vist a l'apartat 6.1.-. Aquest fet tendeix a disminuir la temperatura d'inici de la transformació martensítica. No obstant, a partir de les dades aportades per [Muthu, 2010], aquesta contaminació, a partir del %Si i extrapolant el comportament observat, podria explicar una disminució de com a màxim 200 K, d'una diferència d'uns 300 K.

La diferència pot provenir de la formació del siliciür de níquel, fet que comporta una variació composicional (empobriment en níquel de la fase cristal·logràfica que presenta la transformació estructural). Segons la comparació amb les dades procedents de [Muthu, 2010], es pot dir que la contaminació per Si és el principal factor que explica el comportament particular de l'aliatge A1, tanmateix no explica el 100% de la diferència de temperatura M_i , pel que poden influir d'altres factors no identificats.

6.5.- Caracterització termodinàmica.

A partir de les dades calorimètriques, a part de les temperatures característiques, hi ha tota una sèrie de paràmetres termodinàmics com la calor, l'entalpia i l'entropia intercanviades per les transformacions martensítiques que són fonamentals per la seva caracterització.

Per determinar els anteriors paràmetres, cal primerament definir la línia de base (baseline) a partir de la qual es realitzaran els càlculs. Aquesta línia de base es determinarà segons la metodologia comentada a l'apartat 5.5.3.-.

A partir de les expressions descrites a l'apartat 5.5.4.-, per cadascuna de les transformacions martensítiques o austenítiques i per cadascun dels aliatges es poden calcular els paràmetres termodinàmics corresponents, el resultat dels quals es troba a la Taula 6.8.

<u>Paràmetres termodinàmics de les transformacions dels aliatges Ni-Mn-Sn-Co.</u>			
	<u>A1 (Sn₅)</u>	<u>A2 (Sn_{7,5})</u>	<u>A3 (Sn₁₀)</u>
Variació de Calor de la transformació Austenítica (Q_A) (J/g)	10,871	11,134	14,480
Variació d'entropia de la transformació Austenítica (ΔS_A) (J/(K·g))	0,015	0,016	0,032
Variació d'entalpia de la transformació Austenítica (ΔH_A) (J/g)	13,186	13,690	15,301
Variació de Calor de la transformació Martensítica (Q_M) (J/g)	17,359	21,654	16,019
Variació d'entropia de la transformació Martensítica (ΔS_M) (J/(K·g))	0,030	0,039	0,037
Variació d'entalpia de la transformació Martensítica (ΔH_M) (J/g)	15,931	20,128	15,937

Taula 6.8.- Paràmetres termodinàmics de les transformacions dels aliatges Ni-Mn-Sn-Co.

Alhora, i segons la metodologia descrita a l'apartat 5.5.4., es presenten els valors mitjans representatius de la totalitat del cicle d'histèresi de les transformacions.

Paràmetres termodinàmics del cicle d'histèresi per les transformacions dels aliatges Ni-Mn-Sn-Co.			
	A1 (Sn₅)	A2 (Sn_{7,5})	A3 (Sn₁₀)
Variació d'entropia mitjana del cicle d'histèresi (ΔS_H) (J/(K·g))	0,0225	0,0275	0,0345
Variació d'entalpia mitjana del cicle d'histèresi (ΔH_H) (J/g)	14,559	16,909	15,619
Variació Energia acumulada de forma elàstica del cicle d'histèresi (Eel/ΔH_H) (%)	3,047	3,046	2,366
Variació Energia dissipada de forma irreversible del cicle d'histèresi (Wd/ΔH_H) (%)	25,711	24,137	5,779

Taula 6.9.- Paràmetres termodinàmics del cicle d'histèresi de les transformacions dels aliatges Ni-Mn-Sn-Co.

La primera dada que destaca de la Taula 6.9 és la gran diferència que hi ha entre l'energia dissipada de forma irreversible en les transformacions de l'aliatge A3 (Sn₁₀) (de màxima substitució de Mn per Sn), respecte la resta d'aliatges. Aquesta diferència de la irreversibilitat de les transformacions entre l'aliatge A3 (Sn₁₀) i el A1 (Sn₅) i A2 (Sn_{7,5}), afavoriria que la transformació martensítica en els aliatges A1 (Sn₅) i A2 (Sn_{7,5}) fos de tipus burst. En canvi, només hi ha un pic i ben definit de transformació directa i inversa, indicant que la transformació no és realment del tipus burst [Kroger, 2008], essent termoelàstica [Tan, 2012], però d'un baix grau de termoelasticitat. Per altra banda, en l'aliatge A3 (Sn₁₀) la menor irreversibilitat confirma el caràcter també termoelàstic de la seva transformació. Aquesta darrera conclusió, ja s'ha vist també corroborada per la molt menor histèresi tèrmica de l'aliatge A3 (Sn₅) respecte la resta.

A la figura Fig. 6.12 es presenten els resultats de variació de calor i entalpia descrites en l'anterior Taula 6.8.

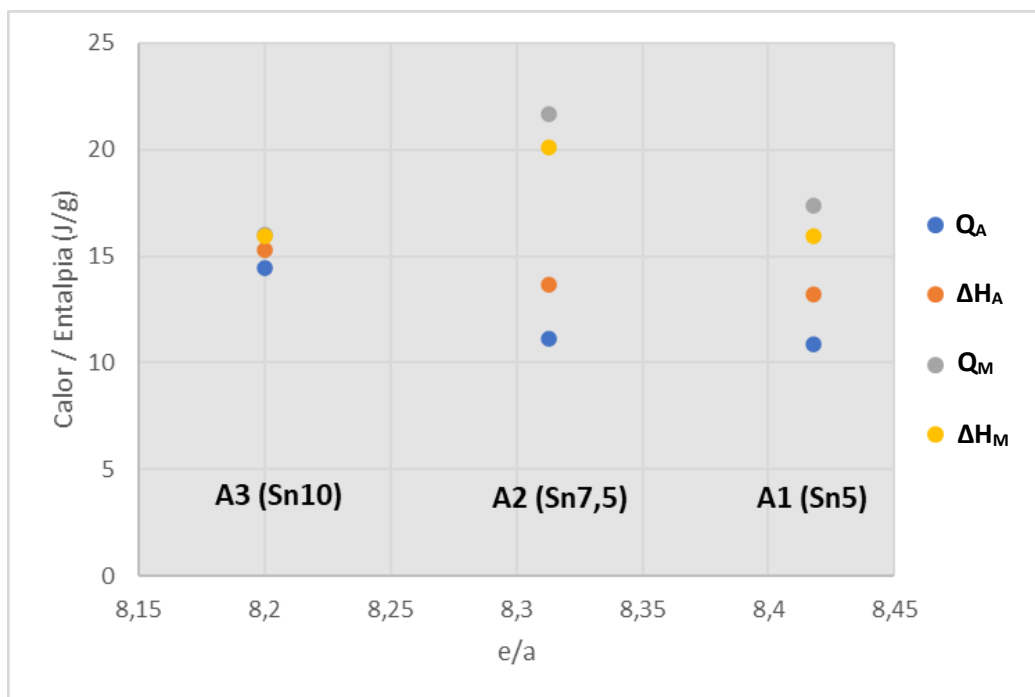


Fig. 6.12.- Calor (Q) i entalpia (ΔH) bescanviades en les transformacions directes i inverses dels aliatges Ni-Mn-Sn-Co.

La variació de calor i entalpia és considerablement major, en general, en les transformacions martensítiques (exotèrmica) que en el procés invers austenític. Això és conseqüència que l'energia emmagatzemada en els enllaços martensítics és major que en els enllaços austenítics [Khovailo, 2002], donat que les estructures martensítics tenen un major volum pel que es requereix més energia per l'acomodació de l'estructura cristal·lina. També les transformacions austenítiques requereixen menys energia, donat que són endotèrmiques i aquest escalfament contribueix a la relaxació de les tensions internes.

La variació de calor i entalpia entre els processos martensítics i austenítics són de similar valor en l'aliatge A3 (Sn₁₀), fet que corrobora que s'identifiqui aquesta transformació martensítica com termoelàstica, ja que aquesta per definició és molt més reversible. D'altra banda, les transformacions martensítics dels aliatges A1 (Sn₅) i A2 (Sn_{7,5}) malgrat que no s'identifiquen de tipus burst, sí que tenen un grau de termoelasticitat molt inferior. Aquest fet s'ha vist confirmat en anàlisis anteriors.

Independentment del seu grau d'irreversibilitat, l'aliatge que exhibeix major diferència entre les seves transformacions martensítics i austenítiques és el A2 (Sn_{7,5}).

A la Fig. 6.13 es presenten els resultats de variació d'entropia descrites a la Taula 6.8.

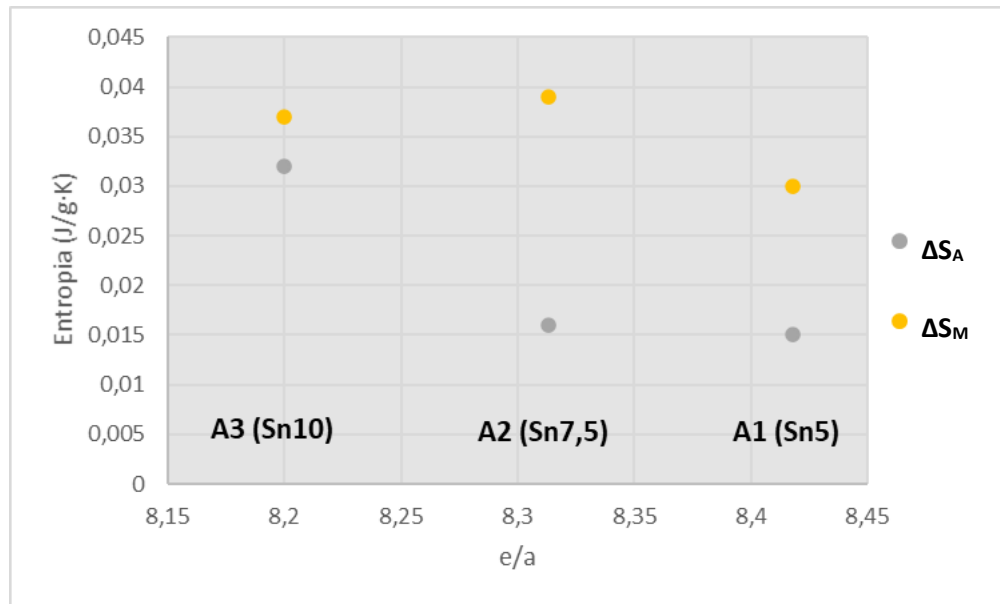


Fig. 6.13.- Variacions d'entropia en les transformacions martensítiques (ΔS_M) i austenítiques (ΔS_A) dels aliatges Ni-Mn-Sn-Co.

El comportament i les tendències que es poden veure en l'anterior figura són molt similars al comportament de l'entalpia descrit anteriorment.

6.6.- Estructura cristal·lina en condicions de temperatura no ambientals.

Tots els aliatges estudiats a temperatura ambient han resultat tenir una estructura martensítica, tal com ho demostren els resultats de les micrografies de l'apartat 6.2.- i les estructures cristal·lines identificades a temperatura ambient en l'apartat 6.3.-. Cal doncs, en aquest apartat, identificar les estructures austenítiques dels diferents aliatges.

Per tal de caracteritzar les estructures austenítiques, cal efectuar els difractogrames a temperatures superiors a les de finalització de la transformació austenítica. Aquestes temperatures estan identificades en l'apartat 6.4.1.- de caracterització tèrmica. A la següent Taula 6.10 es pot veure un resum de les temperatures finals de la transformació austenítica i les temperatures a les que s'han realitzat els difractogrames per caracteritzar-ne les estructures cristal·lines. Aquestes temperatures són sempre superiors a les finals de la transformació austenítica, pel que l'aliatge ja haurà adoptat la seva forma austenítica completament.

<u>Temperatura de realització dels difractogrames per la identificació de les estructures cristal·lines austenítiques.</u>		
<u>Denominació Aliatge</u>	<u>Temperatura final de la transformació Austenítica (A_f) (K)</u>	<u>Temperatura de realització del difractograma (K)</u>
A1 - Ni₅₀Mn₄₀Sn₅Co₅	764,8	798
A2 - Ni₅₀Mn_{37,5}Sn_{7,5}Co₅	727,8	753
A3 - Ni₅₀Mn₃₅Sn₁₀Co₅	474,9	523

Taula 6.10.- Temperatura de realització dels difractogrames per la identificació de les estructures cristal·lines austenítiques dels aliatges amb precursors Ni-Mn-Sn-Co.

Els difractogrames s'han realitzat amb el mateix difractòmetre de raigs X amb què s'ha caracteritzat les estructures cristal·lines martensítiques, marca Bruker AXS model D8 Advance, però en les

instal·lacions de la Universitat Rovira i Virgili que permeten realitzar difractogrames a temperatures superiors a les ambientals.

La identificació de les estructures cristal·lines es realitzarà, anàlogament a l'apartat anterior, d'acord amb les estructures identificades per d'altres autors que treballin amb precursors similars als dels aliatges estudiats, Ni-Mn-Sn-Co.

La fase austenítica, tant **[Krenke, 2005b]**, **[Zheng, 2013]**, **[Wang, 2013]** com **[Fukushima, 2009]** coincideixen en identificar-la com una estructura cúbica de tipus $L2_1$, que coincideix amb els patrons de difracció obtinguts dels aliatges A1 (Sn_5), A2 ($Sn_{7,5}$) i A3 (Sn_{10}). En el present treball les estructures austenítiques d'aquests patrons s'identificaran, en principi i de forma preferent, com a $L2_1$, emprant com a patró **[Krenke, 2005b]**. Però l'estructura $L2_1$ no és l'única possible per aquests aliatges en la seva forma austenítica, ja que estructures de tipus A2 o B2 també són possibles en aliatges de tipus Heusler i presenten difractogrames molt similars.

La diferència entre les fases austenítiques A2, B2 i $L2_1$ radica en el seu estat d'ordenació, essent $L2_1$ la més ordenada i essent B2 i A2 les variacions cada volta més desordenades respectivament. **[Takamura, 2009]** indica que respecte les estructures més ordenades ($L2_1$), les estructures menys ordenades, com la B2, no presenten la simetria X-Y fet que elimina els pics amb índexs de Miller [h, k, l] on tots són nombres imparells. Així mateix, les estructures encara més desordenades que B2, com la A2, no presenten ni la simetria X-Y, ni X-YZ, pel que també desapareixen del difractograma els pics amb els índexs de Miller que compleixen la relació que es troba a l'Equació 6.1, és a dir, aquells que la suma dels índexs de Miller resulta en 3, 5, 7, 9, 11, etc. Així doncs, en una estructura de tipus A2, només conservaria els pics corresponent a les difraccions fonamentals que complirien amb l'Equació 6.2, és a dir, aquells que la seva suma dels índexs de Miller resulta en 2, 4, 6, 8, 10, 12, etc.

$$[(h + k + l) = 2 \cdot n + 1]$$

Equació 6.1

$$[(h + k + l) = 2 \cdot n]$$

Equació 6.2

Els difractogrames que es presenten a les figures Fig. 6.14, Fig. 6.15 i Fig. 6.16 corresponen als aliatges A1 (Sn_5), A2 ($Sn_{7,5}$) i A3 (Sn_{10}) respectivament. Els difractogrames s'han indexat segons **[Krenke, 2005b]**.

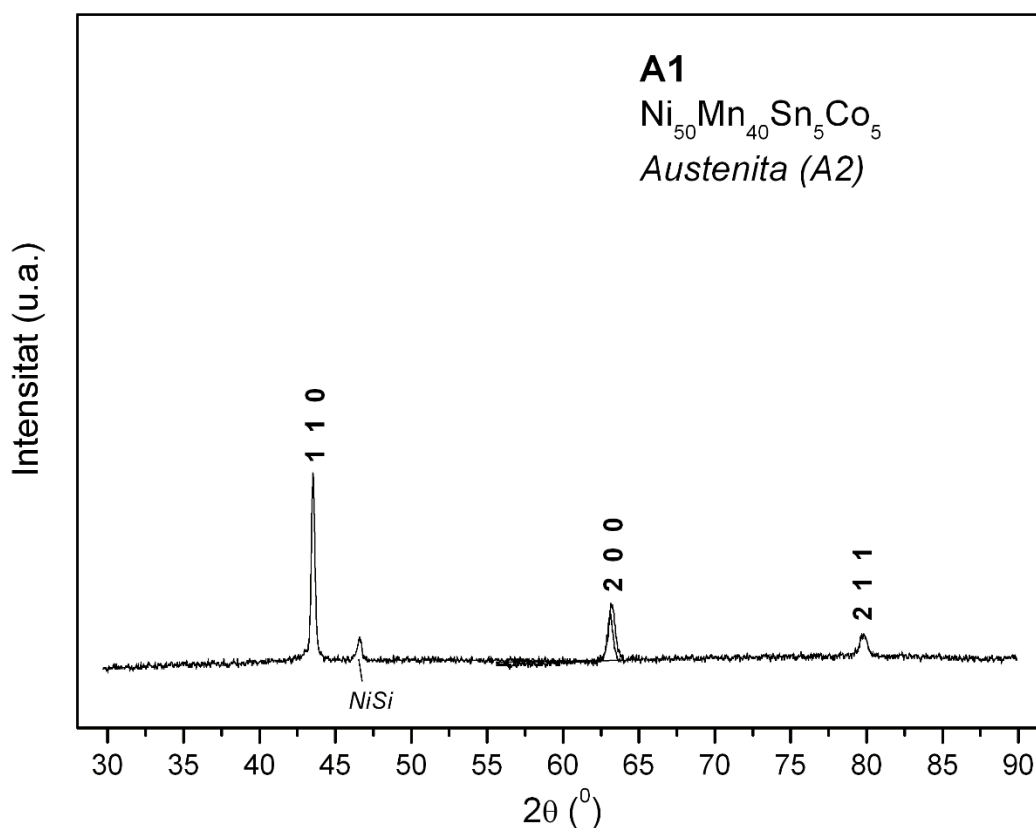


Fig. 6.14.- Difractograma de raigs X de l'aliatge A1 (Sn_5) identificat com a estructura A2.

Anàlogament a l'anàlisi de les estructures martensítiques, apareix un pic que no es pot explicar per l'estructura austenítica entre els angles $2\cdot\theta$ de 45° a 50° . En l'estructura martensítica apareixien 2 pics associats a la contaminació dels aliatges per Si, que a temperatura ambient forma Ni_2Si . Però a alta temperatura, tal com s'han realitzat els difractograms en aquest apartat de l'anàlisi, el Ni_2Si tendeix a formar NiSi , que presenta un únic pic important, a un angle $2\cdot\theta$ de $46,6^\circ$ [Kim, 2005], que coincideix aproximadament amb el pic que presenten els difractograms de les estructures austenítiques, sobretot el de l'aliatge A1 (Sn_5), que és el que presenta una major contaminació per Si, mentre que és visible en l'aliatge A3 (Sn_{10}) i pràcticament no visible a l'aliatge A2 ($\text{Sn}_{7,5}$). En tot cas, aquest pic no serà considerat en l'anàlisi de les estructures austenítiques.

Analitzant el difractograma de l'aliatge A1 (Sn_5), figura Fig. 6.14, presenta només tres pics (tal com els presenta [Krenke, 2005b]), amb índex de Miller (2,2,0), (4,0,0) i (4,2,2) a excepció del pic identificat i degut a la contaminació per Si de la mostra, en forma de NiSi per l'alta temperatura. Cap dels pics presenta índex imparells, pel que aquests mostren que l'estructura té un elevat grau de desordre, que es pot determinar si s'aplica l'Equació 6.2 resultant respectivament les xifres 2, 2 i 4, que corresponen únicament a les difraccions principals i denoten una estructura amb un desordre màxim, en aquest cas una A2.

Finalment al ser l'estructura més simple, els índexs de Miller es poden simplificar tal com es pot veure a la Fig. 6.14.

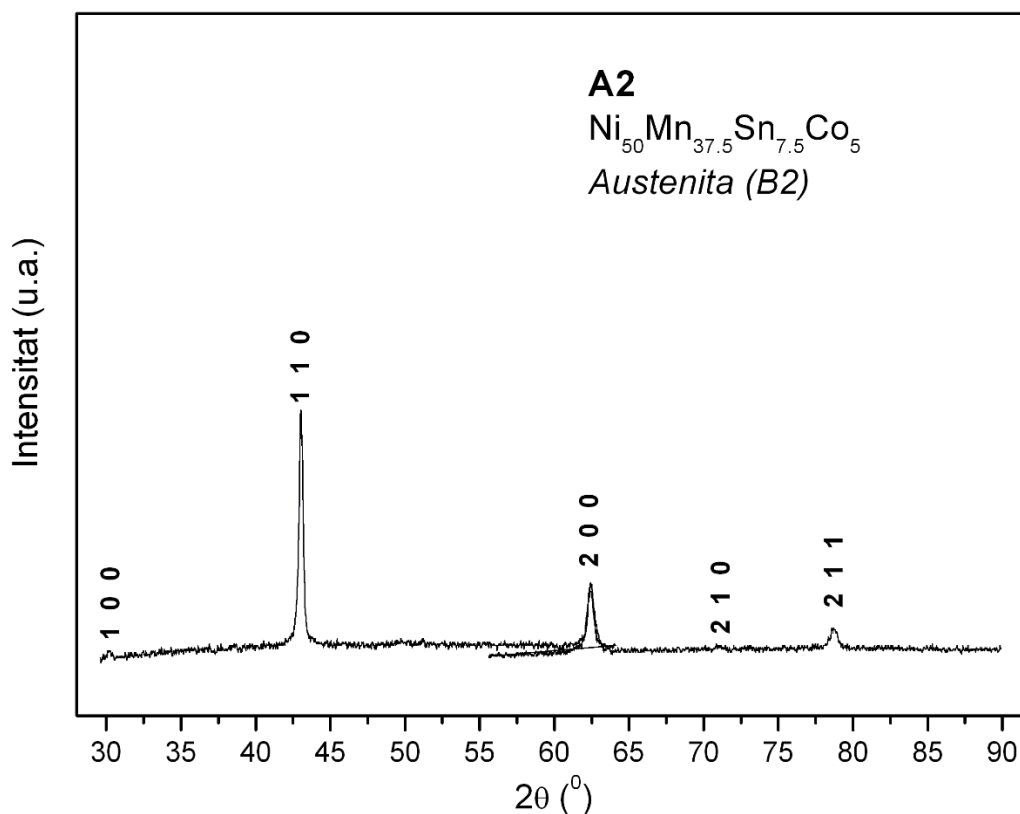


Fig. 6.15.- Diffractograma de raigs X de l'aliatge A2 (Sn_{7,5}) identificat com a B2.

Si s'analitza el diffractograma de l'aliatge A2 (Sn_{7,5}), que es pot veure a la Fig. 6.15, presenta 5 pics (tal com els presenta [Krenke, 2005b]), amb índex de Miller (2,0,0), (2,2,0), (4,0,0), (4,2,0) i (4,2,2). Cap d'ells és imparell, pel que altra volta l'estructura cúbica resulta desordenada. Per quantificar el desordre s'apliquen les expressions Equació 6.1 i Equació 6.2 resultant en les xifres 1, 2, 2, 3 i 4. L'existència de les xifres 1 i 3 caracteritzen un grau mitjà de desordre i una estructura cristal·lina cúbica de tipus B2. Finalment al ser l'estructura més simple, els índexs de Miller es poden simplificar tal com es pot veure a la Fig. 6.15.

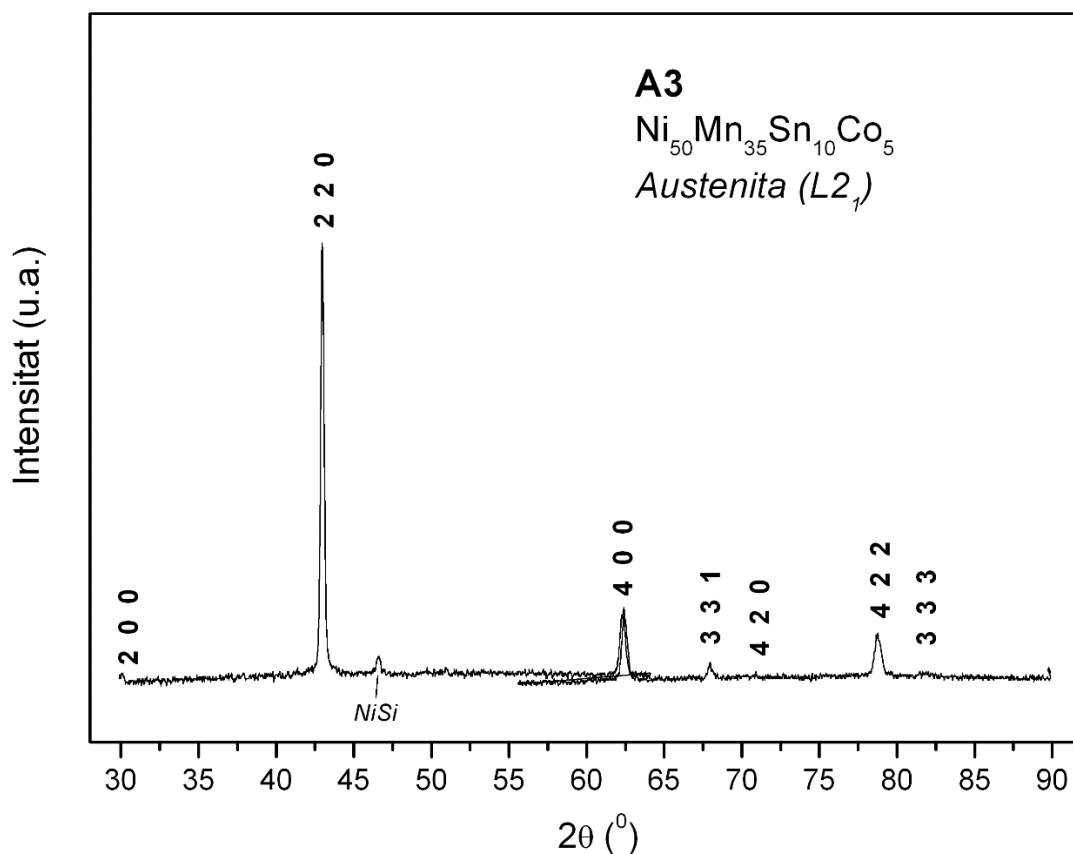


Fig. 6.16.- Diffractograma de raigs X de l'aliatge A3 (Sn₁₀) identificat com a L2₁.

Finalment analitzant el diffractograma de l'aliatge A3 (Sn₁₀), que es pot veure a la Fig. 6.16, presenta 8 pics, un primer degut a la contaminació de Si en forma de NiSi per l'alta temperatura i indicat amb un asterisc i els 7 restants amb índex de Miller (2,0,0), (2,2,0), (4,0,0), (3,3,1), (4,2,0), (4,2,2) i (3,3,3). L'existència d'índexs de Miller imparells en (3,3,1) i (3,3,3) denota una simetria X-Y i per tant, una estructura cristal·lina cúbica ordenada de tipus L2₁.

És interessant fer notar també que dos dels tres aliatges presenten un pic visible degut a la contaminació per Si, que coincideixen amb els dos aliatges A1 i A3 que presenten més silici. El pic és clarament més visible en l'aliatge A1 (Sn₅), que és el que té un contingut en silici superior, del 4,49% segons l'anàlisi EDX presentat a la Taula 6.2.

Un cop els diffractogrames estan identificats i indexats, es procedeix al càlcul dels paràmetres de cel·la, emprant el codi d'estructura cúbica (desenvolupat al capítol 5.4.3.- del present document) per tots tres aliatges A1 (Sn₅), A2 (Sn_{7,5}) i A3 (Sn₁₀).

En general els aliatges presenten un desplaçament dels pics lleugerament cap a angles inferiors en augmentar la presència de Sn, mentre que alhora, la densitat mitjana d'electrons a la capa de valència,

e/a, disminueix. Aquesta disminució dels angles dels pics indiquen que el volum de l'estructura cúbica tendeix a augmentar en augmentar la presència de Sn, tal com es pot veure a la següent Taula 6.11, on es poden veure els valors òptims del paràmetre de cel·la per als diferents aliatges.

<u>Composició real</u>	<u>e/a real</u>	<u>Estructura cristal·lina</u>	<u>a (Å)</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>c/a</u>	<u>β</u>	<u>Vol. (Å³)</u>
A1 (Sn₅) Ni₅₀Mn₄₀Sn₅Co₅ Temp. → 798K	8,418	Austenita A2	2,94(2)	-	-	-	-	25,451 (203,609)
A2 (Sn_{7,5}) Ni₅₀Mn_{37,5}Sn_{7,5}Co₅ Temp. → 753K	8,313	Austenita B2	2,96(8)	-	-	-	-	26,145 (209,161)
A3 (Sn₁₀) Ni₅₀Mn₃₅Sn₁₀Co₅ Temp. → 523K	8,200	Austenita L2 ₁	5,95(4)	-	-	-	-	211,070

Taula 6.11.- Estructura cristal·lina i paràmetres de cel·la de les estructures austenítiques dels aliatges amb precursors Ni-Mn-Sn-Co.

Tal com es pot veure a l'anterior taula, les estructures A2 i B2, en ser la seva cel·la unitària més simple, són més petites que les cúbiques L2₁. De fet la cel·la L2₁ conté 8 cel·les equivalents A2 o B2, i per tant el paràmetre de cel·la de les estructures A2 o B2 són la meitat del que trobaríem en una L2₁. A efectes comparatius, a la taula anterior, i entre parèntesis es presenten els volums de cel·la A2 i B2 escalats a una L2₁.

No es disposa de coeficients de dilatació mesurats dels diferents aliatges. En variar la temperatura, la dilatació comporta una variació dels paràmetres de xarxa. Nogensmenys, si es presenta també un canvi de fase cristal·lina, es considera que aquest és l'efecte predominant.

Ara es procedirà a la comparació dels volums de les cel·les òptimes martensítiques i austenítiques.

Les estructures martensítiques corresponents als diferents aliatges són L1₀ per A1 (Sn₅) i A2 (Sn_{7,5}) i 14M per A3 (Sn₁₀), tal com s'ha vist en l'apartat 6.3.-.

En la Taula 6.12 es comparen els volums de les cel·les equivalents (definides per a poder comparar els volums) dels diferents aliatges en les seves estructures tant martensítiques com austenítiques.

	<u>Estructura i Volum Cel·la Martensítica (Å³)</u>	<u>Estructura i Volum Cel·la Austenítica (Å³)</u>
A1 (Sn₅) Ni₅₀Mn₄₀Sn₅Co₅	L1 ₀ 392,295	A2 203,609
A2 (Sn_{7,5}) Ni₅₀Mn_{37,5}Sn_{7,5}Co₅	L1 ₀ 404,679	B2 209,161
A3 (Sn₁₀) Ni₅₀Mn₃₅Sn₁₀Co₅	14M 710,654	L2 ₁ 211,070

Taula 6.12.- Comparació dels volums de les cel·les equivalents martensítiques i austenítiques dels aliatges Ni-Mn-Sn-Co.

Les estructures A2 i B2 són variacions més o menys ordenades d'estructures cúbiques centrades en el cos. La transició òptima, d'una estructura cúbica centrada al cos a una tetragonal, forma una estructura tetragonal centrada a les cares, tal com es pot veure en la figura Fig. 6.17 [Hane, 1998].

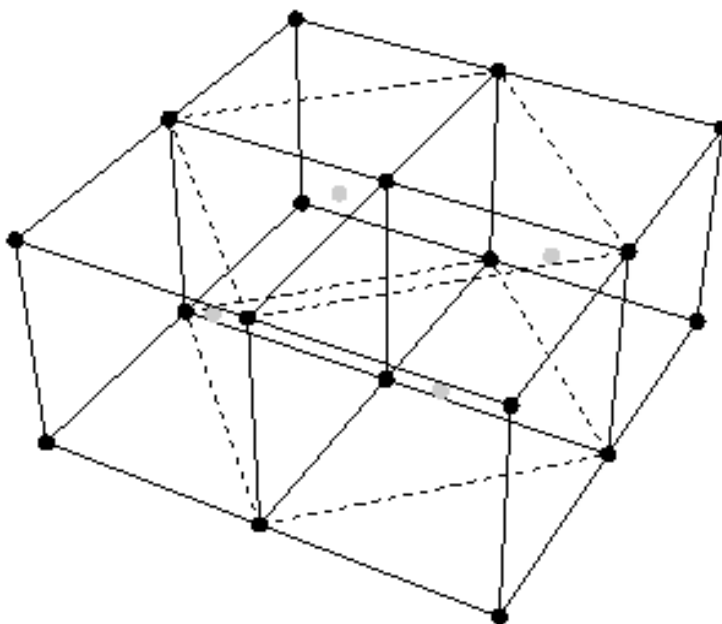


Fig. 6.17.- Transformació típica d'una estructura cúbica centrada al cos a una tetragonal centrada a les cares [Hane, 1998].

A partir de la Fig. 6.17 és pot deduir que el volum típic que adoptaria una estructura tetragonal (de tipus centrada a les cares) a partir de la transformació d'una estructura cúbica (del tipus centrada al cos) seria del doble. Aquesta relació ens permet de comparar els volums reals de les estructures martensítics tipus $L1_0$ amb els valors que teòricament i en condicions ideals haurien de prendre. Aquesta comparació es pot veure a la Taula 6.13.

	<u>Volum Cel·la Martensítica mesurada a partir del difractograma (Å³)</u>	<u>Volum Cel·la Martensítica ideal (Å³)</u>
A1 (Sn₅) Ni₅₀Mn₄₀Sn₅Co₅	392,295	407,218
A2 (Sn_{7,5}) Ni₅₀Mn_{37,5}Sn_{7,5}Co₅	404,679	418,112

Taula 6.13.- Comparació entre els volums mesurats i ideals (calculats a partir del paràmetre de cel·la de l'estructura cúbica) que prenen els aliatges Ni-Mn-Sn-Co que tenen una estructura cristal·lina martensítica de tipus $L1_0$.

Així doncs, els volums ideals que haurien d'adoptar les cel·les martensítics tetragonals (calculats a partir del paràmetre de cel·la de les estructures austenítiques cúbiques) són superiors a les que adopten segons les anàlisis estructurals. Les diferències són relativament grans, del 4% per l'aliatge A1 (Sn₅) i del 3,2% per l'aliatge A2 (Sn_{7,5}), fet que indica un acomodament amb irreversibilitats i explica el fet que, tal com s'ha vist en l'apartat 5.5.-, dedicat a caracterització termodinàmica, l'energia dissipada de forma irreversible, relacionada amb fregaments, dislocacions i lliscaments és molt més gran en els aliatges A1 (Sn₅) i A2 (Sn_{7,5}), que a l'aliatge A3 (Sn₁₀), on l'estructura martensítica no és tetragonal sinó monoclínic de tipus 14M, amb possibilitat de ser acomodada formant macles i permetent una menor energia dissipada de forma irreversible.

Tot això, juntament amb resultats procedents de la caracterització de temperatures de transició i caracterització termodinàmica, porta a distingir entre la transformació martensítica a estructures tetragonals $L1_0$ com a transformacions amb un baix grau de termoelasticitat, mentre que la transformació martensítica a estructura monoclínic de tipus 14M, té un comportament molt més termoelàstic.

Finalment pel que fa a les estructures martensítiques, a la següent figura Fig. 6.18 es pot veure la relació entre la densitat mitjana d'electrons a la capa de valència, e/a , la temperatura d'inici de la transformació martensítica (M_i) i l'estructura cristal·lina.

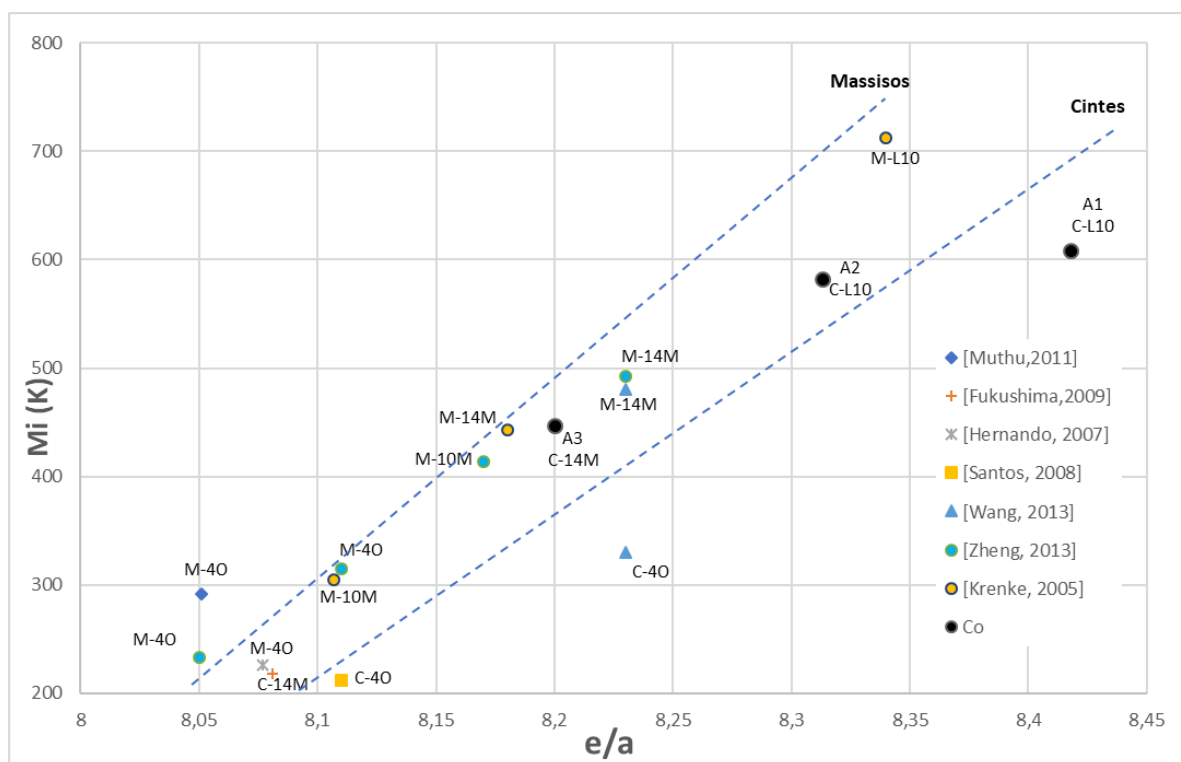


Fig. 6.18.- Relació entre la temperatura d'inici de la transformació martensítica (M_i), densitat d'electrons a la capa de valència (e/a) i l'estructura cristal·lina de diferents aliatges de composicions similars conformats com a massís o cinta pels aliatges dopats amb Co.

En l'anterior figura es pot veure com els aliatges conformats en forma de cinta tenen un comportament diferent dels aliatges en forma de massís. En general els aliatges en forma de cinta presenten una temperatura de transició (en aquest cas, M_i) entre 100 K i 200 K inferior, en funció del paràmetre e/a . Així doncs, es pot comprovar un retard de l'aparició de l'estructura martensítica. Cal destacar que no tots els aliatges en forma de cinta tenen aquest comportament, donat que n'hi ha que presenten un comportament similar al massís. Es pot observar també com els aliatges en forma de cinta, que es comporten tèrmicament de forma similar al massís, adopten també l'estructura cristal·lina corresponent, mentre que els aliatges en forma de cinta, que tenen un comportament tèrmic diferenciat, adopten en tots casos l'estructura ortoròmbica 4O.

Aquest comportament de retard de l'aparició de l'estructura martensítica ve descrit per d'altres autors, com [Wang, 2013], i s'explica per la formació de microestructura columnar i altament orientada, tal com es pot veure a les micrografies corresponents. Destaca, però, que no tots els aliatges conformats en forma de cinta es comporten de la mateixa manera.

6.7.- Caracterització magnètica.

Pels aliatges dopats amb Co, les mostres A1 i A2 no han pogut ser mesurades correctament donat que el rang tèrmic de mesura només ha assolit com a màxim 750 K i la transició estructural de martensita a austenita d'aquests aliatges es troba per sobre d'aquesta temperatura.

La mostra A3 ha pogut ser mesurada correctament, donat que té unes temperatures de transició estructural molt inferiors i per sota de 750 K.

Les mesures de la mostra A3, s'han realitzat entre 300 K i 700 K. En aquest interval no s'han observat transicions de fase de segon ordre, només una transició de fase de primer ordre de tipus estructural.

6.7.1.- Determinació de les temperatures de transició estructural sota camp magnètic.

En la següent figura es presenten les corbes ZFC, FC i FH de la mostra A3, sota un camp magnètic extern de 50 Oe, 500 Oe, 5 kOe i 30 kOe.

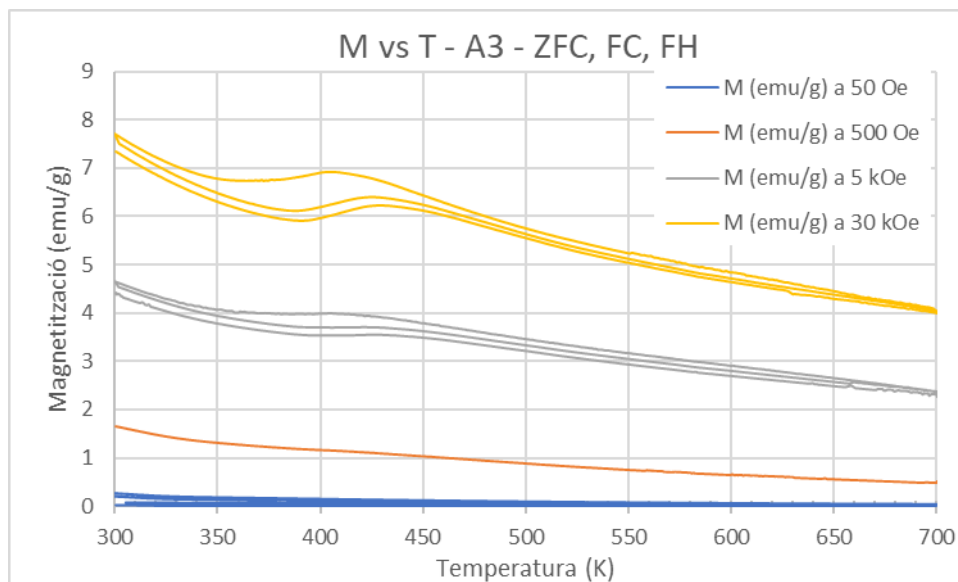


Fig. 6.19.- Magnetització (corbes ZFC, FC, FH) en funció de la temperatura a diferents camps magnètics externs de la mostra A3.

Tal com es pot veure en la figura anterior, a baixos camps magnètics no s'observa cap mena de transició de fase, ni a 50 Oe, ni a 500 Oe.

A un camp de 5 kOe es comença a distingir una transició de fase de primer ordre, estructural. No és fins a un camp de 30 kOe, que la transició de primer ordre es pot veure clarament.

Amb les dades procedents de la magnetometria es procedirà a trobar les temperatures de transformació estructural de la manera descrita a l'apartat dedicat a metodologia.

En tot cas, a la següent taula, es presenten les temperatures de transició estructural sense presència de camp magnètic amb les mateixes temperatures sota un camp magnètic exterior.

Aliatge	<u>Camp Magnètic</u> (kOe)	<u>Inici de la transformació Austenítica</u> (A_i) (K)	<u>Final de la transformació Austenítica</u> (A_f) (K)	<u>Inici de la transformació Martensítica</u> (M_i) (K)	<u>Final de la transformació Martensítica</u> (M_f) (K)
A1	Sense camp	736	761	609	556
	-	-	-	-	-
A2	Sense camp	693	722	582	536
	-	-	-	-	-
A3	Sense camp	452	468	447	421
	30	386	425	405,5	352,5

Taula 6.14.- Temperatures de transició estructural sota camp magnètic extern dels aliatges dopats amb Co.

A l'anterior taula es pot veure com l'aplicació del camp magnètic disminueix fortament les temperatures de transició estructural entre 40 K i 70 K. Tot plegat fa baixar la temperatura d'equilibri termodinàmic, martensita/austenita, de la mostra A3 que té un valor de 457,5 K fins a un valor de 415,25 K sota un camp de 30 kOe.

Pel que fa a la histèresi tèrmica del procés seria d'uns 26 K, que seria pràcticament igual a la histèresi del procés sense l'aplicació de cap camp magnètic.

6.7.2.- Càlcul de les corbes de variació d'entropia magnètica en funció de la temperatura.

Pel càlcul de les corbes de variació d'entropia magnètica en funció de la temperatura, tal com s'ha comentat a l'apartat de metodologia, s'empraran les corbes ZFC.

Per l'aliatge A3, l'únic del qual es disposa d'informació magnètica, a la següent figura es presenten les corbes ZFC disponibles.

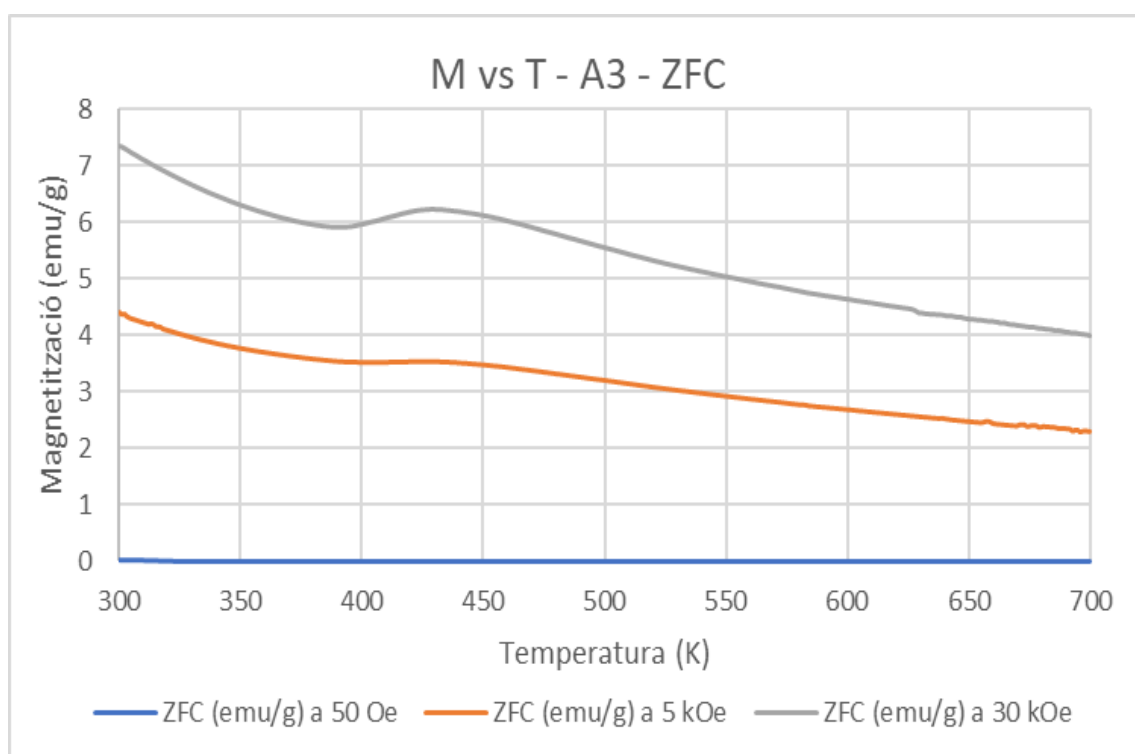


Fig. 6.20.- Magnetització (corbes ZFC) en funció de la temperatura de la mostra A3 per camps magnètics externs aplicats de 50 Oe, 5 kOe i 30 kOe.

En l'anterior figura es pot veure com la transició de fase és poc pronunciada per camps magnètics externs mitjans i elevats, i totalment inexistent a camps baixos.

A partir de les corbes anteriors i segons l'apartat de metodologia es pot calcular la variació d'entropia magnètica en funció de la temperatura prenent com a referència la corba de ZFC sotmesa a un camp magnètic exterior de 50 Oe.

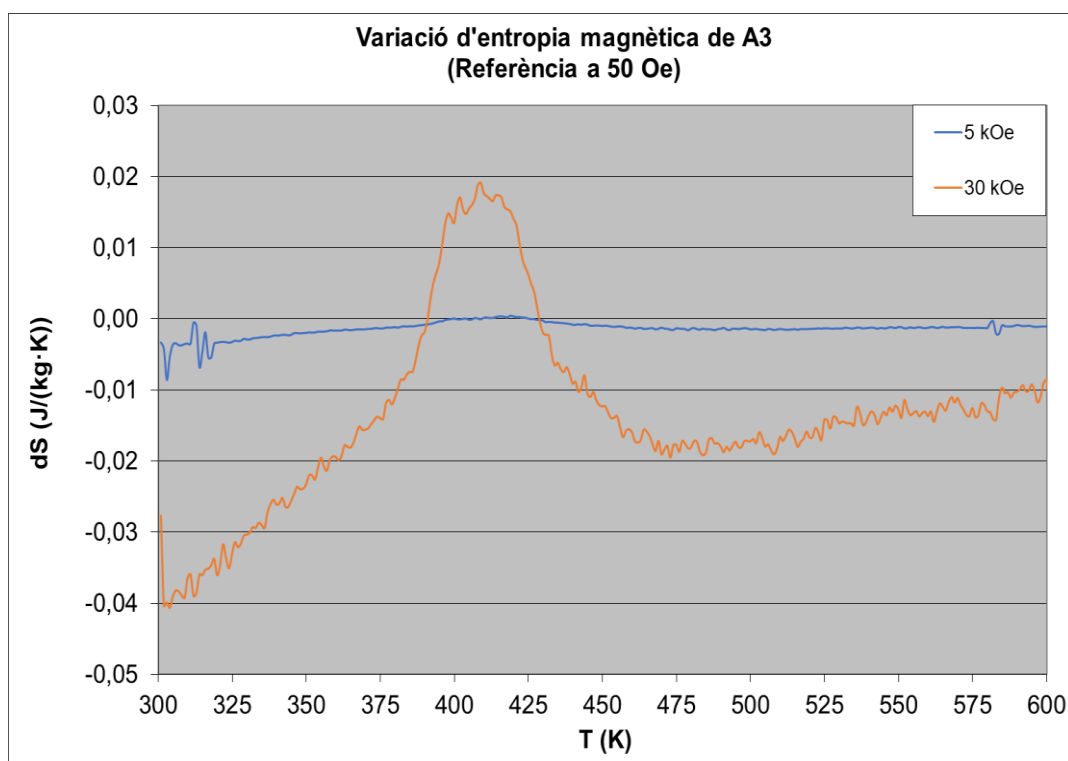


Fig. 6.21.- Corba de variació d'entropia magnètica respecte la temperatura de l'aliatge A3.

De l'anterior figura tan sols es pot veure una transició de fase, de primer ordre de tipus estructural, amb un petit EMC de tipus invers. Sota un camp de 30 kOe es pot observar clarament la transformació, però a un camp de 5 kOe és difícilment visible.

La variació màxima d'entropia magnètica que experimenta l'aliatge A3 és de 0,019 J/(kg·K), molt inferior als valors típics presents a la literatura [Krenke, 2005a], [Zheng, 2013], [Babita, 2010] o [Pecharsky, 1997], que solen ser diversos ordres de magnitud superiors. Aquest comportament tan anòmal pot ser degut a un grau d'inhomogeneïtat superior al d'altres mostres. És possible que un tractament tèrmic hagués millorat el seu comportament com apareix en alguna referència bibliogràfica.

6.7.3.- Càlcul de la capacitat refrigerant.

Finalment i centrant l'anàlisi en les transicions de primer ordre, segons les explicacions de l'apartat de metodologia 5.6.4.-, es pot calcular la capacitat refrigerant (RC). Aquest valor representa la quantitat de calor que potencialment podria transferir l'aliatge.

A la següent figura es presenten els valors de RC.

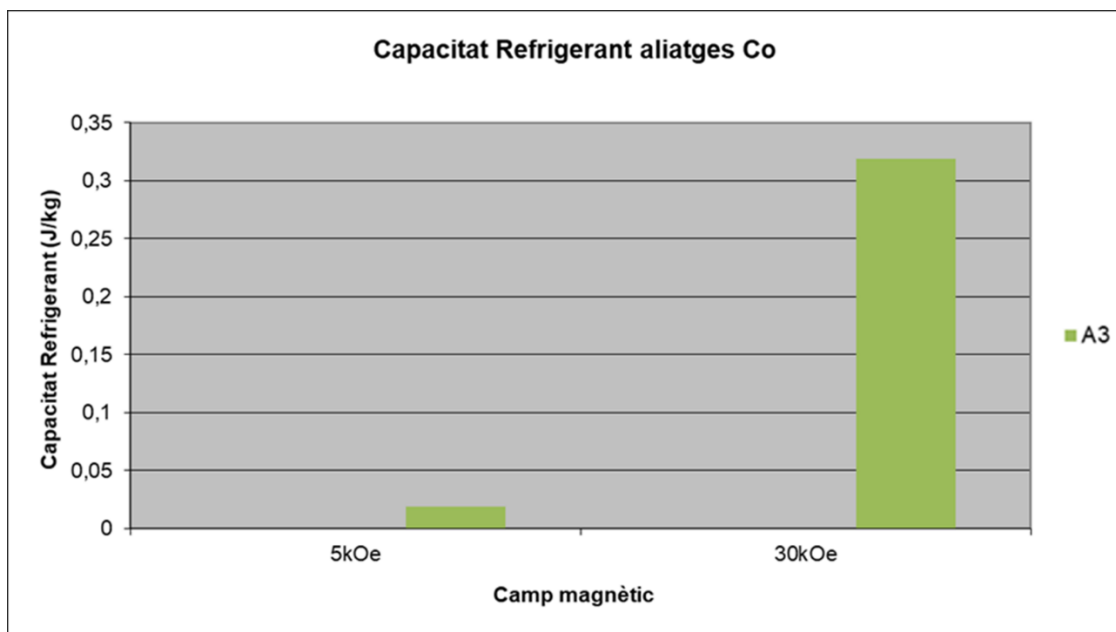


Fig. 6.22.- *Valors de capacitat refrigerant (RC) referits a la transició de primer ordre pels aliatges dopats amb Co.*

A la vista dels valors de la Fig. 6.22 es constata com en general la capacitat refrigerant de l'aliatge A3 és escassa i coherent amb els baixos valors màxims de variació d'entropia magnètica que presenta l'aliatge.

Respecte al camp magnètic aplicat, aquest fa augmentar la capacitat refrigerant, però sempre obtenint valors molt per sota dels que es poden trobar a la bibliografia.

7.- Resultats i anàlisi d'aliatges Ni-Mn-Sn-Fe.

En aquest capítol s'analitzen els resultats procedents de la caracterització dels aliatges produïts amb els precursors de Ni-Mn-Sn-Fe.

La caracterització se centrarà en la transformació austenítica / martensítica, des d'un punt de vista estructural, morfològic, tèrmic i termodinàmic. També s'analitzarà el comportament magnètic dels aliatges.

La majoria d'anàlisis d'aliatges amb precursors Ni Mn Sn, consideren com a rics en Ni percentatges atòmics del 50%. En aquest capítol s'analitzaran aliatges amb un percentatge atòmic de Ni lleugerament superiors al 50%, i amb dopatge de Fe. També s'intentarà que els aliatges tinguin unes temperatures de canvi de fase estructural molt pròximes a les temperatures ambientals, per tal que una de les seves aplicacions pugui ser la refrigeració magnètica en la seva variant de condicionament d'aire. Donat que hi ha poca informació sobre aliatges basats en Ni Mn Sn amb percentatges atòmics de Ni superiors al 50%, s'han hagut de realitzar diverses proves per trobar un aliatge que tingui una temperatura d'equilibri termodinàmic (T_0) al voltant dels 300K. L'aliatge triat és el $Ni_{53}Mn_{30,5}Sn_{14}Fe_{2,5}$.

Per caracteritzar la influència del Fe, una altra composició serà estudiada, amb un dopatge mínim, la $Ni_{53}Mn_{32,5}Sn_{14}Fe_{0,5}$.

Tal com es comenta als objectius, també s'estudiarà la influència del gruix de la cinta en les seves temperatures de canvi de fase estructural [Bachaga, 2015]. A tal efecte es partirà de la composició $Ni_{53}Mn_{30,5}Sn_{14}Fe_{2,5}$ i es produiran dos gruixos de cinta diferents, variant la distància de la roda a l'injector dels 3 mm que s'han emprat per a la producció de totes les cintes d'aquest treball a la meitat de la distància, 1,5 mm. L'efecte exacte que aquest canvi tindrà en el gruix de les cintes produïdes es caracteritzarà en l'anàlisi per microscòpia.

Així doncs, la producció d'aliatges es realitza a partir de 2 composicions diferents: $Ni_{53}Mn_{32,5}Sn_{14}Fe_{0,5}$ i $Ni_{53}Mn_{30,5}Sn_{14}Fe_{2,5}$. Del segon aliatge se'n faran dues produccions diferents, amb un gruix de cinta particular per cadascun d'ells. Així doncs l'aliatge amb contingut de Fe del 0,5% s'anomenarà Fe0,5 i els aliatges amb contingut de Fe del 2,5% s'anomenaran Fe2,5a i Fe2,5b, essent l'etiquetat a com el de major gruix i b el de menor, segons les condicions de producció.

Els tres aliatges es produeixen inicialment generant massissos per fusió en forn d'arc (Arc-Melting). Posteriorment són sotmesos a un tractament de refredament ràpid a partir d'una fusió del massís per inducció i el refredament per roda freda (Melt-Spinning), a partir del qual es produeixen les cintes, sense cap tipus de tractament tèrmic posterior. La descripció dels processos de producció es troben detallats a l'apartat 5.1.-.

7.1.- Anàlisi composicional (EDX i ICP-OES).

En el procés de producció dels aliatges en forma de massís, la conservació i el posterior procés de conformació en forma de cintes, els aliatges poden patir modificacions de la seva composició de disseny, bé per pèrdues en el procés de producció (possible tendència a la reducció de la concentració de Mn per evaporació [Zheng, 2013]) o bé sigui per la contaminació de les mostres per possibles reaccions de l'aliatge amb l'ambient, per tractaments de les mostres per ser caracteritzades per microscòpia electrònica (com podria ser l'aparició de C) o per impureses procedents dels tubs de quars (com podria ser el Si) emprats en el procés de fusió dels aliatges per inducció per al melt spinning, etc.

Tot i que es fa una anàlisi basat en EDX dels aliatges en la seva fase d'estudi en el microscopi electrònic, donada l'experiència acumulada en l'estudi dels aliatges dopats amb Co i la seva contaminació per Si, s'amplia la informació composicional amb una anàlisi ICP-OES. L'objectiu d'efectuar una anàlisi ICP-OES és disposar dades més precises sobre la composició de les mostres. El ICP-OES és una anàlisi quantitativa, per no basar tota la informació de composició en la tècnica del EDX, que és una tècnica semiquantitativa i manifestament superficial, avaluant només les superfícies analitzades pel microscopi de rastreig SEM.

L'anàlisi ICP-OES és dut a terme Serveis Tècnics de Recerca de la UdG, que preparen les mostres amb una digestió assistida per un equip de microones MW Milestone Ethos Sel i l'equip de ICP-OES Agilent 5100. Es realitzen dues mesures de cada mostra. No es manifesta cap contaminació rellevant i no s'identifica cap efecte en l'anàlisi de les mostres, sobretot en les mesures de DRX.

Els resultats complets es presenten a la següent taula.

% atòmic mitjà i desviació estàndard de la composició dels aliatges en base Ni-Mn-Sn-Fe a partir de l'anàlisi ICP-EOS								
Denominació Aliatge	Ni		Mn		Sn		Fe	
	%Atòmic	Desvest	%Atòmic	Desvest	%Atòmic	Desvest	%Atòmic	Desvest
Fe0,5 Ni₅₃Mn_{32,5}Sn₁₄Fe_{0,5}	52,95	0,29	32,44	0,09	14,07	0,09	0,54	0,11
Fe2,5a Ni₅₃Mn_{30,5}Sn₁₄Fe_{2,5}	53,58	0,22	29,88	0,11	14,03	0,34	2,51	0,45
Fe2,5b Ni₅₃Mn_{30,5}Sn₁₄Fe_{2,5}	53,80	0,63	29,63	0,49	14,05	0,26	2,52	0,40

Taula 7.1.- Composició (ICP) dels aliatges amb precursors Ni-Mn-Sn-Fe normalitzats, sense la inclusió de contaminació.

Tal com es pot veure a la Taula 7.1, les composicions finals dels aliatges són similars a les planificades inicialment.

A partir dels resultats finals de composició, es calcula la densitat mitjana d'electrons externs (a la capa de valència). Aquesta densitat mitjana es considera, pel que fa al marc de recerca dels materials amb memòria de forma magnètica, els electrons dels dos orbitals més externs.

A partir de les composicions mitjanes calculades, prenent els valors mesurats amb la tècnica ICP-EOS (més exacta que la EDX), es pot calcular la densitat mitjana d'electrons a la capa de valència, tant la nominal segons el disseny inicial dels aliatges, com la definitiva i a temperatures ambientals (donat que els EDX i els ICP-EOS s'han realitzat a temperatures ambient), segons el comentat a l'apartat 5.2.-.

A la Taula 7.2 es poden veure els valors de densitat mitjana d'electrons a la capa de valència pels aliatges Ni-Mn-Sn-Fe.

<u>Densitat mitjana d'electrons a la capa de valència dels aliatges en base Ni-Mn-Sn-Fe</u>		
<u>Denominació Aliatge</u>	<u>e/a d'acord amb la composició teòrica</u>	<u>e/a d'acord amb la composició real (ICP)</u>
Fe0,5 Ni₅₃Mn_{32,5}Sn₁₄Fe_{0,5}	8,175	8,172
Fe2,5a Ni₅₃Mn_{30,5}Sn₁₄Fe_{2,5}	8,195	8,212
Fe2,5b Ni₅₃Mn_{30,5}Sn₁₄Fe_{2,5}	8,195	8,218

Taula 7.2.- Densitat mitjana d'electrons a la capa de valència dels aliatges en base Ni-Mn-Sn-Co.

Tal com es pot veure a la Taula 7.2, la tendència dels valors de densitat mitjana d'electrons a la capa de valència difereix sensiblement respecte els valors teòrics de les mostres, malgrat les diferències composicionals són mínimes.

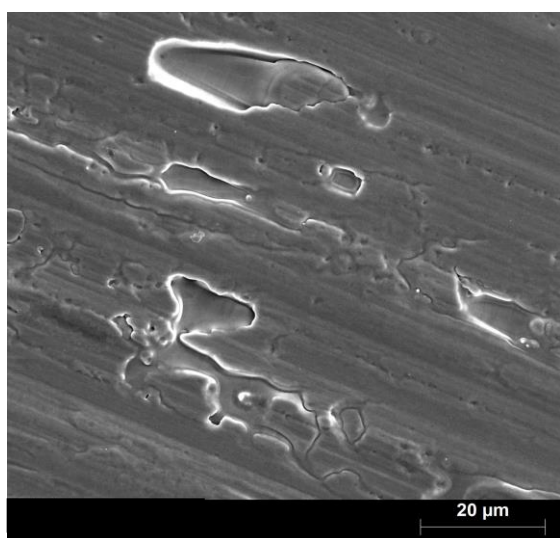
De la mateixa manera que s'ha fet en els aliatges dopats amb Co, els valors de e/a de referència es prendran com els valors reals.

Aquest rang de valors conté bàsicament els aliatges que presenten la seva transformació martensítica a temperatures al voltant de les ambientals (especialment indicades per aplicacions de refrigeració magnètica) i que [Krenke, 2005b] identifica en aliatges amb precursors Ni, Mn i Sn amb valors de e/a entre 8,107 a 8,341, interval en què també es troben els aliatges proposats en aquest treball.

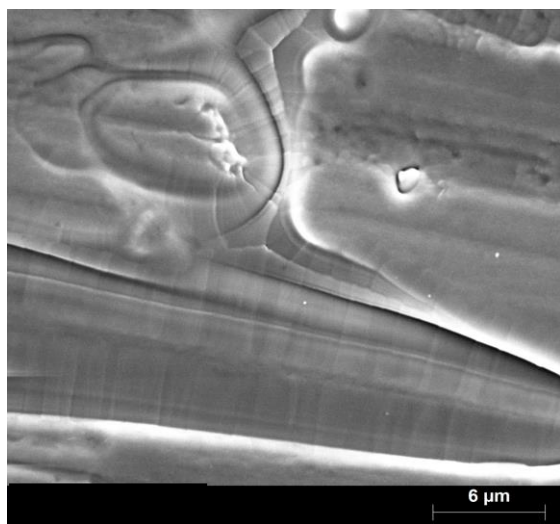
7.2.- Caracterització morfològica per Microscòpia Electrònica (SEM).

A partir de les micrografies obtingudes per microscòpia electrònica de rastreig (SEM, Scanning Electron Microscopy), es realitza l'estudi qualitatiu morfològic dels aliatges produïts.

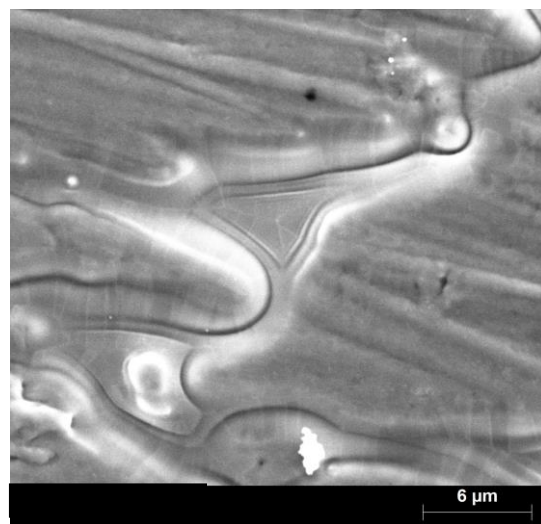
L'equip de microscòpia emprat és un Zeiss DSM 960 que pertany als serveis tècnics de recerca de la Universitat de Girona. El microscopi pot treballar a una resolució de 25 a 4 nm, en un interval d'augments de 4x a 300.000x.



a) Fe_{0,5}



Fe_{2,5a}



Fe_{2,5b}

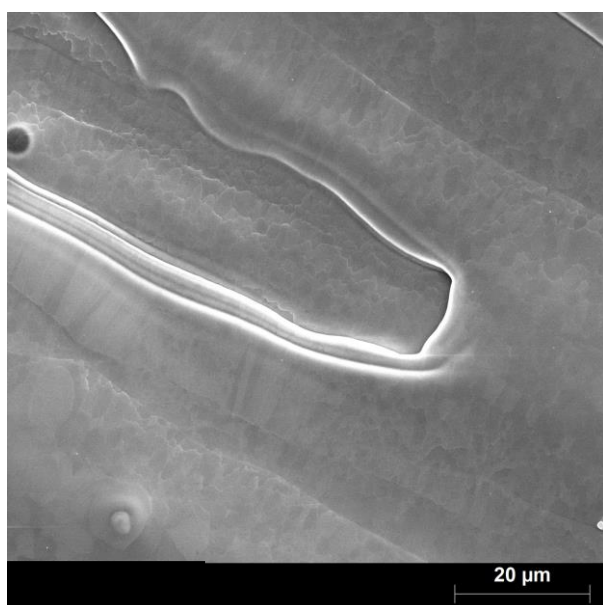
Fig. 7.1.- Micrografies dels aliatges Ni-Mn-Sn-Fe per la cara de la cinta en contacte amb la roda del Melt Spinning pels aliatges a) Fe_{0,5}, b) Fe_{2,5a} i c) Fe_{2,5b} respectivament.

Per l'observació de les cintes, es preparen diferents mostres, tal com es detalla a l'apartat 5.3.1.-. Aquestes mostres se centren en els tres aspectes principals de la morfologia de la cinta, la cara en

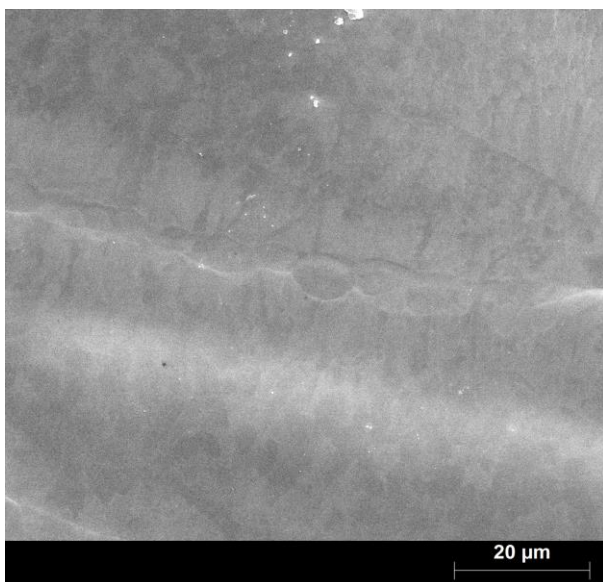
contacte amb la roda del melt spinning, la cara lliure paral·lela a la primera on finalitza la solidificació vertical formant els grans columnars i una zona de fractura transversal que posa de manifest el creixement i la formació de grans de forma columnar.

En la figura Fig. 7.1 es poden veure les micrografies dels tres aliatges Ni-Mn-Sn-Fe analitzats, corresponents a la cara de la cinta en contacte amb la roda de melt spinning. Aquesta cara, fortament influenciada pel fregament de la roda, presenta una deformació laminar que no deixa veure de forma clara l'acabat superficial de la cinta.

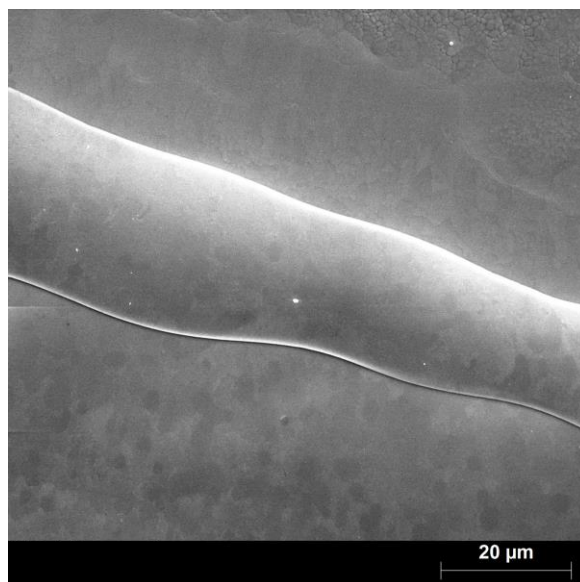
En la figura Fig. 7.2 es representen les micrografies de la cara lliure en la formació de la cinta.



a) Fe_{0,5}



b) Fe_{2,5a}



c) Fe_{2,5b}

Fig. 7.2.- Micrografies dels aliatges Ni-Mn-Sn-Fe per la cara lliure de la cinta dels aliatges : a) Fe_{0,5}, b) Fe_{2,5a} i c) Fe_{2,5b} respectivament.

A diferència de les micrografies de la cara de la cinta en contacte amb la roda del melt spinning, s'observen els grans formats però no s'observa amb claredat la formació dels plecs característics típics d'una estructura martensítica. És possible, doncs, que tots els aliatges Ni-Mn-Sn-Fe adopten una estructura austenítica a temperatura ambiental, excepte el Fe_{0,5}, que presenta uns grans més definits i alguns plecs típics de les estructures modulades. En l'apartat 7.3.-, destinat a l'anàlisi cristal·logràfic, es determinarà quines estructures adopten els aliatges en diferents condicions de temperatura.

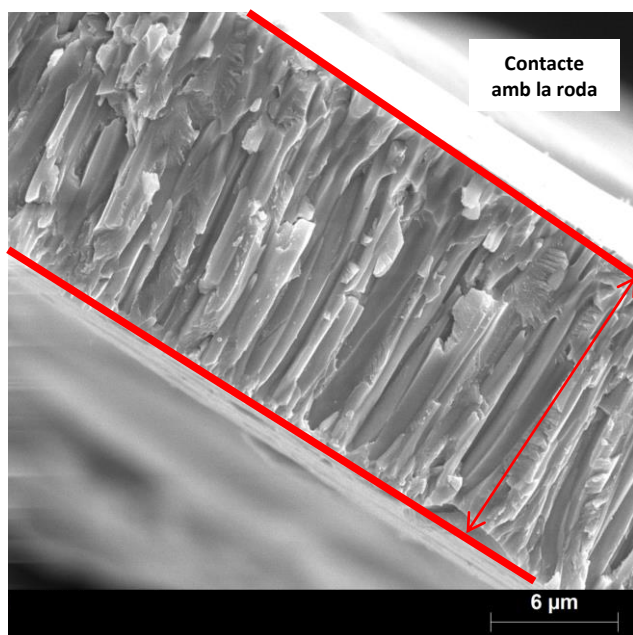
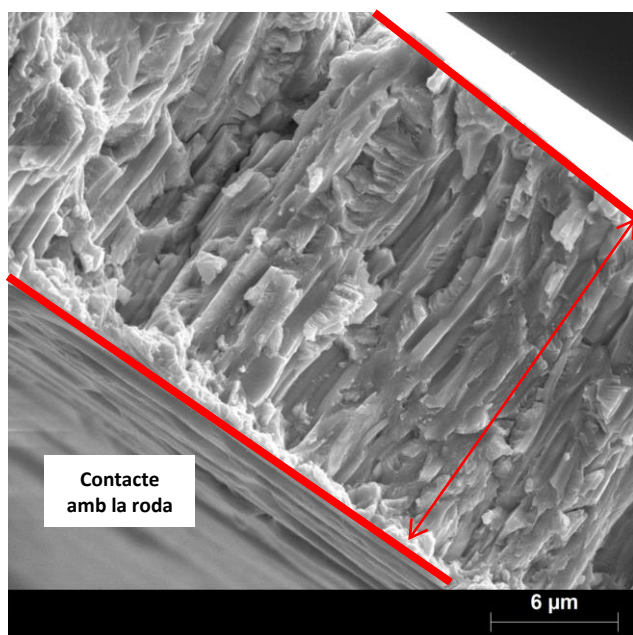
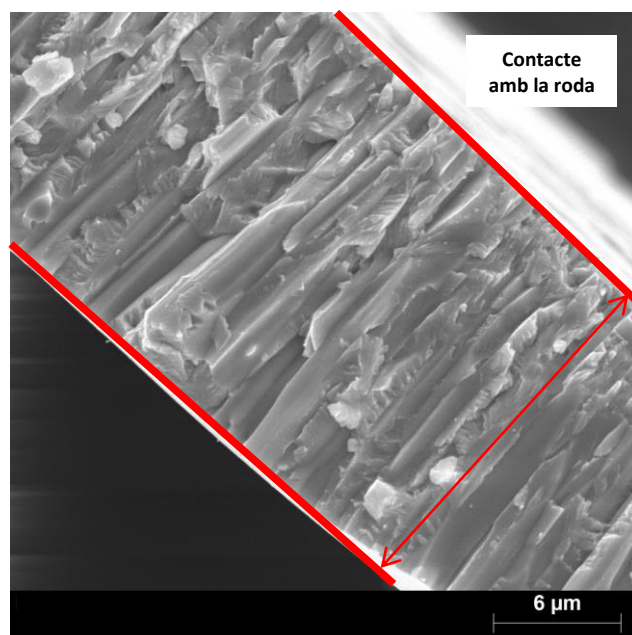
a) Fe_{0,5}b) Fe_{2,5a}c) Fe_{2,5b}

Fig. 7.3.- Micrografies dels aliatges Ni-Mn-Sn-Fe per un tall transversal de la cinta pels aliatges : a) Fe_{0,5}, b) Fe_{2,5a} i c) Fe_{2,5b} respectivament.

Finalment es presenten micrografies de la zona transversal de tall, a la figura Fig. 7.3, on es pot observar el creixement columnar del gra, des de la superfície de contacte amb la roda de melt spinning. En les micrografies la cara en contacte amb la roda es troba etiquetada. El creixement columnar es produeix de forma continua, fet que denota un creixement ràpid, caracteritzat per l'elevada transferència de calor de la cara lliure a la cara en contacte amb la roda.

Totes les micrografies presenten un creixement columnar net, fet que indica una certa similitud entre els aliatges analitzats.

A partir de les micrografies de les cintes pel seu tall transversal, presentades a la figura Fig. 7.3, es determina el seu gruix a partir de la metodologia comentada a l'apartat 5.3.2.-. Els resultats es poden veure a la següent Taula 7.3.

<u>Gruix</u>	<u>Mínim (µm)</u>	<u>Màxim (µm)</u>	<u>Mitjana (µm)</u>
Fe0,5 Ni₅₃Mn_{32,5}Sn₁₄Fe_{0,5}	14	16	15,5
Fe2,5a Ni₅₃Mn_{30,5}Sn₁₄Fe_{2,5}	22	28	25
Fe2,5b Ni₅₃Mn_{30,5}Sn₁₄Fe_{2,5}	16	18,5	18

Taula 7.3.- Gruix de les cintes dels aliatges en base Ni-Mn-Sn-Fe.

Els resultats de la Taula 7.3 es poden comparar amb les previsions de gruix de les cintes segons l'apartat 5.3.2.1.-, on s'estima que els gruixos en funció dels paràmetres de producció fixats a l'apartat 5.1.2.- haurien de ser de 11,8 µm. En general, doncs, s'han obtingut gruixos per sobre de l'esperat però sobretot existeixen diferències molt importants entre els gruixos resultants de la conformació de les mostres en cintes. Així doncs, segons l'exposat en l'apartat 5.3.2.1.- aquesta diferència de gruixos en els aliatges Fe2,5 produïts, comportaran diferents temperatures de transició **[Bachaga, 2015]**, fet proposat com a objectiu del treball. Aquí destaca l'aliatge Fe2,5a que presenta gruixos un 57% superiors a la resta. L'aliatge Fe2,5a és el produït amb una distància entre la roda i l'injector modificada a 1,5 mm.

Donades les característiques morfològiques de les cintes anteriorment descrites, aquestes són mecànicament fràgils, sobretot al llarg de la direcció normal a la direcció de creixement dels grans columnars **[Hernando, 2009]**.

7.3.- Estructura cristal·lina a temperatura ambient.

Els difractograms a temperatura ambient s'han realitzat mitjançant un difractòmetre de raigs X marca Bruker AXS model D8 Advance, descrit a l'apartat d'instrumentació.

Algunes mostres s'han caracteritzat en el European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) situat a la ciutat Francesa de Grenoble. Els difractograms procedents d'aquestes instal·lacions empran radiació d'una longitud d'ona de 0,56518 Å a diferència de la típica radiació de coure com a material anòdic emprada pel difractòmetre Bruker de la UdG, amb una longitud d'ona de 1,54178 Å. Aquesta diferència fa que si els difractograms mesurats amb el difractòmetre Bruker presenten un rang de mesura de $2\cdot\theta$ d'entre 20° i 100°, els difractograms mesurats al ESRF tindran un rang de mesura de $2\cdot\theta$, aproximadament d'entre 5° i 35°.

Prenent totes les estructures cristal·lines de la seqüència proposada per Krenke, Zheng, Wang i Fukushima i discutida a l'apartat 5.4.4.-, així com les seves indexacions dels difractograms que es presenten com a patrons, s'ha identificat l'estructura cristal·lina dels aliatges estudiats en aquest capítol. Així doncs per la mostra Fe_{0,5} s'ha detectat que a temperatura ambient, majoritàriament presenta una estructura martensítica segons una 4O. Tanmateix les mostres Fe_{2,5a} i Fe_{2,5b} presenten una estructura austenítica en forma de L₂₁.

En les següents figures Fig. 7.4, Fig. 7.5 i Fig. 7.6 es poden veure els difractograms a temperatura ambient un cop identificats i indexats.

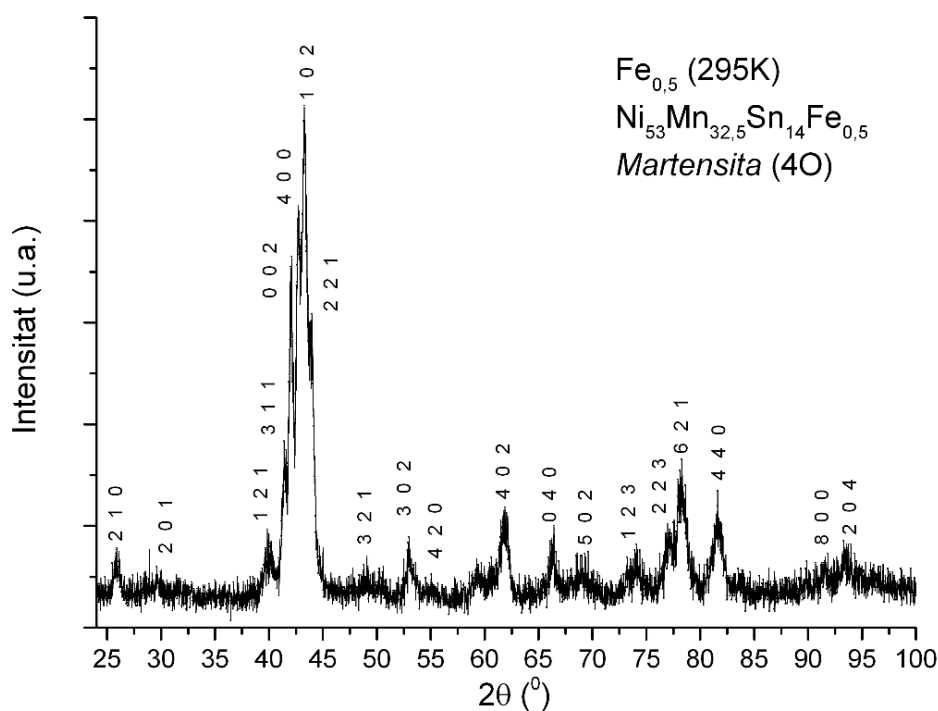


Fig. 7.4.- Difractograma de raigs X de l'aliatge Fe_{0,5} a temperatura ambient identificat com a 4O.

En la figura Fig. 7.4 es pot veure el difractograma per l'aliatge Fe_{0,5}. Atenent a la distribució de pics del difractograma, al seu baix paràmetre e/a i seguint les seqüències d'estructures cristal·lines en funció de e/a proposades per [Krenke, 2005b], [Wang, 2013] i [Zheng, 2013] i discutides a l'apartat 5.4.4.-, li correspon una estructura de tipus 4O.

Així doncs la identificació de l'estructura cristal·lina de l'aliatge Fe_{0,5} ha resultat en ortoròmbica indexada segons una estructura tipus 4O segons la indexació proposada per [Fukushima, 2009] i [Wang, 2013].

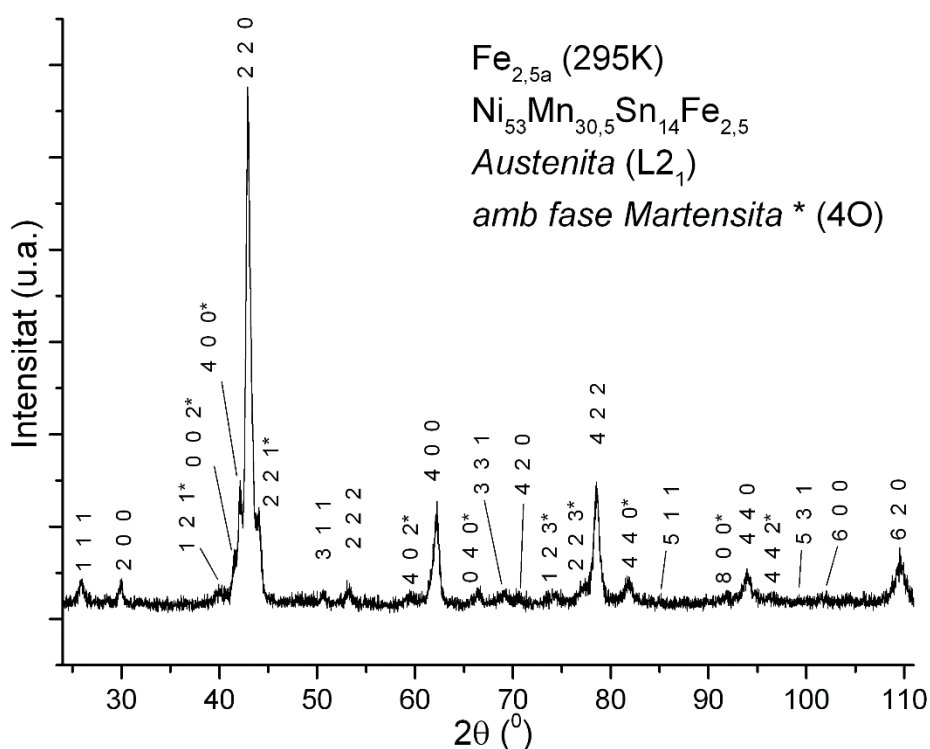


Fig. 7.5.- Difractograma de raigs X de l'aliatge Fe_{2,5a} a temperatura ambient mostrant una estructura L₂₁.

A la figura Fig. 7.5, el difractograma de l'aliatge Fe_{2,5a} presenta una distribució dels pics més importants, típica d'una estructura cúbica, però amb una fase incipient, que segons el paràmetre e/a de la mostra i la seqüència d'estructures cristal·lines de referència comentada a l'apartat 5.4.4.-, hauria de ser una estructura ortoròmbica de tipus 4O. La coexistència de les dues fases cristal·lines encaixa amb els resultats no conclouents vistos en l'anàlisi per microscòpia SEM.

L'existència d'índexs de Miller imparells en (3,1,1), (3,3,1) o (5,1,1) denota una simetria X-Y i per tant, una estructura cristal·lina cúbica ordenada de tipus L₂₁.

La indexació de l'estructura cúbica L₂₁, que serà la fase principal, s'ha realitzat segons la proposada per [Krenke, 2005b], mentre que per indexar l'estructura incipient ortoròmbica de tipus 4O s'ha emprat la proposada per [Fukushima, 2009].

A la següent figura (Fig. 7.6) es presenta el difractograma a temperatura ambient de la mostra Fe_{2,5b}.

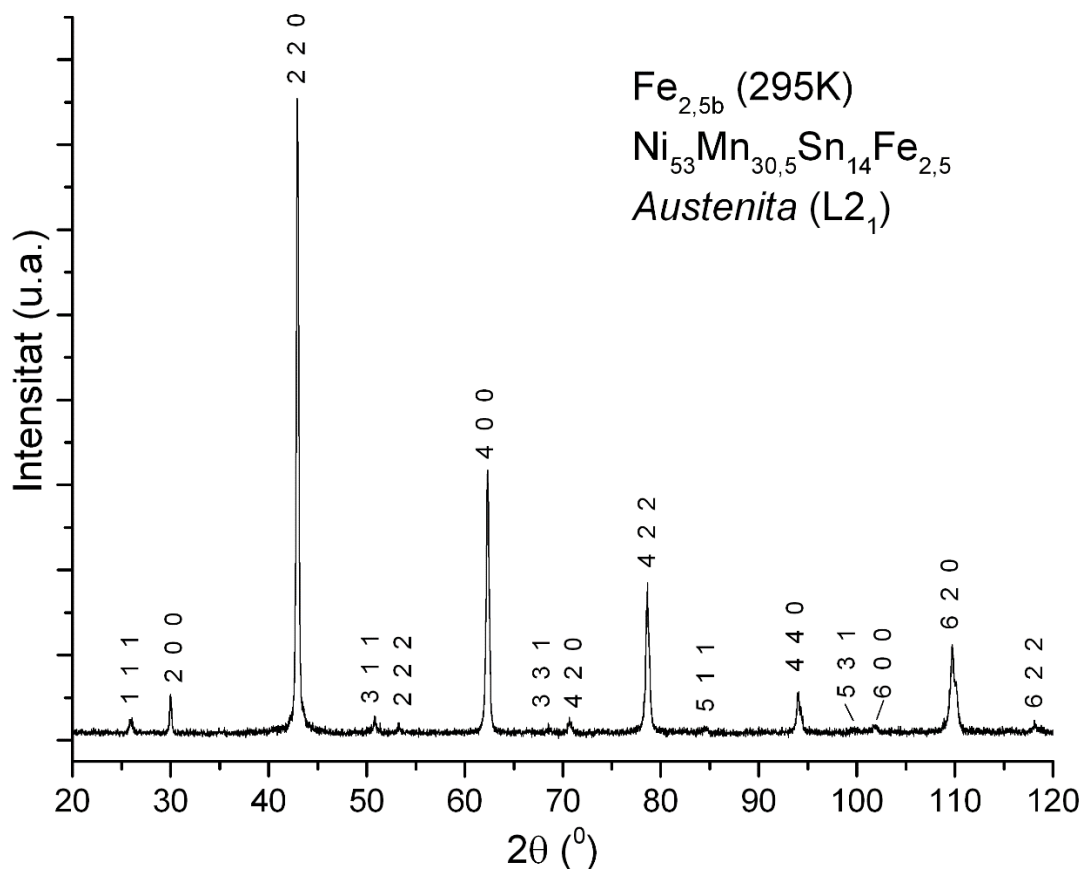


Fig. 7.6.- Difractograma de raigs X de l'aliatge Fe_{2,5b} a temperatura ambient, mostrant una estructura L₂₁.

En la Fig. 7.6 es pot veure com l'estructura cristal·lina de l'aliatge Fe_{2,5b} és clarament cúbica.

L'existència d'índexs de Miller imparells en (3,1,1), (3,3,1) o (5,1,1), com en l'anterior difractograma denota una simetria X-Y i per tant, una estructura cristal·lina cúbica ordenada de tipus L₂₁.

El difractograma s'ha indexat prenent com a patró d'indexació una estructura L₂₁ segons [Krenke, 2005b].

Un cop els difractograms han estat identificats i indexats, es procedeix al càlcul dels paràmetres de cel·la. Aquest càlcul es realitza emprant el codi (desenvolupat a l'apartat 5.4.3.- del present document) de l'estructura cristal·lina corresponent a les fases majoritàries identificades en cadascun dels aliatges. Així doncs, s'emprarà el codi destinat al càlcul de paràmetres de cel·la per estructures ortoròmbiques per l'aliatge Fe_{0,5} i el codi destinat a estructures cúbiques pels aliatges Fe_{2,5a} i Fe_{2,5b}.

A la Taula 7.4 es poden veure els valors òptims dels paràmetres de cel·la pels diferents aliatges. En cas de coexistència de diferents fases, es calcula la majoritària.

<u>Composició real</u>	<u>Estructura cristal·lina</u>	<u>a</u> (Å)	<u>b</u> (Å)	<u>c</u> (Å)	<u>c/a</u>	<u>β</u> (°)	<u>Vol.</u> (Å ³)	<u>Error absolut</u>
Fe0,5 Ni₅₃Mn_{32,5}Sn₁₄Fe_{0,5}	Martensita 4O	8,60(3)	5,62(8)	4,31(0)	0,501	-	208,68	0,3034
Fe2,5a Ni₅₃Mn_{30,5}Sn₁₄Fe_{2,5}	Austenita L2 ₁ + (4O)	5,96(5)	-	-	-	-	212,19	0,0397
Fe2,5b Ni₅₃Mn_{30,5}Sn₁₄Fe_{2,5}	Austenita L2 ₁	5,96(0)	-	-	-	-	211,71	0,0174

Taula 7.4.- Estructura cristal·lina i paràmetres de cel·la de les estructures a temperatura ambient dels aliatges amb precursors Ni-Mn-Sn-Fe.

L'error que fa referència la Taula 7.4 és un valor propi del codi desenvolupat i comentat a l'apartat 5.4.3.-.

A l'annex A4.- es troba l'anàlisi de l'error dels aliatges segons el codi de càlcul del paràmetre de cel·la, on es pot veure que els errors relatius de les estructures cúbiques són molt menors que les ortoròmbiques. Així l'error mig relatiu per l'aliatge Fe0,5 és de 0,82% i el pic amb el major error en l'estimació de la distància interplanar és de 2,32%.

Per les estructures cúbiques dels altres dos aliatges, Fe2,5a i Fe2,5b, els errors mitjans relatius són inferiors al 0,2%.

7.4.- Caracterització tèrmica.

En els aliatges dopats amb Fe objecte d'estudi, a partir dels resultats de caracterització estructural, es conclou que l'aliatge Fe_{0,5} a temperatura ambient té una estructura martensítica, mentre que els aliatges Fe_{2,5a} i Fe_{2,5b} mostren una estructura austenítica majoritàriament.

El fet de conèixer quines estructures presenten les mostres a temperatura ambient indica el rang de temperatures de treball. En el present treball s'empra un calorímetre de rastreig (DSC), model DSC 822 de la marca Mettler Toledo, que permet treballar tant a temperatures superiors com inferiors a les ambientals.

Les mostres de cintes a analitzar se sotmeten a un sol procés cíclic d'escalfament i refredament, a una velocitat de $\beta = 10$ K/minut.

Els resultats de la calorimetria inclouen, per cada interval de temps mesurat, la temperatura de la mostra (T_s) i la seva potència tèrmica específica intercanviada (Pt).

En la Fig. 7.7 es mostren els processos cíclics amb una transformació de primer ordre i reversible per les diferents composicions i produccions, Fe_{0,5}, Fe_{2,5a} i Fe_{2,5b}, expressades com a potència tèrmica específica en funció de la temperatura.

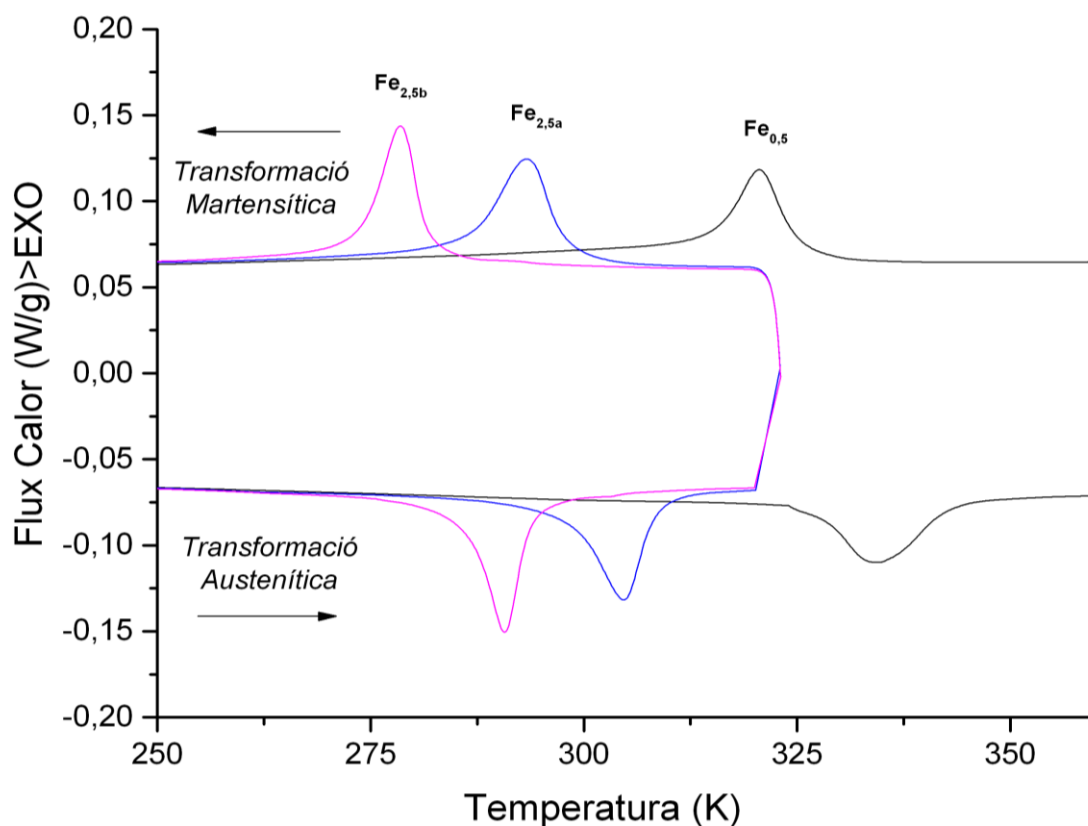


Fig. 7.7.- Representació del flux de calor en funció de la temperatura pels tres aliatges amb precursors Ni-Mn-Sn-Fe.

En la Fig. 7.7 es pot veure, per cadascun dels aliatges, la transformació martensítica i austenítica.

Queda clar com l'addició de Fe a l'aliatge en detriment de Mn en disminueix les temperatures de transició. Alhora, els aliatges Fe_{2,5a} i Fe_{2,5b} tenen la mateixa quantitat de Fe, però temperatures de transició estructural diferents. Aquest fet es deu al gruix amb què han estat produïdes les dues mostres, segons s'ha proposat en els objectius del treball. Altres estudis [Bachaga, 2015] han posat de manifest que produccions amb gruixos de cinta superiors, porten a temperatures d'inici de la transformació martensítica superiors.

7.4.1.- Temperatures de transició estructural.

Una informació important a extreure de les mesures calorimètriques són les temperatures característiques de la transició estructural. Aquestes temperatures característiques inclouen la temperatura d'inici del procés de transformació, la temperatura de finalització i la temperatura de pic. La determinació de les diferents temperatures característiques es realitzarà pel mètode de les tangents, comentat a l'apartat 5.5.2.-.

Segons les temperatures característiques recollides a la Taula 3.1, pels aliatges Fe_{0,5}, Fe_{2,5a} i Fe_{2,5b}, les temperatures característiques de transició es troben a la següent Taula 7.5.

Temperatures característiques de les transformacions martensítiques dels aliatges Ni-Mn-Sn-Fe			
	Fe_{0,5}	Fe_{2,5a}	Fe_{2,5b}
Temperatura d'inici de la transformació Austenítica (A_i) K	326,9	298,4	286,0
Temperatura pic de la transformació Austenítica (A_p) K	334,8	304,7	290,8
Temperatura final de la transformació Austenítica (A_f) K	344,1	308,9	293,7
Temperatura d'inici de la transformació Martensítica (M_i) K	326,1	298,4	282,0
Temperatura pic de la transformació Martensítica (M_p) K	320,2	293,0	278,2
Temperatura final de la transformació Martensítica (M_f) K	315,0	285,8	273,5
Histèresi tèrmica (H_t) K abs(A_{pic} – M_{pic})	14,6	11,8	12,6
Temperatura d'equilibri termodinàmic Martensita/Austenita (T₀) K (0,5·(M_i+A_f))	335,1	303,7	287,8

Taula 7.5.- Temperatures característiques de transició de les transformacions martensítiques dels aliatges Ni-Mn-Sn-Fe.

Destaquen diverses dades de la Taula 7.5, primer de tot que les temperatures d'equilibri termodinàmic cobreixen el rang de temperatures ambientals, fet que possibilita (potencialment) l'ús d'aquests aliatges en cicles de refrigeració magnètica a temperatura ambient. També destaca el fet que tots tres aliatges mostrin una baixa histèresi, fet que indica que les transformacions estructurals que pateixen són de tipus termoelàstiques i per tant amb baixes irreversibilitats, fet que també facilita el seu ús en cicles de refrigeració magnètica [Titov, 2012].

Aquestes relacions anteriorment comentades, a grans trets, cal que siguin matisades. En la següent Fig. 7.8, es mostra la representació gràfica de les diferents temperatures de transició on s'observa que l'addició de Fe tendeix a disminuir el valor de les temperatures de transició [Zhao, 2013].

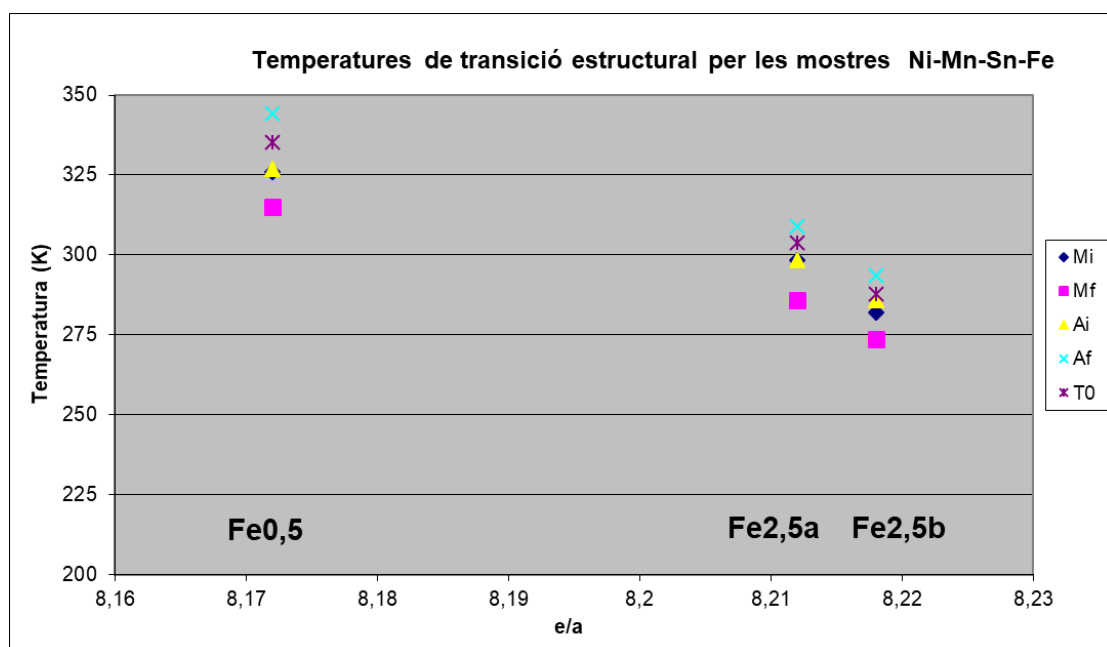


Fig. 7.8.- Temperatures característiques de transició de les transformacions martensítiques en funció de la relació e/a pels aliatges Ni-Mn-Sn-Fe.

Els resultats de l'evolució de les temperatures d'equilibri termodinàmic (T_0) resultants de la part experimental, tenen un comportament similar al comunicat per altres autors [Passamani, 2009], de disminució aproximada de 21 K per cada 1% de ferro afegit a la mostra. En el nostre cas, els aliatges Fe2,5 tenen aproximadament un 2% més de Fe i per tant els correspondrien una T_0 42 K inferior a la de Fe0,5. A la Taula 7.5 i a partir del valor real de T_0 es dedueix que els aliatges Fe2,5 haurien de tenir una T_0 aproximadament de 295 K, mentre que les temperatures reals dels aliatges Fe2,5 són de 304 K i 288 K pels aliatges Fe2,5a i Fe2,5b respectivament. Aquestes variacions que presenten els aliatges Fe2,5 són degudes al gruix en què s'han produït les cintes d'aliatge, tal com es comenta a l'apartat 5.5.6.-.

Per comparar els resultats obtinguts emprant dues condicions de producció diferents, s'estudia la relació entre el gruix de la cinta produïda (vegeu apartat 7.2.-) i les temperatures de transformació estructural. Com a temperatura de referència per l'anàlisi es pren el valor de la temperatura d'inici de la transformació martensítica (M_i). Així l'aliatge Fe_{2,5a} té un gruix de producció mitjà de 25 μm i una M_i de 298,4 K i l'aliatge Fe_{2,5b} un gruix de producció mitjà de 18 μm i una M_i de 282,0 K. Es pot calcular una tendència d'augment de temperatura M_i de 2,3 K per cada 1 μm d'augment de gruix. Aquesta tendència d'augment de la temperatura M_i , a l'augmentar el gruix, coincideix amb les tendències d'altres autors com [**Bachaga, 2015**], que per gruixos similars troba pendents aproximats d'augment de M_i de 1,9 K per cada 1 μm d'augment de gruix (vegeu apartat 5.5.6.-).

7.5.- Caracterització termodinàmica.

A partir de les dades calorimètriques, a part de les temperatures característiques, hi ha tota una sèrie de paràmetres termodinàmics com la calor, l'entalpia i l'entropia intercanviades per les transformacions martensítiques que són fonamentals per la seva caracterització.

Per determinar els anteriors paràmetres, cal primerament definir la línia de base (baseline) a partir de la qual es realitzaran els càlculs. Aquesta línia de base es determinarà segons la metodologia comentada a l'apartat 5.5.3.-.

A partir de les expressions descrites a l'apartat 5.5.4.-, per cadascuna de les transformacions martensítiques o austenítiques, i per cadascun dels aliatges, es poden calcular els paràmetres termodinàmics corresponents, el resultat dels quals es troba a la Taula 7.6.

<u>Paràmetres termodinàmics de les transformacions dels aliatges</u>			
<u>Ni-Mn-Sn-Fe.</u>			
	<u>Fe0,5</u>	<u>Fe2,5a</u>	<u>Fe2,5b</u>
Variació de Calor de la transformació Austenítica (Q_A) (J/g)	2,26	2,379	2,014
Variació d'entropia de la transformació Austenítica (ΔS_A) (J/(K·g))	0,00675	0,00785	0,00695
Variació d'entalpia de la transformació Austenítica (ΔH_A) (J/g)	2,356	2,488	2,091
Variació de Calor de la transformació Martensítica (Q_M) (J/g)	2,061	3,211	2,306
Variació d'entropia de la transformació Martensítica (ΔS_M) (J/(K·g))	0,00644	0,01104	0,0083
Variació d'entalpia de la transformació Martensítica (ΔH_M) (J/g)	2,058	3,211	2,291

Taula 7.6.- Paràmetres termodinàmics de les transformacions dels aliatges Ni-Mn-Sn-Fe.

Alhora, i segons la metodologia descrita a l'apartat 5.5.4.-, es presenten els valors mitjans representatius de la totalitat del cicle d'histèresi de les transformacions.

Paràmetres termodinàmics del cicle d'histèresi per les transformacions dels aliatges Ni-Mn-Sn-Fe.			
	Fe0,5	Fe2,5a	Fe2,5b
Variació d'entropia mitjana del cicle d'histèresi (ΔS_H) (J/(K·g))	0,00660	0,00945	0,00763
Variació d'entalpia mitjana del cicle d'histèresi (ΔH_H) (J/g)	2,207	2,850	2,191
Variació Energia acumulada de forma elàstica del cicle d'histèresi ($E_{el}/\Delta H_H$) (%)	2,114	1,914	1,410
Variació Energia dissipada de forma irreversible del cicle d'histèresi ($W_d/\Delta H_H$) (%)	4,467	3,828	4,211

Taula 7.7.- Paràmetres termodinàmics del cicle d'histèresi de les transformacions dels aliatges Ni-Mn-Sn-Fe.

A partir dels resultats que es poden veure a la Taula 7.6 i Taula 7.7 es constata el fet que tots els aliatges ofereixen un comportament similar, amb una energia dissipada de forma irreversible superior a l'energia emmagatzemada en forma elàstica, com succeeix en la majoria de processos histerètics [Bachaga, 2016].

A la següent figura, Fig. 7.9, es presenten els resultats de calor i variació d'entalpia de les transformacions de fase estructural descrites a la Taula 7.6.

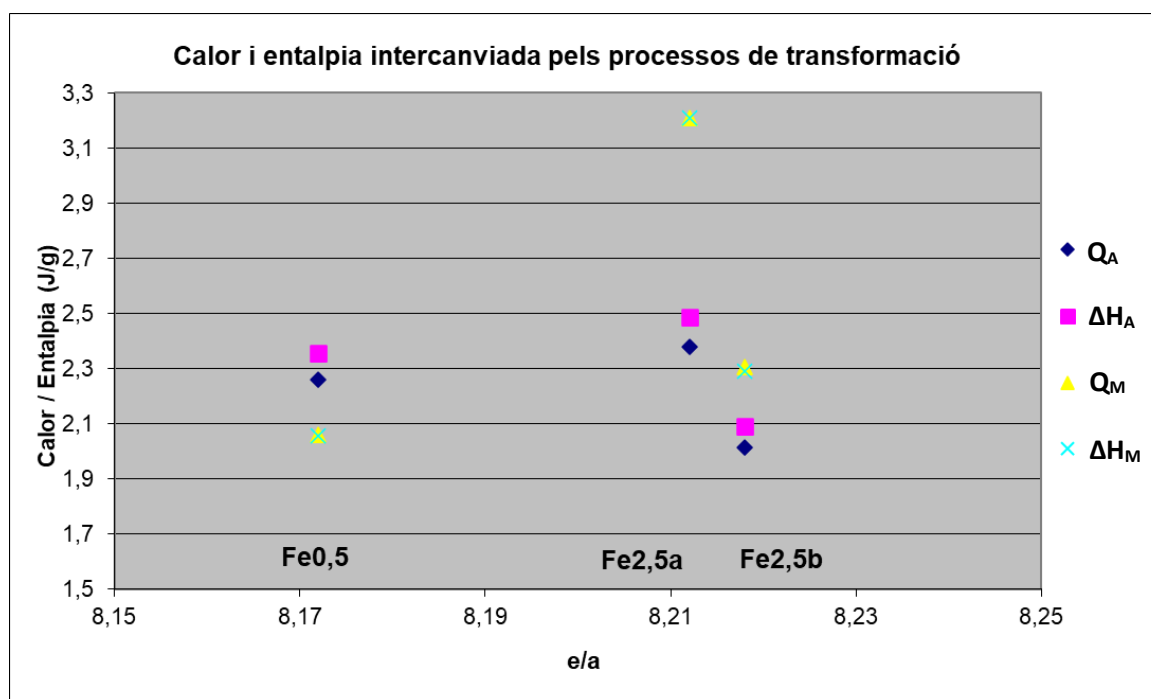


Fig. 7.9.- Calor (Q) i entalpia (ΔH) bescanviades en les transformacions estructurals directes i inverses dels aliatges Ni-Mn-Sn-Fe.

La variació de calor i entalpia és, en general, similar en les transformacions martensítiques (exotèrmica) que en el procés invers austenític, excepte per l'aliatge Fe_{2,5a}, que mostra diferències superiors. Aquestes probablement són induïdes per una acomodació martensítica al llarg de grans columnars de major longitud, tal com es pot veure a la Taula 7.3.

Normalment els valors termodinàmics intercanviats per les transformacions martensítiques respecte a les seves inverses solen ser una mica superiors. Això és conseqüència que l'energia emmagatzemada en els enllaços martensítics és major que en els enllaços austenítics [Khovailo, 2002]. Donat que les estructures martensítiques solen tenir un major volum, es requereix més energia per l'acomodació de l'estructura cristal·lina. També, les transformacions austenítiques requereixen menys energia donat que en ser endotèrmiques, aquest escalfament contribueix a la relaxació de les tensions internes i per tant a gaudir d'una transformació més termoelàstica.

Aquesta tendència de valors d'intercanvi energètics es trenca per l'aliatge Fe_{0,5}, que malgrat té valors energètics similars per les transformacions martensítiques i austenítiques, aquestes últimes són marginalment més grans, probablement perquè en aquesta mostra el volum (mesurat) de la cel·la martensítica és inferior al volum ideal, tal com es pot veure a la Taula 7.13.

A la figura Fig. 7.10 es presenten els resultats de variació d'entropia descrites a la Taula 7.6.

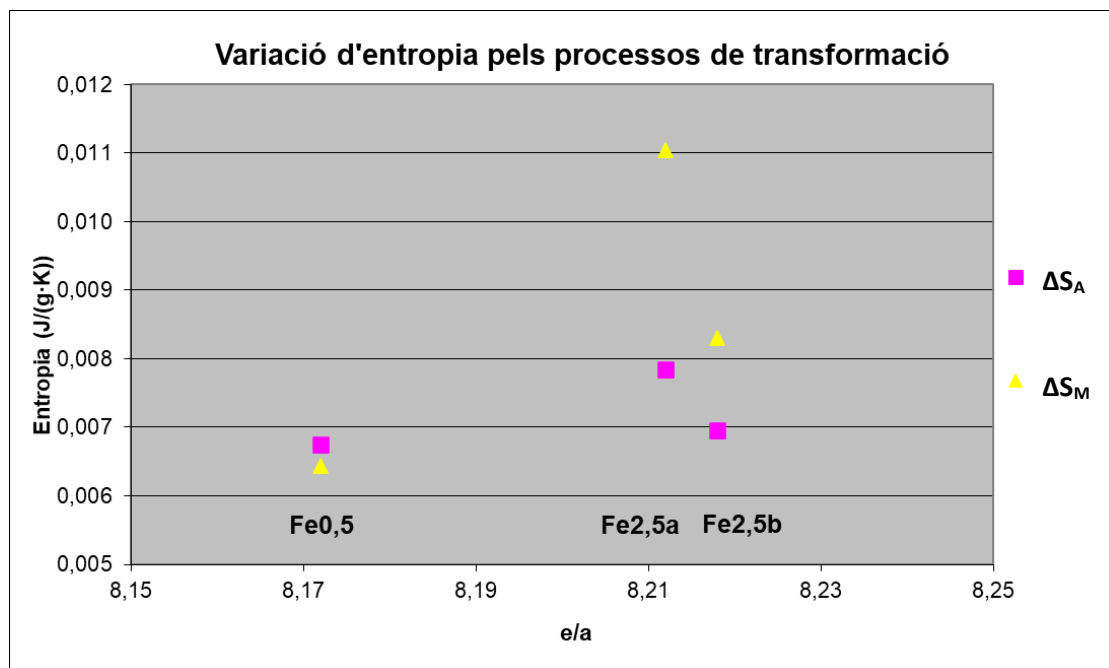


Fig. 7.10.- Variacions d'entropia en les transformacions martensítiques (ΔS_M) i austenítiques (ΔS_A) dels aliatges Ni-Mn-Sn-Fe.

El comportament de la variació d'entropia en els processos de transició estructural són similars als exhibits per la variació de calor i entalpia.

El fet que, en afegir Fe, es produeixi un augment de la diferència entre la variació d'entropia martensítica (ΔS_M) i austenítica (ΔS_A) està comentada per d'altres autors [**Aguilar, 2013**].

7.6.- Estructura cristal·lina en condicions de temperatura no ambientals.

En l'apartat 7.3.-, dedicat a l'anàlisi de les estructures cristal·lines a temperatura ambiental, s'ha constatat que el comportament dels aliatges dopats amb Fe no és homogeni. Alguns aliatges exhibeixen una estructura martensítica, mentre que d'altres austenítica, inclòs d'altres que contenen parcialment ambdues fases.

Per tal de poder avaluar correctament els diferents aliatges, i coneixent les temperatures característiques estructurals, s'estudiaran les estructures martensítiques i austenítiques un cop les transformacions estructurals ja s'hagin completat i les estructures cristal·lines es trobin totalment ben desenvolupades. Per fer això s'han realitzat difractogrames de raig X a temperatures fora de l'interval de canvi estructural, identificades a l'apartat 7.4.1.-.

7.6.1.- Estructura cristal·lina martensítica dels aliatges dopats amb Fe.

A temperatura ambient només la mostra Fe_{0,5} tenia una estructura martensítica, la resta exhibien estructures austenítiques.

Per tal de caracteritzar les estructures martensítiques, cal efectuar els difractogrames a temperatures inferiors a les de finalització de la transformació martensítica. Aquestes temperatures estan identificades en l'apartat 7.4.1.- de caracterització tèrmica. A la següent Taula 7.8 es pot veure un resum de les temperatures finals de les transformacions martensítiques i les temperatures a les que s'han realitzat els difractogrames, per caracteritzar-ne les estructures cristal·lines. Aquestes temperatures són sempre inferiors a les finals de la transformació martensítica, pel que l'aliatge ja haurà adoptat la seva forma martensítica completament.

<u>Temperatura de realització dels difractogrames per la identificació de les estructures cristal·lines martensítiques</u>		
<u>Denominació Aliatge</u>	<u>Temperatura final de la transformació Martensítica (M_f) (K)</u>	<u>Temperatura de realització del difractograma (K)</u>
Fe _{0,5} Ni ₅₃ Mn _{32,5} Sn ₁₄ Fe _{0,5}	315,0	150
Fe _{2,5a} Ni ₅₃ Mn _{30,5} Sn ₁₄ Fe _{2,5}	285,8	250
Fe _{2,5b} Ni ₅₃ Mn _{30,5} Sn ₁₄ Fe _{2,5}	273,5	250

Taula 7.8.- Temperatura de realització dels difractogrames per la identificació de les estructures cristal·lines martensítiques dels aliatges amb precursors Ni-Mn-Sn-Fe.

El difractograma de la mostra Fe_{0,5} s'ha realitzat amb el difractòmetre de raigs X marca Bruker AXS model D8 Advance, disponible a la Universitat de Girona. La resta de difractogrames s'han realitzat a les instal·lacions del ESFR a Grenoble.

La identificació de les estructures cristal·lines es realitzarà d'acord amb les estructures identificades per d'altres autors, que treballin amb precursors similars al dels aliatges estudiats, Ni-Mn-Sn-Fe i segons les consideracions analitzades a l'apartat 5.4.2.-.

La fase martensítica, amb valors de e/a baixos, tant [Krenke, 2005b], [Zheng, 2013], [Wang, 2013] com [Fukushima, 2009] coincideixen en identificar-la com una estructura ortoròmbica de tipus 4O, que coincideix amb els patrons de difracció obtinguts dels diferents aliatges. En el present treball les estructures 4O s'identificaran i indexaran, emprant com a patró [Fukushima, 2009] i [Wang, 2013].

Els difractogrames que es presenten a les figures Fig. 7.11, Fig. 7.12 i Fig. 7.13 corresponen als aliatges Fe_{0,5}, Fe_{2,5a} i Fe_{2,5b} respectivament.

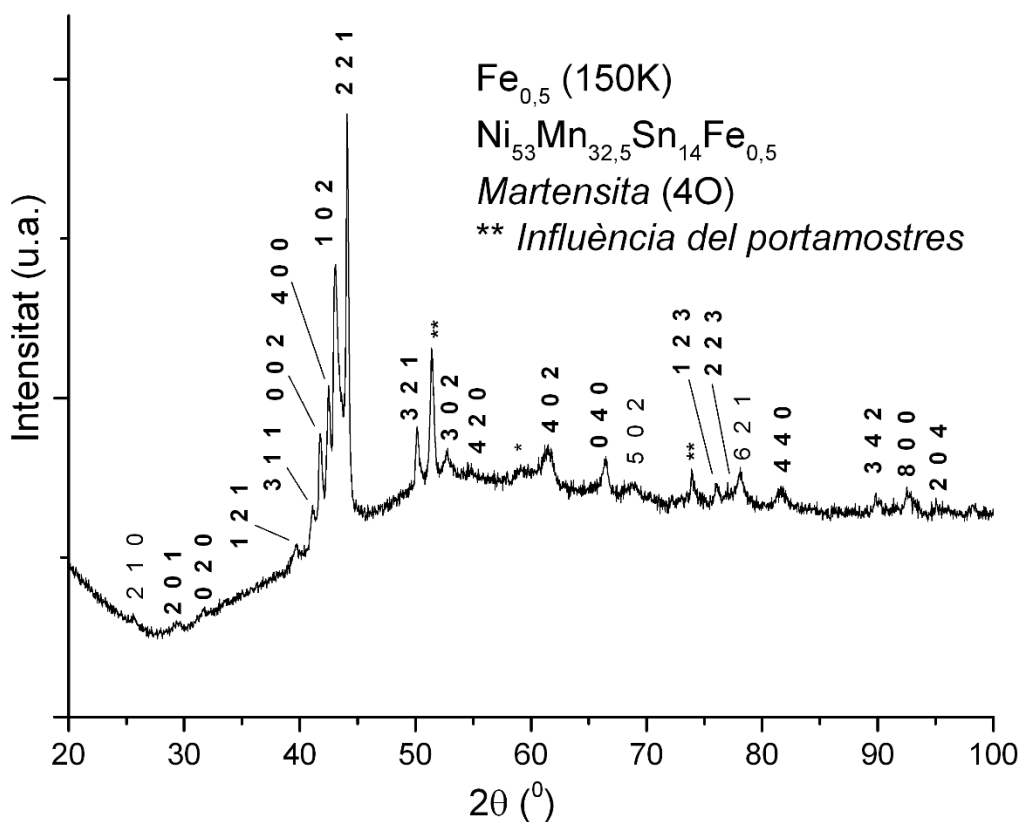


Fig. 7.11.- Difractograma de raigs X de l'estructura martensítica de l'aliatge Fe_{0,5} identificat com a 4O.

En l'anterior Fig. 7.11, el portamostres emprat ha interferit en el difractograma. Realitzant un difractograma només del portamostres s'han identificat els pics que ha introduït i s'han marcat amb dos asteriscs. Aquests pics no es tindran en compte per l'anàlisi.

Alhora hi ha un pic aproximadament a la posició angular $2 \cdot \theta$ de 60° , marcat amb un asterisc, que no s'ha pogut identificar.

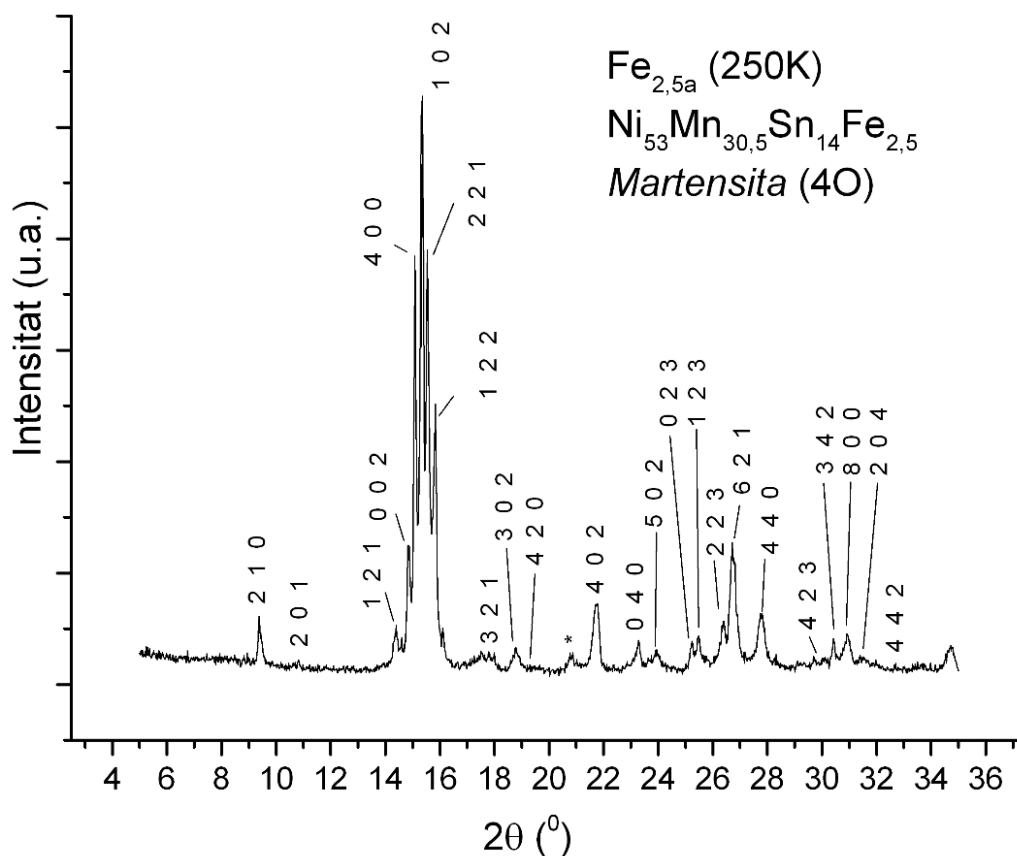


Fig. 7.12.- Difractograma de raigs X de l'estructura martensítica de l'aliatge Fe_{2,5a} identificat com a 4O.

Anàlogament al difractograma de l'aliatge Fe_{0,5}, al Fe_{2,5a} s'hi troba també un pic aproximadament a la posició angular $2 \cdot \theta$ de 21° (60° en radiació amb ànode de Cu), marcat amb un asterisc, que no s'ha pogut identificar. Aquest pic també es trobarà a l'aliatge Fe_{2,5b}.

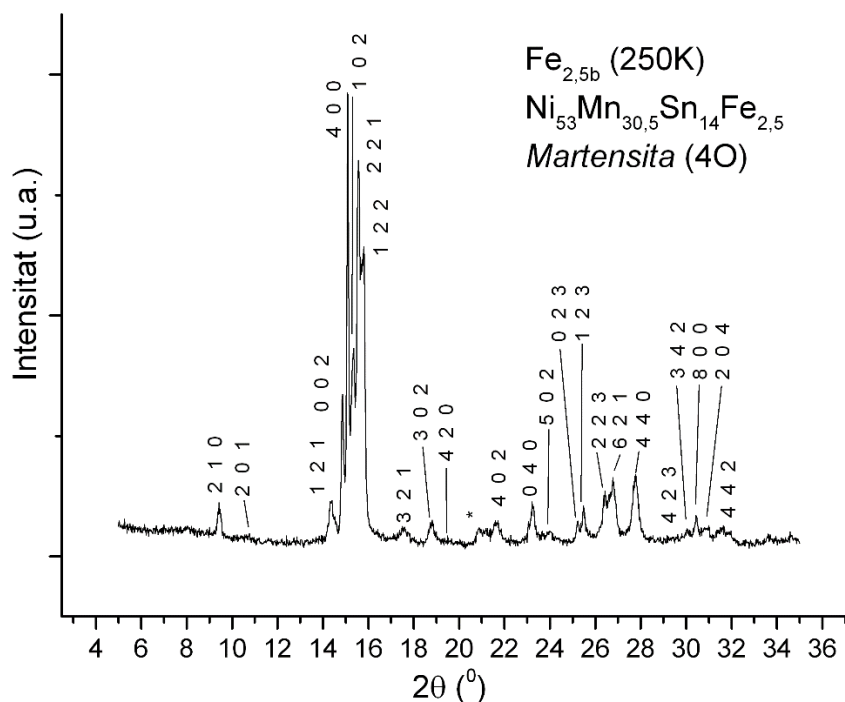


Fig. 7.13.- Difractograma de raigs X de l'estructura martensítica de l'aliatge Fe_{2,5b} identificat com a 40.

Un cop els difractogrames estan identificats i indexats, es procedeix al càlcul dels paràmetres de cel·la, emprant el codi d'estructura ortoròmbica (desenvolupat al capítol 5.4.3.- del present document) per cadascun dels aliatges.

Els paràmetres de cel·la es troben a la següent Taula 7.9.

<u>Composició real</u>	<u>e/a</u> <u>real</u>	<u>a (Å)</u>	<u>b (Å)</u>	<u>c (Å)</u>	<u>c/a</u>	<u>β</u>	<u>Vol.</u> <u>(Å³)</u>
Fe _{0,5} Ni ₅₃ Mn _{32,5} Sn ₁₄ Fe _{0,5} Temp. → 150 K	8,172	8,57(0)	5,64(3)	4,32(8)	0,505	-	209,30
Fe _{2,5a} Ni ₅₃ Mn _{30,5} Sn ₁₄ Fe _{2,5} Temp. → 250 K	8,212	8,56(9)	5,64(2)	4,36(5)	0,509	-	211,03
Fe _{2,5b} Ni ₅₃ Mn _{30,5} Sn ₁₄ Fe _{2,5} Temp. → 250 K	8,218	8,61(5)	5,62(4)	4,37(0)	0,535	-	211,73

Taula 7.9.- Estructura cristal·lina i paràmetres de cel·la de les estructures martensítiques dels aliatges amb precursors Ni-Mn-Sn-Fe.

A l'annex A4.- es poden veure els errors del càlcul dels paràmetres de cel·la de les estructures martensítics. En els tres casos, els errors mitjans relatius procedents de l'algorisme de càlcul són realment molt propers i es troben per sota del 1%. Pel que fa al comportament de l'error màxim present al pic més desfavorable, aquest també és molt similar a tots tres aliatges i es troba entre el 2% i 3%.

Es pot veure com l'addició de Fe tendeix a augmentar el volum de la cel·la unitària, mentre que la producció en diferents gruixos sembla no tenir un elevat impacte en aquest aspecte.

7.6.2.- Estructura cristal·lina austenítica dels aliatges dopats amb Fe.

Per tal de caracteritzar les estructures austenítiques cal efectuar els difractograms a temperatures superiors a les de finalització de la transformació austenítica. Aquestes temperatures estan identificades en l'apartat 7.4.1.- de caracterització tèrmica. A la següent Taula 7.10 es pot veure un resum de les temperatures finals de les transformacions austenítiques, i les temperatures a les que s'han realitzat els difractograms per caracteritzar-ne les estructures cristal·lines. Aquestes temperatures són sempre superiors a les finals de la transformació austenítica, pel que l'aliatge ja haurà adoptat la seva forma austenítica completament.

<u>Temperatura de realització dels difractograms per la identificació de les estructures cristal·lines austenítiques</u>		
<u>Denominació Aliatge</u>	<u>Temperatura final de la transformació Austenítica (A_f) (K)</u>	<u>Temperatura de realització del difractograma (K)</u>
Fe_{0,5} Ni₅₃Mn_{32,5}Sn₁₄Fe_{0,5}	344,1	350
Fe_{2,5a} Ni₅₃Mn_{30,5}Sn₁₄Fe_{2,5}	308,9	310
Fe_{2,5b} Ni₅₃Mn_{30,5}Sn₁₄Fe_{2,5}	293,7	300

Taula 7.10.- Temperatura de realització dels difractograms per la identificació de les estructures cristal·lines martensítics dels aliatges amb precursors Ni-Mn-Sn-Fe.

Els difractograms de les estructures austenítiques de les mostres dopades amb Fe s'han realitzat amb el difractòmetre de raigs X marca Bruker AXS model D8 Advance.

La identificació de les estructures cristal·lines es realitzarà, anàlogament a apartats anteriors, en base a les estructures identificades per d'altres autors que treballin amb precursors similars al dels aliatges estudiats, Ni-Mn-Sn-Fe.

La fase austenítica, tant [Krenke, 2005b], [Zheng, 2013], [Wang, 2013] com [Fukushima, 2009] coincideixen en identificar-la com una estructura cúbica de tipus $L2_1$, que coincideix amb els patrons de difracció obtinguts pels aliatges. En el present treball les estructures austenítiques d'aquests patrons s'identificaran, en principi i de forma preferent, com a $L2_1$, emprant com a patró [Krenke, 2005b]. Però l'estructura $L2_1$ no és l'única possible per aquests aliatges en la seva forma austenítica, ja que estructures amb un major grau de desordre, de tipus A2 o B2, també són possibles en aliatges de tipus Heusler i presenten difractograms molt similars.

La diferència entre les fases austenítiques A2, B2 i $L2_1$ radica en el seu estat d'ordenació, essent $L2_1$ la més ordenada i sent B2 i A2 les variacions cada vegada més desordenades respectivament. [Takamura, 2009] indica que respecte les estructures més ordenades ($L2_1$), les estructures menys ordenades, com la B2, no presenten la simetria X-Y fet que elimina els pics amb índex de Miller [h, k, l] on tots són nombres imparells.

Els difractograms que es presenten a les figures Fig. 7.14, Fig. 7.15 i Fig. 7.16 corresponen als aliatges Fe_{0,5}, Fe_{2,5a} i Fe_{2,5b} respectivament.

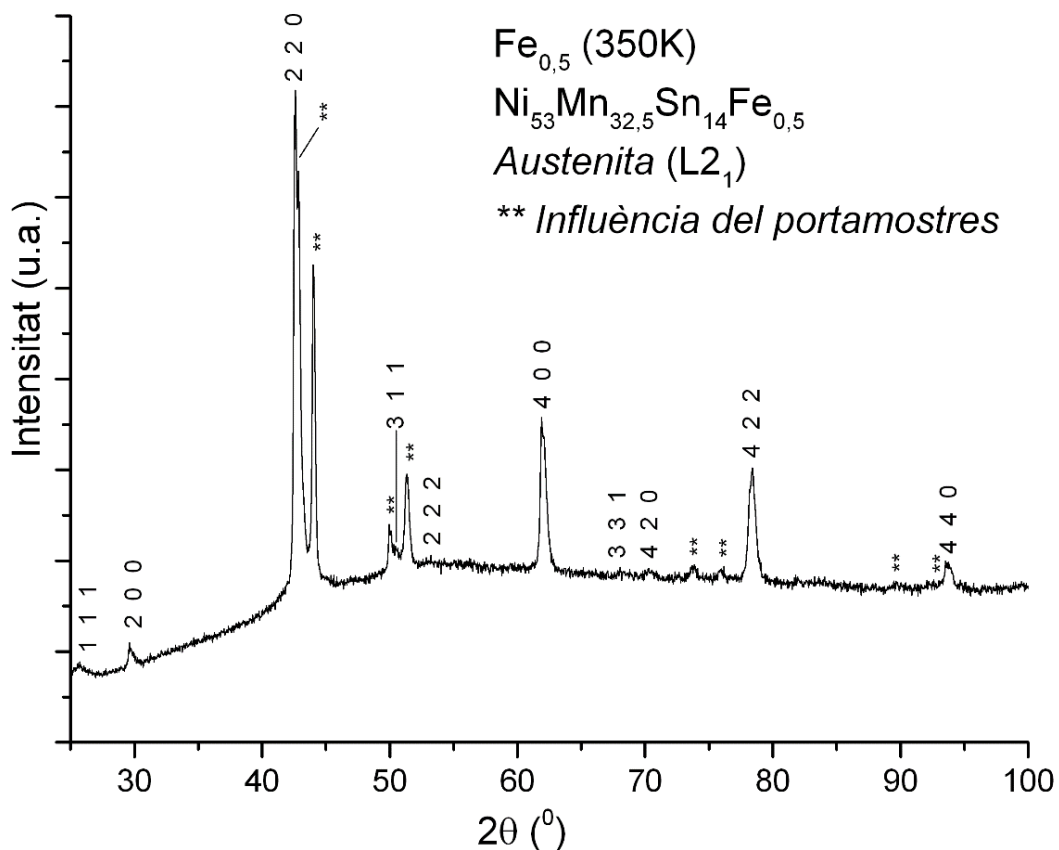


Fig. 7.14.- Difractograma de raigs X de l'estructura austenítica de l'aliatge Fe_{0,5} identificat com a $L2_1$.

En l'anterior figura Fig. 7.14, degut al portamostres emprat, aquest ha interferit en el difractograma. Fent un difractograma només del portamostres s'han identificat els pics que ha introduït i s'han marcat amb dos asteriscs. Aquests pics no es tindran en compte per l'anàlisi.

L'existència d'índexs de Miller imparells en (3,1,1), (3,3,1) o (1,1,1) denota una simetria X-Y i per tant, una estructura cristal·lina cúbica ordenada de tipus L2₁. El difractograma s'ha indexat prenent com a patró d'indexació d'una estructura L2₁ segons [Krenke, 2005b].

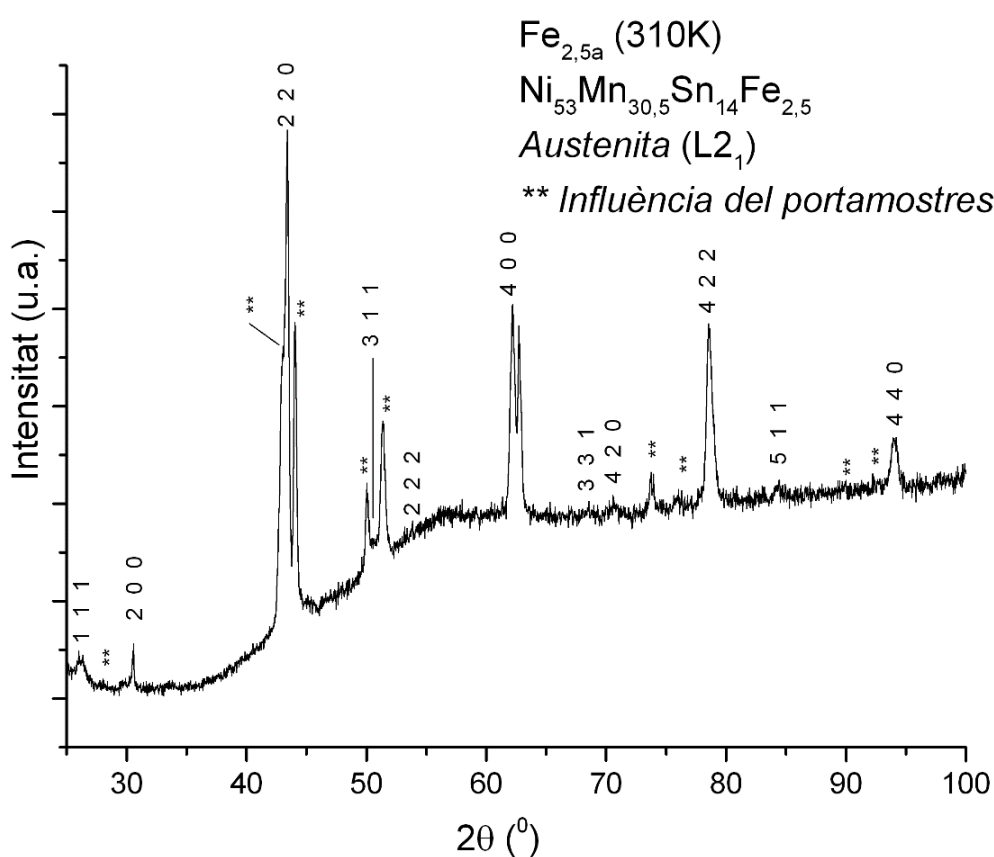


Fig. 7.15.- Difractograma de raigs X de l'estructura austenítica de l'aliatge Fe_{2,5a} identificat com a L2₁.

Com en l'anterior difractograma, es marquen amb un doble asterisc els pics afectats pel portamostres, que no es tindran en compte per l'anàlisi.

Anàlogament al cas anterior, aquest difractograma s'ha indexat prenent com a patró una estructura L2₁, segons [Krenke, 2005b].

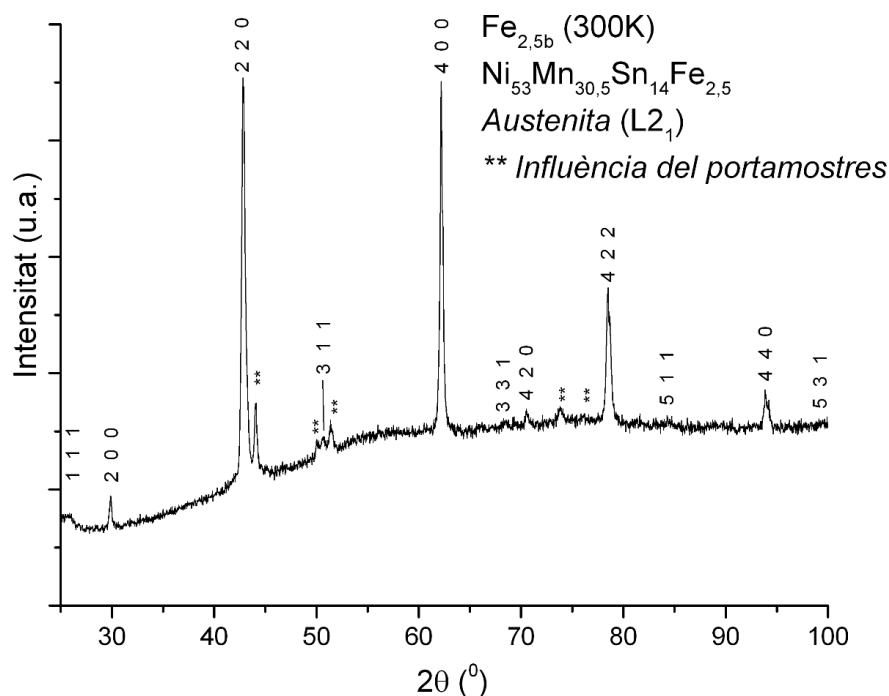


Fig. 7.16.- Difractograma de raigs X de l'estructura austenítica de l'aliatge Fe2,5b identificat com a L2₁.

També com en l'anterior difractograma, l'existència d'índexs de Miller imparells en (3,1,1), (3,3,1), (5,1,1) o (1,1,1) denota una simetria X-Y i per tant, una estructura cristal·lina cúbica ordenada de tipus L2₁. El difractograma s'ha indexat prenent com a patró d'indexació una estructura L2₁ segons [Krenke, 2005b].

Un cop els difractogrames estan identificats i indexats, es procedeix al càlcul dels paràmetres de cel·la, emprant el codi d'estructura cúbica (desenvolupat al capítol 5.4.3.- del present document) per cadascun dels aliatges.

Els paràmetres de cel·la es troben a la següent Taula 7.11.

<u>Composició real</u>	<u>e/a real</u>	<u>a (Å)</u>	<u>b (Å)</u>	<u>c (Å)</u>	<u>c/a</u>	<u>β</u>	<u>Vol. (Å³)</u>
Fe _{0,5} Ni ₅₃ Mn _{32,5} Sn ₁₄ Fe _{0,5} Temp. → 350 K	8,172	5,99(9)	-	-	-	-	215,892
Fe _{2,5a} Ni ₅₃ Mn _{30,5} Sn ₁₄ Fe _{2,5} Temp. → 310 K	8,212	5,96(5)	-	-	-	-	212,242
Fe _{2,5b} Ni ₅₃ Mn _{30,5} Sn ₁₄ Fe _{2,5} Temp. → 300 K	8,218	5,97(5)	-	-	-	-	213,311

Taula 7.11.- Estructura cristal·lina i paràmetres de cel·la de les estructures austenítiques dels aliatges amb precursors Ni-Mn-Sn-Fe.

Pel que fa als errors mitjans relatius dels càlculs, tots els casos es troben a l'annex A4., i en general es pot dir que es troben per sota del 0,6%. Alhora el pic més desfavorable presenta un error màxim inferior al 2% en tots els casos.

7.6.3.- Comparació de l'estructura cristal·lina martensítica i austenítica dels aliatges dopats amb Fe.

En la Taula 7.12 es comparen els volums de les cel·les unitàries dels diferents aliatges en les seves estructures tant martensítiques com austenítiques, obtingudes a diferents temperatures.

	Estructura i Volum Cel·la Martensítica (Å³)	Estructura i Volum Cel·la Austenítica (Å³)
Fe0,5 Ni₅₃Mn_{32,5}Sn₁₄Fe_{0,5}	4O 209,304	L2 ₁ 215,892
Fe2,5a Ni₅₃Mn_{30,5}Sn₁₄Fe_{2,5}	4O 211,032	L2 ₁ 212,242
Fe2,5b Ni₅₃Mn_{30,5}Sn₁₄Fe_{2,5}	4O 211,730	L2 ₁ 213,311

Taula 7.12.- Comparació dels volums de les cel·les martensítiques i austenítiques dels aliatges Ni-Mn-Sn-Fe.

A la Taula 7.12 es pot veure com en general el volum de la cel·la martensítica és inferior a la austenítica. En disminuir la temperatura, la dilatació comporta una disminució dels paràmetres de xarxa. Nogensmenys, si canvia la fase cristal·lina, l'efecte més important és l'associat a aquest canvi.

Existeixen relacions teòriques entre l'estructura de la cel·la martensítica i austenítica (en el nostre cas entre una ortoròmbica 4O i una cúbica L2₁ respectivament). Aquestes relacions es mostren en les següents expressions [Fukushima, 2009]:

$$\begin{aligned} a_0 &= \sqrt{2} \cdot a_c \\ b_0 &= a_c \\ c_0 &= a_c / \sqrt{2} \end{aligned}$$

Equació 7.1

	<u>Volum Cel·la Martensítica mesurada a partir del difractograma</u> (Å³)	<u>Volum Cel·la Martensítica ideal</u> (Å³)
Fe_{0,5} Ni₅₃Mn_{32,5}Sn₁₄Fe_{0,5}	209,304	215,892
Fe_{2,5a} Ni₅₃Mn_{30,5}Sn₁₄Fe_{2,5}	211,032	212,242
Fe_{2,5b} Ni₅₃Mn_{30,5}Sn₁₄Fe_{2,5}	211,730	213,311

Taula 7.13.- Comparació entre els volums mesurats i ideals (calculats a partir del paràmetre de cel·la de l'estructura cúbica) que prenen els aliatges Ni-Mn-Sn-Fe, que tenen una estructura cristal·lina martensítica de tipus 4O.

Així doncs, tal com es pot veure a la Taula 7.13, els volums ideals que haurien d'adoptar les cel·les martensítiques ortoròmbiques (calculats a partir del paràmetre de cel·la de les estructures austenítiques cúbiques) són superiors a les que adopten segons les anàlisis estructurals. Les diferències són lleugerament superiors en l'aliatge Fe_{0,5}, no així en els aliatges Fe_{2,5a} i Fe_{2,5b} on les diferències són inferiors al 0,75%. Però en l'aliatge Fe_{0,5} resulten del 3,15%. Aquest fet pot indicar que aquest aliatge Fe_{0,5} conté una major densitat de defectes cristal·logràfics. Tot plegat duu a l'aparició d'irreversibilitats en la transformació martensítica, que s'identifiquen també en la caracterització termodinàmica, a la Taula 7.7, on s'identifica l'aliatge Fe_{0,5} com el que més energia dissipa de forma irreversible, alhora que coincideix també al ser el que presenta una major discrepància entre la seva cel·la ideal i real, de l'ordre del 3,15%.

Finalment pel que fa a les estructures martensítiques, a la següent figura es pot veure la relació entre la densitat mitjana d'electrons a la capa de valència, e/a , la temperatura d'inici de la transformació martensítica (M_i) i l'estructura cristal·lina.

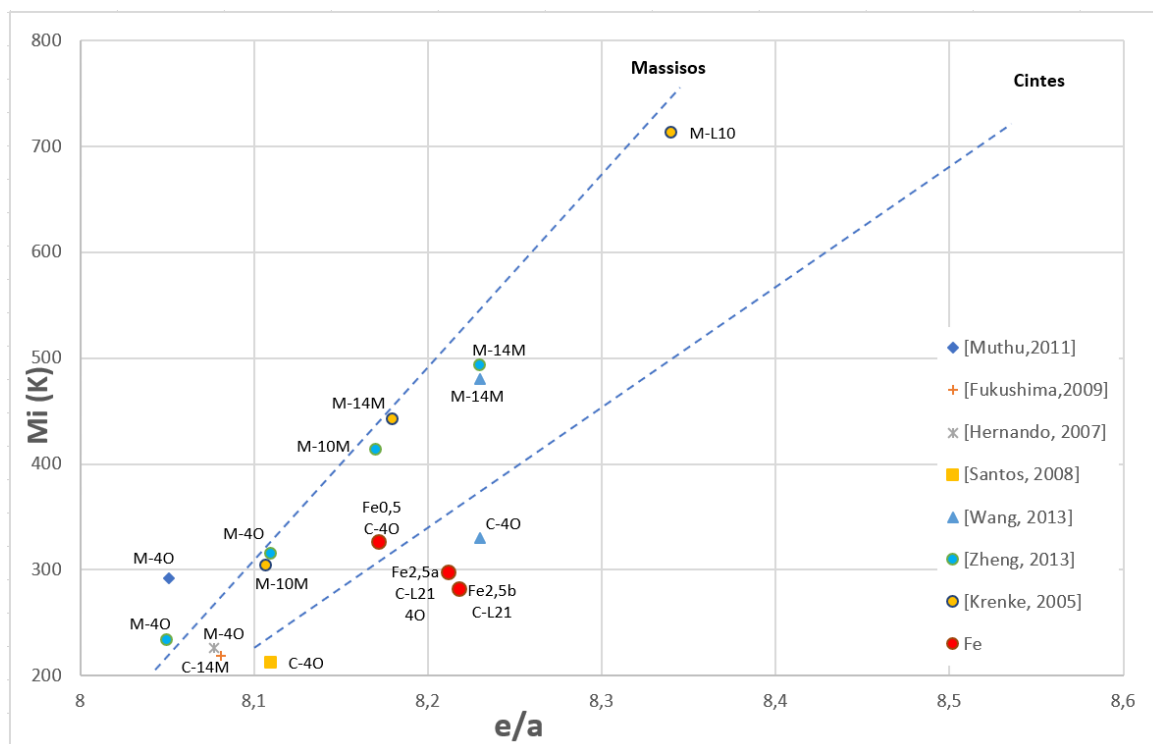


Fig. 7.17.- Relació entre la temperatura d'inici de la transformació martensítica (M_i), densitat d'electrons a la capa de valència (e/a) i l'estructura cristal·lina de diferents aliatges de composicions similars conformats com a massís o cinta pels aliatges dopats amb Fe.

En l'anterior figura Fig. 7.17 es pot veure com els aliatges conformats en forma de cinta tenen un comportament diferent als aliatges en forma de massís. En general els aliatges en forma de cinta presenten una temperatura de transició (en aquest cas, M_i) entre 100 K i 200 K inferior, en funció del paràmetre e/a . Així doncs, es pot constatar una estabilització de l'estructura martensítica. Cal destacar que no tots els aliatges en forma de cinta tenen aquest comportament, donat que n'hi ha que presenten un comportament similar al massís.

Aquest comportament de retard de l'aparició de l'estructura martensítica ve descrit per d'altres autors, com [Wang, 2013], i s'explica per la formació de microestructura columnar i altament orientada, tal com es pot veure a les micrografies corresponents. Destaca, però, que no tots els aliatges conformats en forma de cinta es comporten de la mateixa manera.

Alhora, també destaca el fet que el conjunt d'aliatges dopats amb Fe és l'únic que les seves temperatures de transició disminueixen a l'augmentar e/a . Aquest fet s'explica perquè l'addició de Fe fa disminuir les temperatures de transició, però alhora com que se substitueixen pel Mn, que té una densitat mitjana d'electrons a la capa de valència inferior a la del Fe, en total les mostres dopades amb ferro tendeixen a augmentar el seu e/a quan aquest substitueix el Mn. D'altres autors tendeixen a substituir el Ni, fet que causa l'efecte contrari, ja que el Ni és el precursor dels aliatges estudiats en aquest treball, que té la densitat més gran d'electrons a la capa de valència.

7.7.- Caracterització per espectroscòpia Mössbauer.

L'anàlisi amb la tècnica d'espectroscòpia Mössbauer de transmissió s'ha emprat per tenir més informació del comportament del Fe als aliatges Fe_{2,5a} i Fe_{2,5b}.

L'espectre de transmissió Mössbauer s'ha obtingut a temperatura ambient emprant un espectròmetre d'acceleració constant, amb una font de radiació de Co i amb un nivell de radiació de 25 mCi. La velocitat de captura de l'espectre ha estat realitzada en un rang de +/- 12 mm/s, a alta velocitat i +/- 2 mm/s a baixa velocitat. Les dades s'han analitzat i ajustat amb el software Normos.

El resultat de l'espectre registrat a alta velocitat es pot veure a la Fig. 7.18.

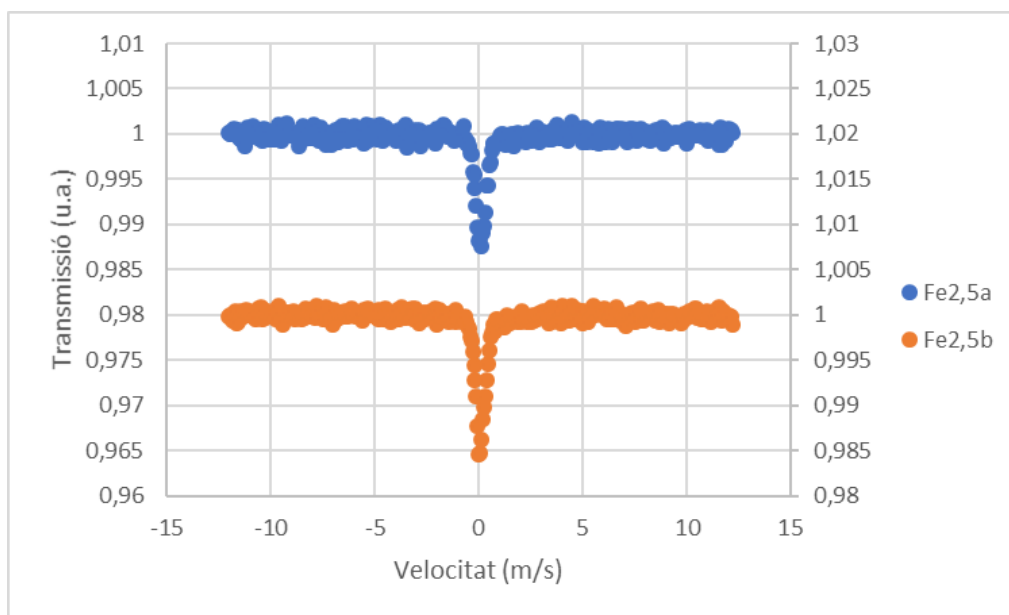


Fig. 7.18.- Espectres Mössbauer registrats a alta velocitat pels aliatges Fe_{2,5a} i b.

Es presenten també els espectres a alta velocitat pels aliatges Fe_{2,5a} i Fe_{2,5b} a continuació, a les Fig. 7.19 i Fig. 7.20.

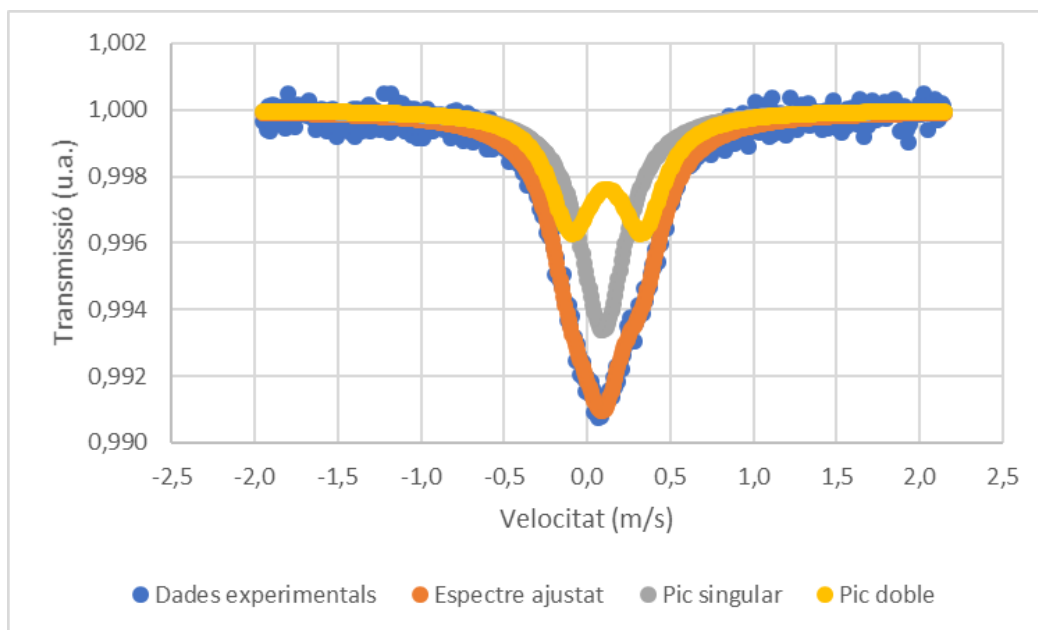


Fig. 7.19.- Espectre Mössbauer registrat a baixa velocitat per l'aliatge Fe_{2,5a}.

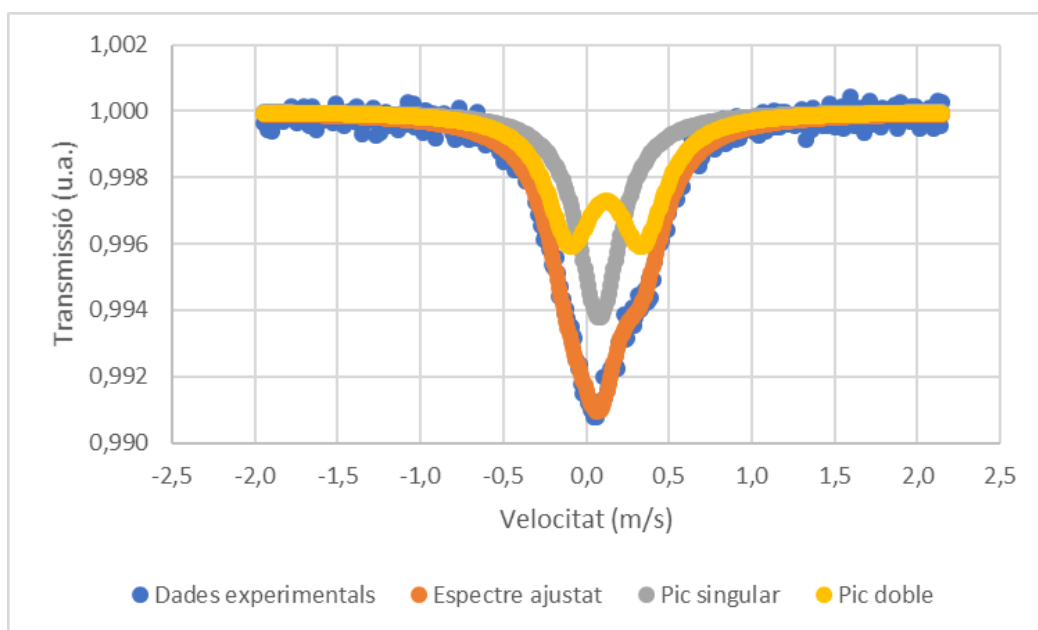


Fig. 7.20.- Espectre Mössbauer registrat a baixa velocitat per l'aliatge Fe_{2,5b}.

A les figures Fig. 7.19 i Fig. 7.20 es pot veure els espectres de Mössbauer a baixa velocitat, més detallats.

Els punts marcats de color blau corresponen als punts de mesura experimental, mentre que la línia marcada en taronja representa l'ajust que s'ha realitzat de les dades experimentals. Aquest ajust de les dades s'explica a partir de l'ajust d'un singlet (pic singular) i un doblet (pic doble).

A la següent taula es presenten els paràmetres d'ajust de l'espectre Mössbauer a baixa velocitat.

<u>Paràmetres ajust Mössbauer</u>		<u>Fe_{2,5a}</u>	<u>Fe_{2,5b}</u>
Singlet	Γ (mm/s)	0,34	0,31
	δ (mm/s)	0,09	0,08
	at. %	51,4	44,6
Doblet	Γ (mm/s)	0,32	0,34
	δ (mm/s)	0,12	0,12
	Δ (mm/s)	0,42	0,43
	at. %	48,6	55,4

Taula 7.14.- Paràmetres d'ajust de l'espectre Mössbauer a baixa velocitat. Γ correspon a l'amplada de la línia ressonant, δ és el desplaçament isomèric relatiu al Fe a l'estructura cúbica centrada al cos i Δ el trencament quadrupolar.

Per ambdós aliatges amb Fe_{2,5}, l'absència de la característica forma de sis línies de fases ferromagnètiques indica que a temperatura ambient els aliatges amb Fe_{2,5} tenen un comportament paramagnètic. L'ample del pic que s'observa denota petites distorsions locals, que poden ser químiques o estructurals al voltant dels àtoms de Fe. Aquestes distorsions tant poden ser perquè a temperatura ambient els aliatges estudiats, i segons s'ha vist a l'apartat 7.4.1.-, es troben en una combinació de fases martensítiques i austenítiques, donat que es troben a mitja transformació. En tot cas, les distorsions són de poca importància. En aliatges similars, la presència d'un sol pic (singlet) denota, al menys parcialment, una estructura de la fase austenítica (que pot estar mesclada amb fases martensítiques) de tipus L₂₁, que coincideix amb els resultats de difracció de raigs X analitzats a l'apartat 7.3.-. Es pot concloure, doncs, que els dos aliatges tenen una fase majoritària austenítica i paramagnètica. Altres autors [*Fukushima, 2009*] que aporten diagrames de fase, per dopatges del 2,5% de Fe, identifiquen l'existència d'una fase austenítica ferromagnètica per sota la temperatura de Curie austenítica (T_{ca}). Aparentment els nostres resultats entren en contradicció amb la bibliografia, però a l'estar situada la T_{ca} (tal com es pot veure a l'apartat 7.8.1.-) en valors ambientals, fa que durant l'anàlisi Mössbauer s'estigui per sobre de la T_{ca} i per tant la fase austenítica sigui ja paramagnètica.

L'ajust que es veu de les dades en un singlet (pic singular) i un doblet (pic doble), indica que els àtoms de Fe substitueixen àtoms de Ni, Mn o Sn, i per tant el Fe dopat es troba formant part de l'estructura cristal·lina i no es troba formant una fase a part, a les vores del gra.

La presència del singlet en les figures Fig. 7.19 i Fig. 7.20, probablement està associada amb la proporció d'àtoms de Fe que ocupen la posició esperada del Mn o el Sn en l'estructura cristal·logràfica

(posicions Y i Z en la cel·la tipus Heusler), mentre que la presència del doblet està associada amb la proporció d'àtoms de Fe que ocupen posicions esperades del Ni (posicions X en la cel·la Heusler), sempre formant part de l'estructura cristal·lina. Aquest fet està relacionat amb l'existència de diferents entorns cristal·logràfics pels àtoms de Fe. En els aliatges produïts hi ha un excés d'àtoms de Mn que ocupen les posicions Z, per tant, tot i que hi ha simetria cúbica, entorn les posicions X hi ha un nombre diferent d'àtoms de Mn i Sn als vèrtexs de l'estructura cristal·logràfica. Així, els àtoms de Fe a les posicions X detecten aquesta asimetria química que provoca el trencament quadrupolar. D'altra banda, els àtoms de Fe a les posicions Y i Z tenen la mateixa simetria i serien els responsables del singlet. També es pot observar un desplaçament del doblet, més pronunciat a l'aliatge Fe_{2,5b}, que indicaria una asimetria de l'estructura. Una explicació alternativa, la presència de superparamagnetisme, no queda justificada per les mesures magnètiques. D'altra banda, si els àtoms de Fe es trobessin en una fracció significativa en vores de gra, hi hauria més d'un doblet per la diversitat de primers veïns que hi hauria al seu entorn.

A la Taula 7.14 i a partir dels paràmetres d'ajust, es pot veure que en l'aliatge Fe_{2,5a} els àtoms de Fe ocupen en un percentatge lleugerament superior les posicions dels àtoms de Mn i Sn, concretament en un 51,4% de les ocasions, mentre que la resta ocupa posicions del Ni. Per l'aliatge Fe_{2,5b}, la tendència és contrària, i els àtoms de Fe ocupen majoritàriament posicions dels àtoms de Ni, específicament en el 55,4% de les vegades. En la resta ocupen posicions dels àtoms de Mn i Sn.

Les diferències en les posicions que adopten els àtoms de Fe a l'estructura cristal·lina són molt similars en ambdós aliatges Fe_{2,5}.

7.8.- Caracterització magnètica.

7.8.1.- Determinació de les temperatures de transició magnètica.

Per a la determinació de les temperatures de transició magnètiques s'empraran les mesures magnètiques sota camp extern magnètic constant (en aquest treball les mesures a baix camp corresponen a un valor de 50 Oe).

Per l'aliatge Fe_{0,5} les corbes de magnetització ZFC, FC i FH es presenten a la següent figura.

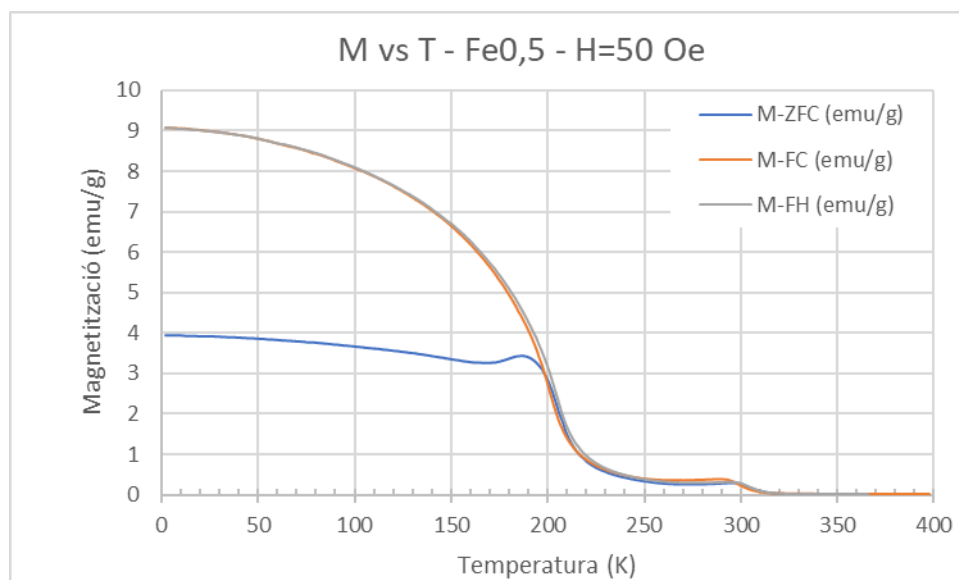


Fig. 7.21.- Magnetització (corbes ZFC, FC, FH) en funció de la temperatura a un camp magnètic extern de 50 Oe per l'aliatge Fe_{0,5}

En l'anterior figura es distingeixen 2 transformacions magnètiques, la primera poc abans dels 200 K corresponent a la temperatura de Curie martensítica (T_{cm}) i la segona al voltant dels 300 K corresponent a la temperatura de Curie austenítica (T_{ca}). La determinació en detall, segons els procediments comentats a l'apartat de metodologia resulten en una T_{cm} de 205 K i una T_{ca} de 303 K. També resulta obvi que les corbes de ZFC i FC se separen a baixes temperatures. Aquest fet s'interpreta com que en aquest espai de temperatures hi ha coexistència de comportament ferromagnètic i antiferromagnètic [Jing, 2009].

La transformació estructural és poc visible en les mesures magnètiques a baix camp.

A continuació es presenta les corbes de magnetització ZFC, FC i FH per l'aliatge Fe_{2,5a}.

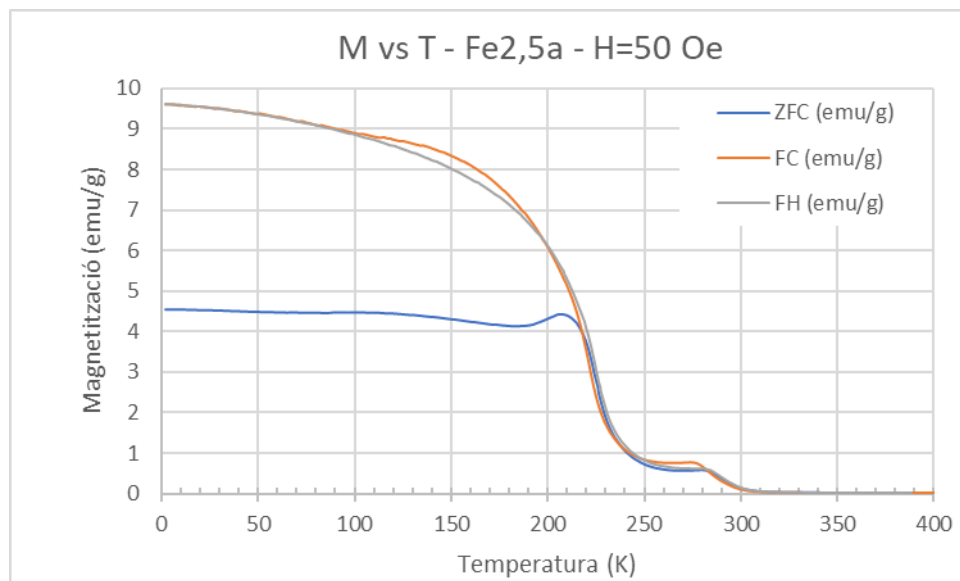


Fig. 7.22.- Magnetització (corbes ZFC, FC, FH) en funció de la temperatura a un camp magnètic extern de 50 Oe per l'aliatge Fe_{2,5}a

L'aliatge Fe_{2,5}a presenta una magnetometria molt similar, pel que fa a la forma general, a la del Fe_{0,5}, incloent coexistència de comportament ferromagnètic i antiferromagnètic a baixes temperatures.

Les temperatures de transició magnètica, però, sí que es veuen desplaçades i no ambdues en la mateixa direcció, mentre que la T_{cm} augmenta respecte a l'aliatge Fe_{0,5}, la T_{ca} disminueix.

Finalment es presenta les corbes de magnetització ZFC, FC i FH per l'aliatge Fe_{2,5}b.

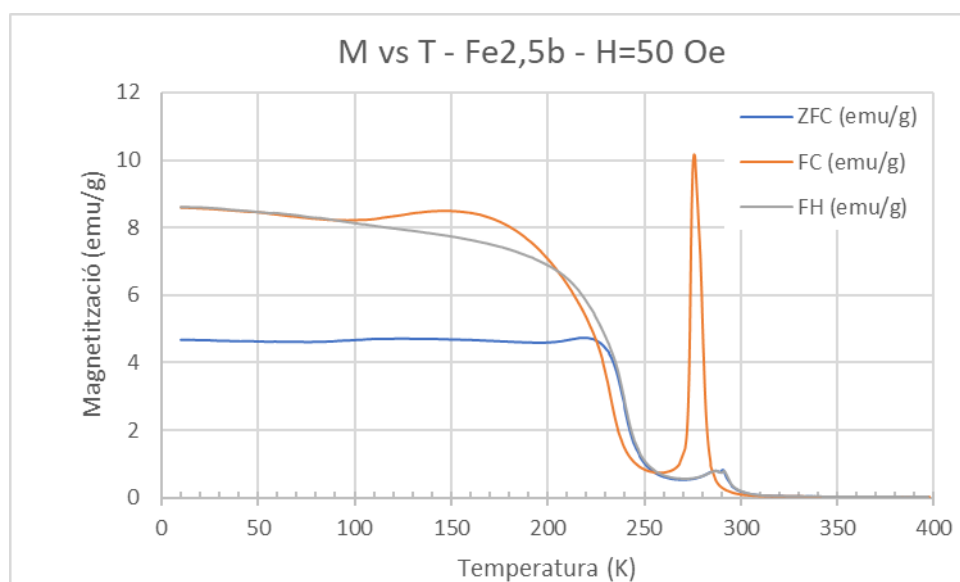


Fig. 7.23.- Magnetització (corbes ZFC, FC, FH) en funció de la temperatura a un camp magnètic extern de 50 Oe per l'aliatge Fe_{2,5}b

L'aliatge Fe_{2,5b} presenta una magnetometria amb alguna diferència respecte a les anteriors. Segueix presentant coexistència de comportament ferromagnètic i antiferromagnètic a baixes temperatures, però a diferència de les anteriors presenta un pic molt prominent al voltant de la temperatura de 275K i només en la corba de FC. Aquest pic es pot atribuir a l'efecte Hopkinson [Santos, 2008].

Pel que fa a les temperatures són molt similars a l'aliatge Fe_{2,5a}.

A la següent taula es resumeixen les temperatures de transició magnètica dels aliatges dopats amb Fe.

	<u>Temperatura de Curie martensítica (T_{cm}) (K)</u>	<u>Temperatura de Curie austenítica (T_{ca}) (K)</u>
Fe_{0,5} Ni ₅₃ Mn _{32,5} Sn ₁₄ Fe _{0,5}	205	303
Fe_{2,5a} Ni ₅₃ Mn _{30,5} Sn ₁₄ Fe _{2,5}	226	290
Fe_{2,5b} Ni ₅₃ Mn _{30,5} Sn ₁₄ Fe _{2,5}	235	294

Taula 7.15.- Temperatures de transició magnètica dels aliatges dopats amb Fe.

La tendència general que es pot observar és que l'addició de Fe a l'aliatge tendeix a augmentar la T_{cm} i disminuir la T_{ca}. El comportament de l'aliatge Fe_{2,5b} pot quedar compromès per l'existència d'un pic fruit de l'efecte Hopkinson i d'altra banda els aliatges Fe_{2,5a} i Fe_{2,5b} tenen una presència de Fe molt similar, tal com es pot veure a l'apartat d'anàlisi composicional 7.1.-. Així doncs l'aparició de l'efecte Hopkinson pot venir donat per la diferència entre paràmetres de producció [Pozo, 2009].

7.8.2.- Determinació de les temperatures de transició estructural sota camp magnètic.

El camp magnètic pot afectar i fins i tot induir les transicions estructurals. A partir de magnetometries a camp extern magnètic constant i elevat, es pot veure com aquestes temperatures de transmissió estructural queden afectades.

Pels aliatges Fe_{0,5} i Fe_{2,5a}, aquestes magnetometries tenen una forma general totalment igual, només variant les temperatures de transició. A continuació es presenta una magnetometria (ZFC, FC, FH) de l'aliatge Fe_{0,5} sota un camp de 30 kOe, la resta de resultats es presentaran a la Taula 7.16.

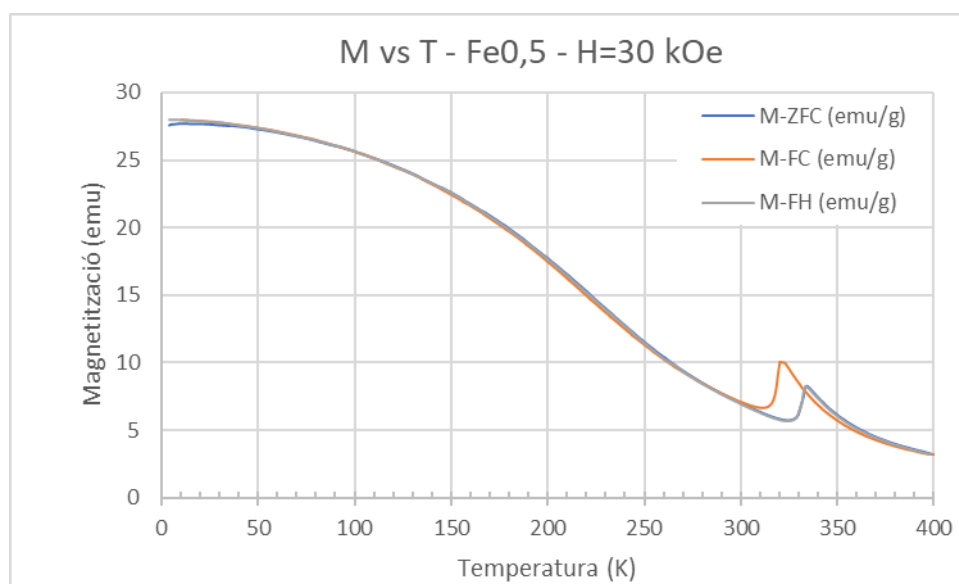


Fig. 7.24.- Magnetització (corbes ZFC, FC, FH) en funció de la temperatura a un camp magnètic extern de 30 kOe per l'aliatge Fe_{0,5}

Tal com es pot veure, les tres corbes, ZFC, FC i FH són coincidents, excepte entre els 300 K i 350 K on es pot veure la transició estructural martensítica, d'on es prendran les temperatures de transformació de la manera descrita a l'apartat dedicat a metodologia.

Però el comportament de l'aliatge Fe_{2,5b} difereix dels anteriors i es presenta com a mostra una magnetometria (ZFC, FC, FH) de l'aliatge Fe₃ sota un camp de 1 kOe.

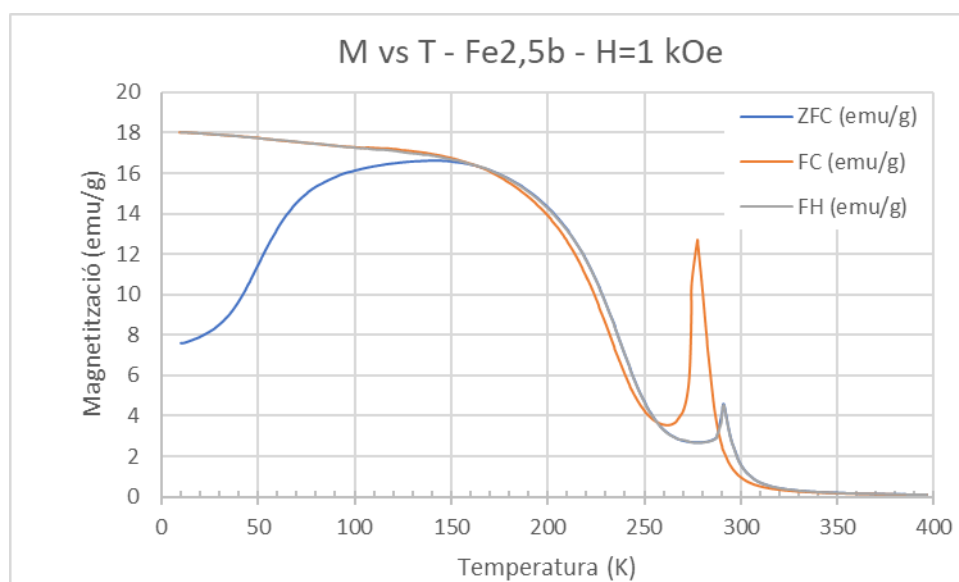


Fig. 7.25.- Magnetització (corbes ZFC, FC, FH) en funció de la temperatura a un camp magnètic extern de 1 kOe per l'aliatge Fe_{2,5b}

D'una banda la transició estructural martensítica es veu afectada per l'efecte Hopkinson, mentre que la transformació austenítica no sofreix aquest efecte. Alhora es veu com sotmès a un camp magnètic extern de 1 kOe, la corba de ZFC se separa de la FC, tal com es veia a camps més baixos de 50 Oe,

fet que indica que en aquest interval de temperatures hi ha coexistència entre el comportament ferromagnètic i antiferromagnètic [Dadda, 2018].

A la següent taula es presenten les temperatures de transició estructural, sense presència de camp magnètic extern i les mateixes temperatures sota un camp magnètic extern.

Aliatge	Camp Magnètic (kOe)	Inici de la transformació Austenítica (A_i) (K)	Final de la transformació Austenítica (A_f) (K)	Inici de la transformació Martensítica (M_i) (K)	Final de la transformació Martensítica (M_f) (K)
Fe0,5	Sense camp	327	344	326	315
	30	327,9	333,6	320,5	316,2
Fe2,5a	Sense camp	298	309	298	286
	30	301,2	306,6	291,8	288,7
	50	301,7	305,2	290,6	285,8
Fe2,5b	Sense camp	286	294	282	273
	0,5	288,5	291	275,5	273
	1	287,5	291	276	273,5

Taula 7.16.- Temperatures de transició estructural sota camp magnètic extern dels aliatges dopats amb Fe.

A l'anterior Taula 7.16 podem veure que no hi ha grans diferències, però les que s'hi poden trobar són consistents en tots els aliatges.

La temperatura d'inici de la transformació austenítica roman molt similar, independentment de la presència de camp magnètic, amb diferències de menys de 3 K en qualsevol cas. Per contra, la temperatura final de la transformació austenítica, sota camp magnètic extern aplicat, independentment del valor d'aquest, es veu reduïda entre 2 K i 3 K. Aquí difereix l'aliatge Fe0,5 on la temperatura es veu reduïda uns 10 K. Així doncs, l'interval de temperatures en el que esdevé la transformació austenítica es veu disminuïda entre 6 K i 12 K.

La transformació martensítica sofreix un canvi contrari pel que fa a les temperatures inicial i final, però l'interval també es redueix entre uns 6 K i 9 K.

Per tant, en general la presència d'un camp magnètic tendeix a reduir els intervals de temperatura de les transicions estructurals, l'impacte sobre la histèresi no és evident. Sí, però, que es pot calcular la temperatura d'equilibri termodinàmic que es presenta a continuació.

<u>Aliatge</u>	<u>Camp Magnètic (kOe)</u>	<u>Temperatura d'equilibri termodinàmic (T_0) (K)</u>
Fe0,5	Sense camp	335,0
	30	327,1
Fe2,5a	Sense camp	303,5
	30	299,2
	50	297,9
Fe2,5b	Sense camp	288,0
	0,5	283,3
	1	283,5

Taula 7.17.- Temperatures d'equilibri termodinàmic sota camp magnètic extern dels aliatges dopats amb Fe.

En l'anterior Taula 7.17, es pot veure que la presència de camp magnètic tendeix a disminuir la temperatura d'equilibri termodinàmic martensita/austenita (T_0) entre 3 K i 8 K.

7.8.3.- Càlcul de les corbes de variació d'entropia magnètica en funció de la temperatura.

Pel càlcul de les corbes de variació d'entropia magnètica en funció de la temperatura, tal com s'ha comentat a l'apartat de metodologia, s'empraran les corbes ZFC, en concret les obtingudes per camps magnètics externs aplicats d'entre 50 Oe i 30-50 kOe.

Per l'aliatge Fe0,5, a la següent figura, es presenten les corbes ZFC mesurades.

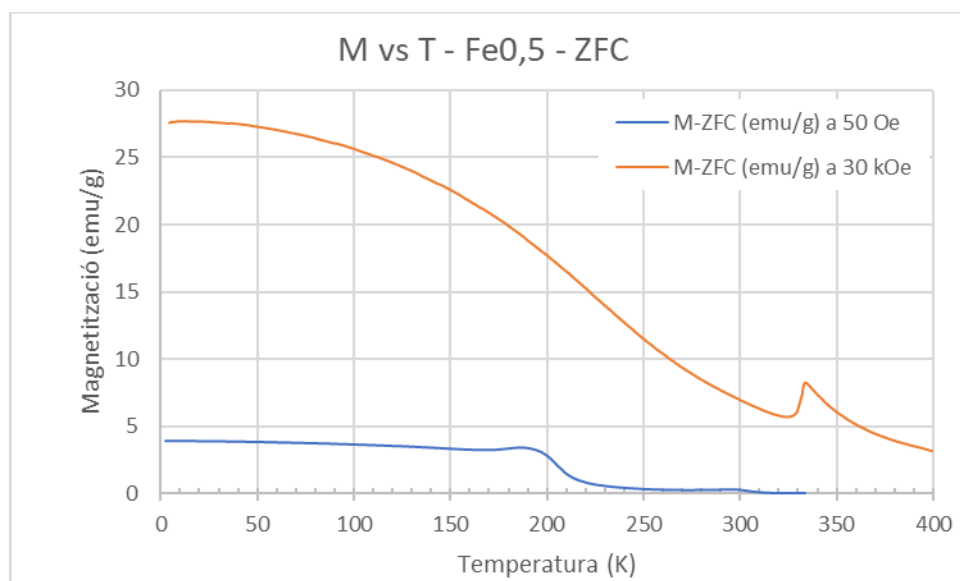


Fig. 7.26.- Magnetització (corbes ZFC) en funció de la temperatura de la mostra Fe0,5 per camps magnètics externs aplicats de 50 Oe i 30 kOe.

Per l'aliatge Fe_{2,5a}, a la següent figura, es presenten les corbes ZFC disponibles.

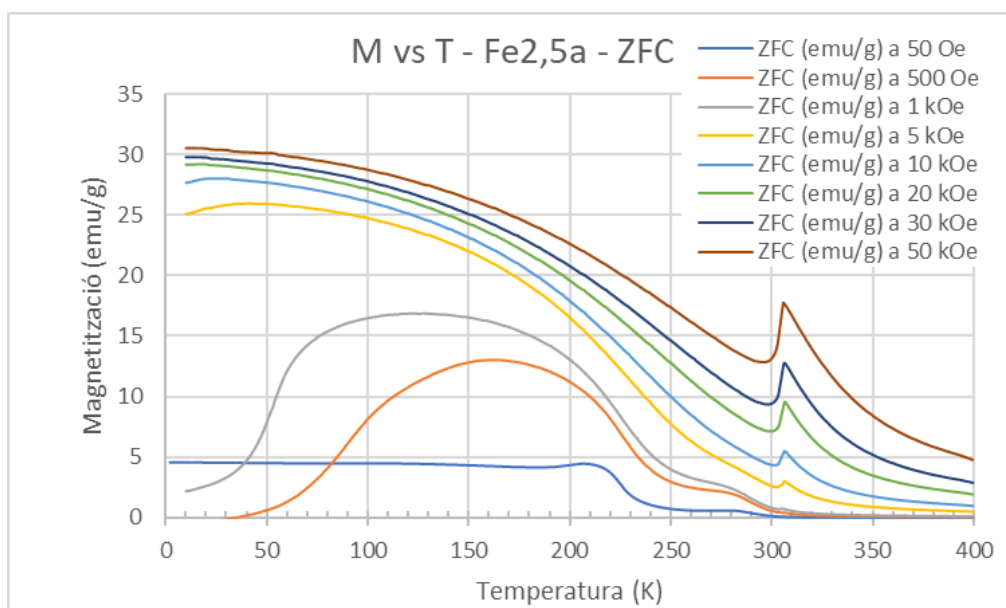


Fig. 7.27.- Magnetització (corbes ZFC) en funció de la temperatura de la mostra Fe_{2,5a} per a diferents camps magnètics externs aplicats.

Per l'aliatge Fe_{2,5b}, a la següent figura, es presenten les corbes ZFC obtingudes.

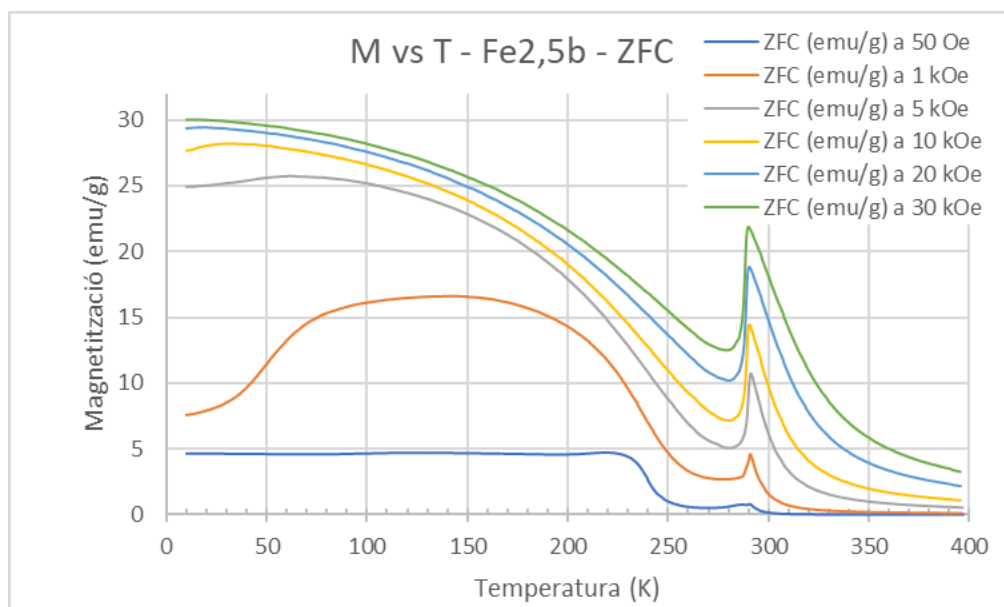


Fig. 7.28.- Magnetització (corbes ZFC) en funció de la temperatura de la mostra Fe_{2,5b} per a diferents camps magnètics externs aplicats.

A partir dels anteriors gràfics, observant el comportament de la corba ZFC, es pot deduir que fins a camps externs aplicats de 1 kOe, a baixes temperatures, coexisteix un comportament ferromagnètic i

antiferromagnètic. Com ja s'havia vist en apartats anteriors, ara es pot acotar fins a quines intensitats de camps magnètics externs aplicats persisteix aquest comportament.

D'altra banda, tots 3 aliatges comparteixen una mesura sota un camp de 30 kOe, i pel que fa purament a la magnetització de la mostra es pot constatar com en la transició estructural, que es pot veure en tots ells, el nivell màxim de magnetització pertany a l'aliatge Fe_{2,5b}, seguit del Fe_{2,5a}, que mostra una magnetització de l'ordre de la meitat que el Fe_{2,5b}. Finalment Fe_{0,5} presenta el menor nivell de magnetització quasi 3 cops inferior a Fe_{2,5b}. Aquest fet és indicatiu que la variació d'entropia i la capacitat refrigerant serà molt millor en l'aliatge Fe_{2,5b}.

A partir de les corbes anteriors, i segons l'apartat de metodologia, es pot calcular la variació d'entropia magnètica en funció de la temperatura prenent com a referència la corba de ZFC sotmesa a un camp magnètic exterior de 50 Oe.

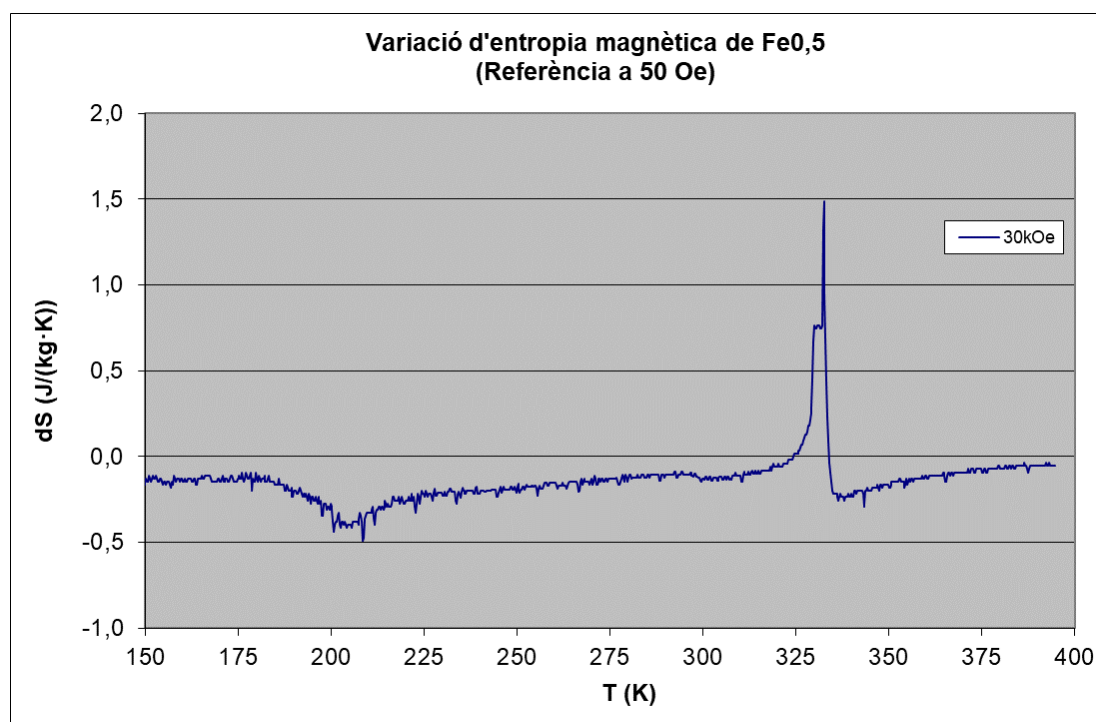


Fig. 7.29.- Corba de variació d'entropia magnètica en funció de la temperatura de l'aliatge Fe_{0,5}

A la Fig. 7.29 es poden distingir clarament les tres transicions de fase. Les dues últimes, la transició estructural de primer ordre i la magnètica de segon ordre estan disposades de forma totalment consecutiva. Per a aquest aliatge només es disposa d'una mesura per sobre del camp magnètic extern de referència, a 30 kOe.

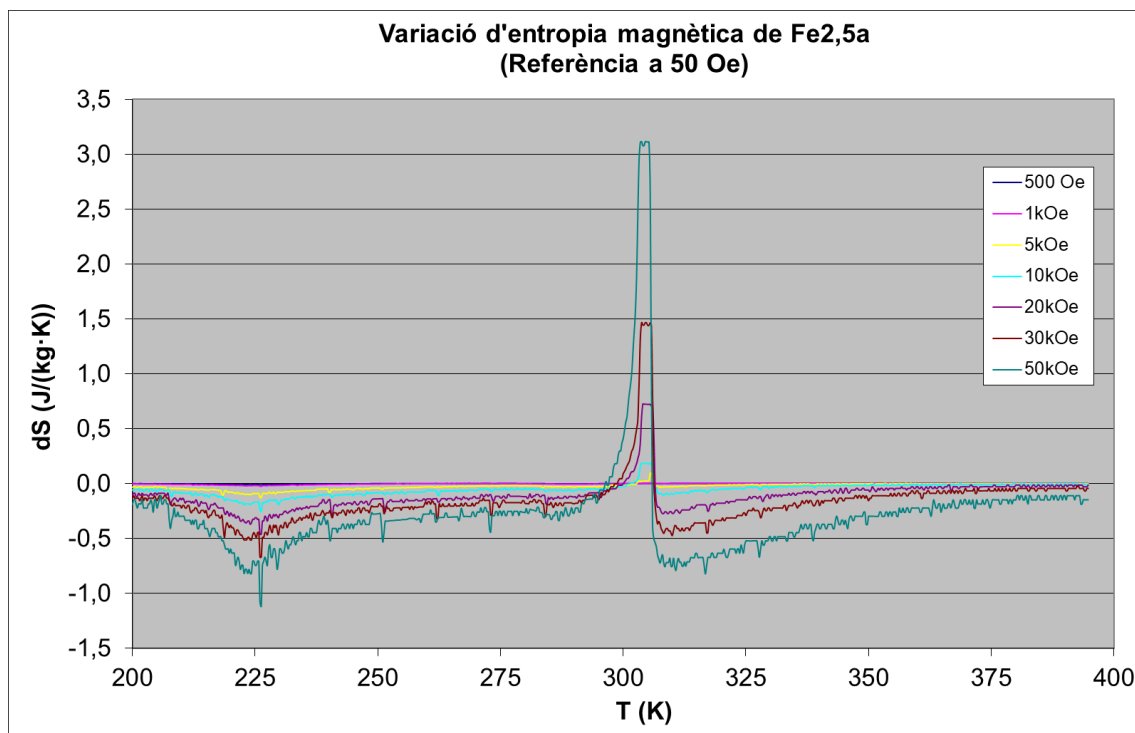


Fig. 7.30.- Corba de variació d'entropia magnètica en funció de la temperatura de l'aliatge Fe_{2,5}a per a diferents camps magnètics externs aplicats.

A la Fig. 7.30 es pot veure la variació d'entropia de l'aliatge Fe_{2,5}a sota camps magnètics externs de 500 Oe fins 50 kOe. La forma de les corbes són similars entre si, de manera que a més camp aplicat, major és l'entropia intercanviada per totes les transicions, especialment per la de primer ordre de tipus estructural.

En el següent gràfic (Fig. 7.32) es presenta la màxima variació d'entropia en funció del camp aplicat, per la transició de primer ordre estructural.

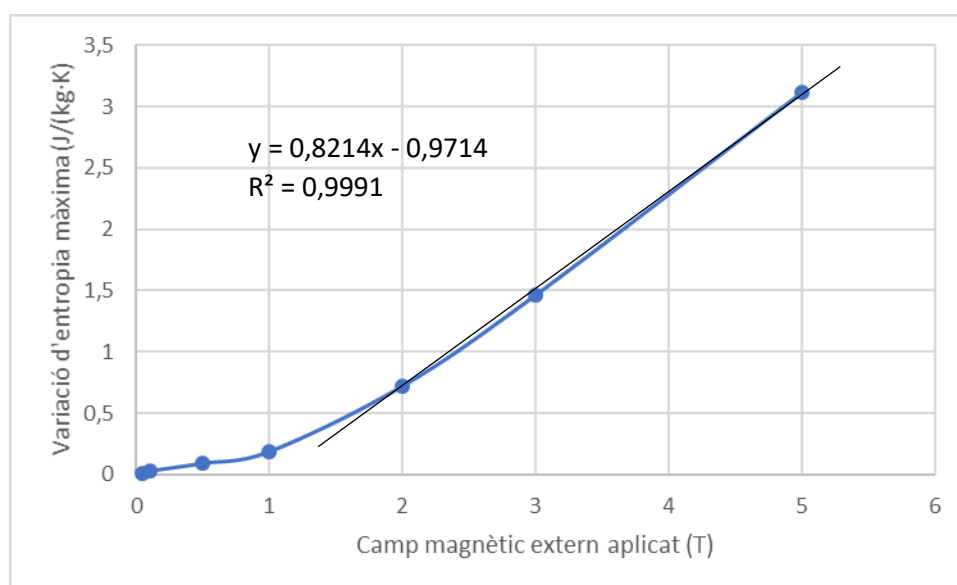


Fig. 7.31.- Nivell màxim de variació de l'entropia magnètica en la transició estructural en funció del camp magnètic aplicat per l'aliatge Fe_{2,5}a.

En la Fig. 7.31 es pot veure la relació entre la variació màxima d'entropia magnètica en la transició de fase estructural i el camp magnètic extern aplicat. La relació, a partir de 2 Tesla aplicats, és lineal. A la Fig. 7.31 es pot veure l'equació d'ajust lineal i el paràmetre d'ajust estadístic.

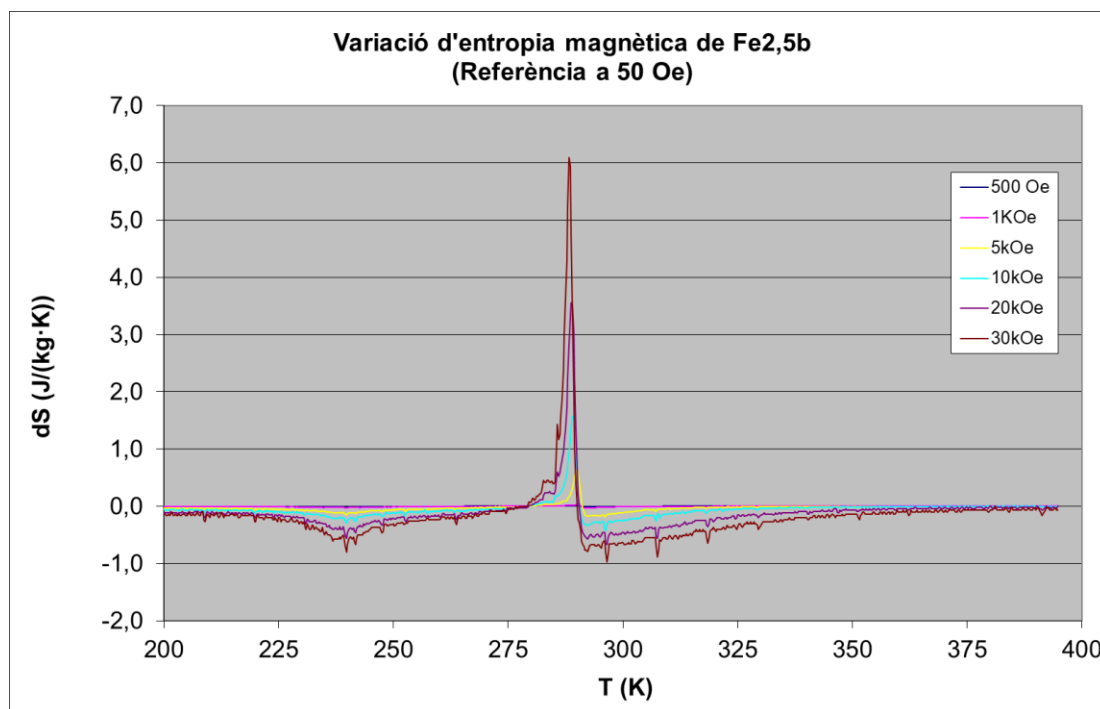


Fig. 7.32.- Corba de variació d'entropia magnètica en funció de la temperatura de l'aliatge Fe_{2,5b} per a diferents camps magnètics externs aplicats.

La forma general de les corbes és similar a les que presenten la resta d'aliatges dopats amb Fe. Es poden identificar fàcilment tres transicions clares. Dues d'aquestes transicions són de segon ordre, produïdes per un canvi de fase magnètic i que produeixen un EMC directe. D'aquests dos canvis de fase, el primer, que es troba a la menor temperatura correspon a la superació de la temperatura de Curie martensítica (T_{cm}) i el segon, que es troba a més alta temperatura, correspon a la superació de la temperatura de Curie austenítica (T_{ca}).

La tercera transició, situada entre les dues transicions de segon ordre anteriors, i directament precedent a la transició relacionada amb la T_{ca} , és una transició de primer ordre, estructural, de martensita a austenita i que produeix un EMC invers.

En la següent taula es presenten els valors màxims de variació d'entropia, a un camp magnètic de 30 kOe, per cadascun dels aliatsges.

Aliatge	$\frac{\Delta S_m - T_{cm}}{(J/kg \cdot K)}$	$\frac{\Delta S_m - T_{ca}}{(J/kg \cdot K)}$	$\frac{\Delta S_m - \text{Estructural}}{(J/kg \cdot K)}$
Fe0,5	-0,49	-0,29	1,49
Fe2,5a	-0,67	-0,48	1,44
Fe2,5b	-0,81	-0,97	6,1

Taula 7.18.- Valors màxims de la variació d'entropia magnètica en les diferents transicions de fase en els aliatges dopats amb Fe sota un camp de 30 kOe.

Tal com es constata a la Taula 7.18, els pics de la transició de primer ordre són més pronunciats i sobretot el de l'aliatge Fe2,5b que promet el EMC més elevat de tots els aliatges estudiats en aquest treball. La seva capacitat refrigerant es calcularà en el proper apartat.

7.8.4.- Càlcul de la capacitat refrigerant.

Tal com s'ha vist en l'anterior apartat, els aliatges dopats amb Fe presenten 3 transformacions de fase, una de primer ordre associada a la transformació estructural martensítica, que es trobarà al voltant de la temperatura d'equilibri termodinàmic (T_0), i dues de segon ordre, associades als canvis de fase magnètics que es trobaran al voltant de les temperatures de Curie de la fase martensita (T_{cm}) i austenita (T_{ca}).

Cadascuna d'aquestes 3 transformacions presentarà una quantitat de calor que l'aliatge potencialment podrà transferir, que és pròpiament la manifestació del EMC. Cal recordar que la transformació de primer ordre té un EMC de tipus invers (el material tendria a refredar-se en augmentar el camp magnètic extern en un procés adiabàtic), mentre que les dues transformacions de segon ordre tenen un EMC directe (el material tendria a escalfar-se en augmentar el camp magnètic extern en un procés adiabàtic). En aquest treball no s'inclourà el signe de la variació de calor, que dependrà de si el EMC és directe o invers.

De les diferents transformacions, l'estructural és la que promet a priori majors capacitats refrigerants, donat que presenta variacions d'entropia superiors a la resta de transformacions. La capacitat refrigerant (RC) es calcularà segons l'apartat de metodologia 5.6.4.-.

A la següent figura es presenten els valors de RC, obtinguts per a la transformació martensítica.

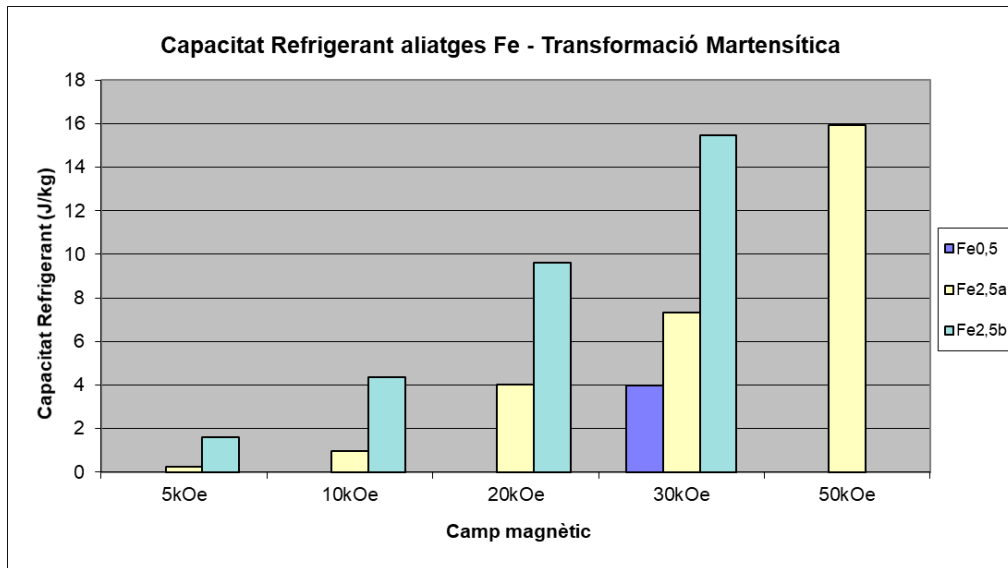


Fig. 7.33.- *Valors de capacitat refrigerant (RC) referits a la transició de primer ordre pels aliatges dopats amb Fe.*

A la vista dels valors de la Fig. 7.33 es veu com es confirma l'aliatge Fe_{2,5b} com el de major capacitat dels tres, triplicant el valor de RC respecte la resta d'aliatges.

Respecte al camp magnètic aplicat, aquest fa augmentar la capacitat refrigerant en tots els aliatges.

A continuació es presenta el RC del EMC directe associat a la transformació de primer ordre magnètica que es dona al voltant de la T_{cm} .

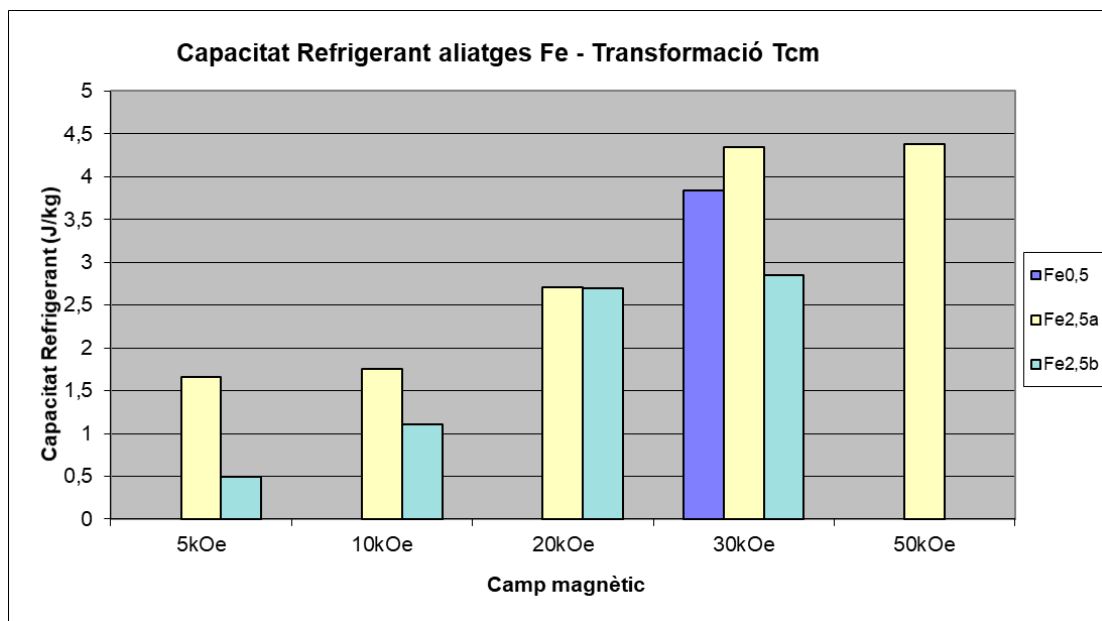


Fig. 7.34.- *Valors de capacitat refrigerant (RC) referits a la transició de segon ordre al voltant de la T_{cm} pels aliatges dopats amb Fe.*

A la Fig. 7.34 es pot veure com, en general, els valors de RC són inferiors als associats a la transformació martensítica, sobretot per l'aliatge Fe_{2,5b} que presenta valors de RC associats a la transformació estructural de l'ordre de 8 vegades superiors, tal com es pot veure a la Fig. 7.33.

També és interessant destacar que el comportament de la RC és bastant més semblant, sense que cap aliatge presenti un comportament fortament diferenciat respecte a la resta. Tot i això, l'aliatge que presenta uns valors més elevats és el Fe_{2,5a}, encara que amb un estret marge respecte els altres aliatges.

Finalment, es presenta la RC del EMC directe associat a la transformació de primer ordre magnètica que es dona al voltant de la T_{ca}.

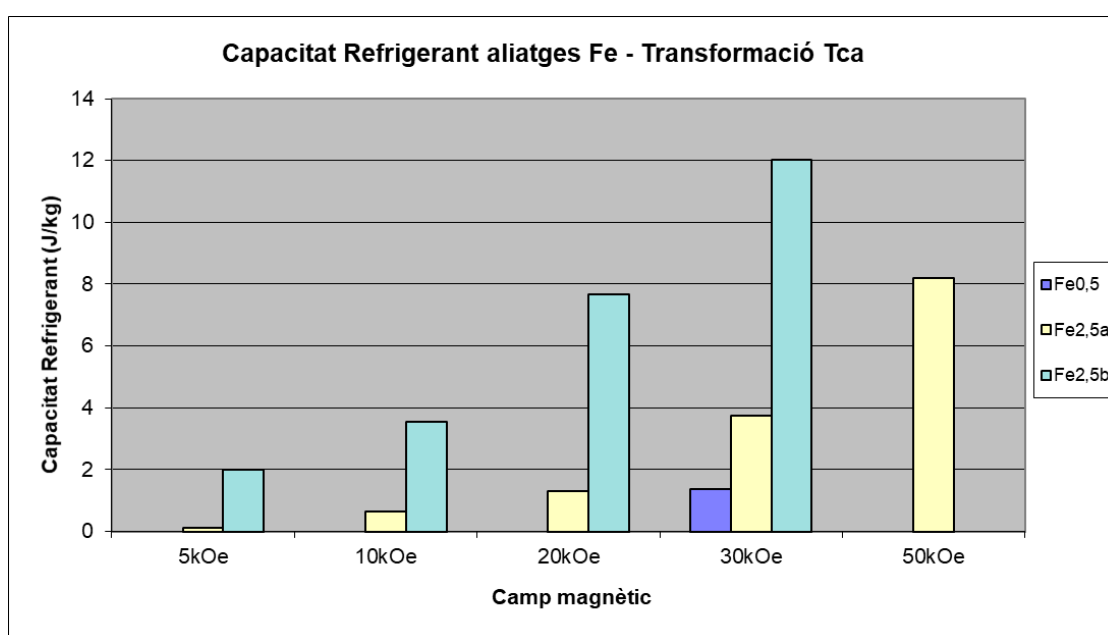


Fig. 7.35.- Valors de capacitat refrigerant (RC) referits a la transició de segon ordre al voltant de la T_{ca} pels aliatges dopats amb Fe.

Si comparem els valors de RC de les dues transformacions de primer ordre magnètiques, es pot veure com el seu valor és, en general, similar, excepte per l'aliatge Fe_{2,5b}, que a l'igual que en els valors de RC associats al canvi de fase estructural presenta uns valors de RC de les transformacions que es donen al voltant de la T_{ca} molt superiors. Aquest comportament de l'aliatge Fe_{2,5b} pot estar condicionat per la presència de l'efecte Hopkinson detectat a l'apartat 7.8.1.-, sobretot a camps aplicats baixos. Aquest efecte ja ha estat detectat en altres aliatges de tipus Heusler [Ryba, 2013].

Així doncs, per ordre de magnitud del potencial EMC a aprofitar, el major és l'associat a la transformació de fase estructural, seguit per l'associat a la transformació magnètica al voltant de la T_{ca} i finalment el menys interessant seria el EMC associat a la transformació magnètica al voltant de la T_{cm}.

Finalment cal recordar que els EMC més importants identificats es troben en contacte, tal com es pot veure en els gràfics de variació d'entropia magnètica, i que ambdós EMC tenen sentits contraris essent un invers i l'altre directe. Aquest fet pot dificultar el seu aprofitament.

8.- Anàlisi conjunta dels resultats.

8.1.- Anàlisi morfològica.

Tant els aliatges dopats amb Co com els dopats amb Fe presenten una morfologia semblant, creixements columnars a partir de la superfície de contacte amb la roda de l'equip de melt spinning, fins a la cara lliure. El creixement columnar es produeix de forma contínua, fet que denota un creixement ràpid, caracteritzat per l'elevada transferència de calor a la interfície sòlid/líquid des de la superfície en contacte amb la roda.

Totes les micrografies presenten un creixement columnar, fet que indica que són morfològicament similars.

Pel que fa al gruix de les cintes produïdes, segons els estudis previs i els paràmetres de producció emprats, s'esperaven cintes al voltant de 12 μm de gruix. A la pràctica els gruixos han estat superiors, entre 15 a 18 μm pel conjunt de tots els aliatges, excepte pel Fe_{2,5a}, que s'ha produït amb un gruix mitjà de 25 μm , increment afavorit per la diferenciació en les condicions de producció d'aquest aliatge.

Aquest augment del gruix probablement ha afavorit un lleuger desplaçament de les temperatures de transició estructurals de tots els aliatges. Aquest efecte és molt més clar entre els aliatges Fe_{2,5a} i Fe_{2,5b}, que pel que fa a la composició són idèntics, però que en produir-los el Fe_{2,5a} té un gruix aproximadament un 40% superior al Fe_{2,5b}.

8.2.- Anàlisi calorimètrica.

Tots els aliatges han pogut ser mesurats calorimètricament i les seves temperatures de transició estructural determinades.

Destaca en primer lloc que la tendència de les temperatures de transició estructural en funció del paràmetre e/a és contrària a la normal que presenten comunament aquest tipus d'aliatges. Si bé en els aliatges dopats amb Co aquestes tendeixen a créixer en augmentar el valor de e/a , en els aliatges dopats amb Fe es mostra la tendència contrària.

Analizant els aliatges Fe_{2,5a} i Fe_{2,5b}, d'igual composició però essent el gruix de producció de les cintes un 40% superior per l'aliatge Fe_{2,5a}, es pot veure com la tendència de les temperatures de transició tendeix a créixer en augmentar el gruix de producció. Aquesta tendència d'augment, per exemple, de la temperatura M_i de 2,3 K per cada 1 μm d'augment de gruix és similar a la comunicada per d'altres autors com [Bachaga, 2015] i pot donar-se pel procés de solidificació més lent (la interfície

sòlid/líquid es desplaça seguint la direcció associada al gruix), tendint a les temperatures dels massissos, que solidifiquen de forma més lenta.

En la Fig. 8.1 es pot veure l'evolució de la temperatura d'inici del procés de transformació martensítica (M_i), en funció del paràmetre e/a i posat en context amb d'altres aliatges de composició similar analitzats per altres autors, referenciats al propi gràfic.

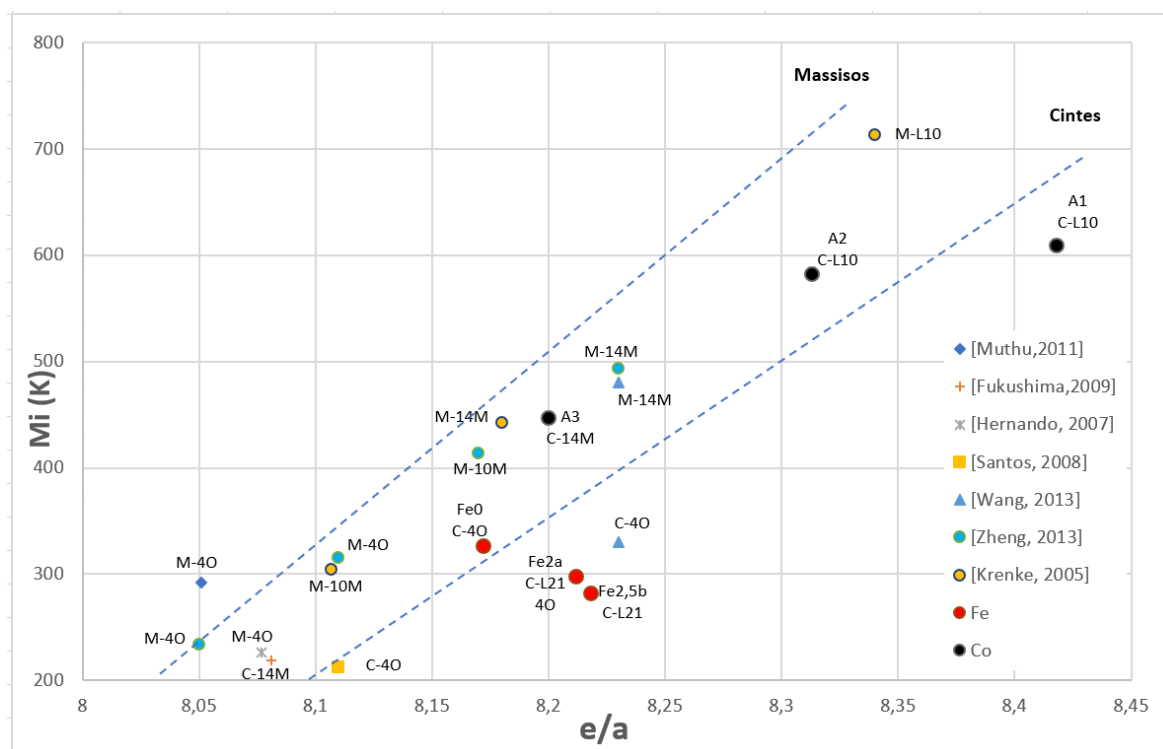


Fig. 8.1.- Relació entre la temperatura d'inici de la transformació martensítica (M_i), densitat d'electrons a la capa de valència (e/a) i l'estructura cristal·lina de diferents aliatges de composicions similars conformats com a massís o cinta pels aliatges objecte d'estudi.

Destaca primerament el fet que el conjunt d'aliatges dopats amb Fe és l'únic que les seves temperatures de transició disminueixen en augmentar e/a . Aquest fet està relacionat amb la substitució del Mn pel Fe. El Mn té una densitat mitjana d'electrons en la capa de valència inferior a la del Fe i, en conseqüència, el dopatge amb Fe origina un augment de la relació e/a , alhora que disminueix les temperatures de transició estructural. En canvi en l'aliatge dopat amb Co, s'augmenta el contingut de Sn en detriment de la presència del Mn. En aquest cas el Sn té una densitat d'electrons a la capa de valència inferior a la del Mn, i per tant, l'efecte resultant és el contrari que en els aliatges dopats amb Fe i en concordança amb el que es pot veure a la Fig. 8.1.

És interessant veure a la Fig. 8.1, com la producció en forma de cinta provoca unes temperatures de canvi d'estat inferiors, però, en molts casos, conservant l'estructura cristal·lina que tenia el massís. Aquest comportament de "retard" (a temperatures més baixes) de l'aparició de l'estructura martensítica ve descrit per d'altres autors [Wang, 2013], i s'explica tant per les condicions de

solidificació, com per la formació d'una microestructura columnar altament orientada, tal com es pot veure a les micrografies corresponents.

Pel que fa a la histèresi tèrmica, els aliatges segueixen tendències totalment diferents. Mentre que en els aliatges dopats amb Fe, la histèresi no varia significativament per les diferents composicions, els aliatges dopats amb Co presenten grans diferències. Entre els aliatges dopats amb Co, els que presenten una menor presència de Sn (aliatges A1 i A2) presenten una histèresi molt gran, de l'ordre de 150K. Aquesta histèresi tan gran fa que el seu interès com a material per aplicacions de refredament magnètic decaigui, donat que aquestes elevades histèresis comportaran intervals de temperatura on no hi haurà transferència energètica i pèrdues degudes a la no reversibilitat del EMC [Gutfleish, 2016]. Aquest fet es veu corroborat per les diferències entre el volum ideal de les cel·les martensítiques respecte a les que realment presenten tant en l'aliatge A1 com l'aliatge A2. Aquest fet indica un difícil acomodament dels àtoms durant la transformació estructural i per tant indica irreversibilitats que acaben introduint aquests alts valors d'histèresi. També, analitzant els valors de variació de l'energia dissipada de forma irreversible ($W_d/\Delta H_H$) (Taula 6.9), es pot corroborar la mateixa tendència, els aliatges A1 i A2 presenten valors de $W_d/\Delta H_H$ de l'ordre d'un 25%. L'aliatge A3 en les mateixes condicions presenta valors de l'ordre del 5%. Aquesta major acumulació d'irreversibilitats en els aliatges A1 i A2, degudes al difícil acomodament de l'estructura cristal·lina en els canvis de fase estructurals, és el que provoca l'aparició de l'elevada histèresi que presenten ambdós aliatges. Així mateix, es pot concloure que els aliatges A1 i A2 tenen un baix grau de termoelasticitat (sense arribar a ser transformacions burst), inferior a l'aliatge A3.

Els aliatges dopats amb Fe presenten una histèresi inferior als aliatges dopats amb Co, alhora que també presenten valors de variació de l'energia dissipada de forma irreversible ($W_d/\Delta H_H$) inferiors, i tenen, per tant, un grau de termoelasticitat major que els aliatges dopats amb Co.

D'altra banda, els aliatges dopats amb Fe presenten una temperatura d'equilibri molt propera a la temperatura ambient. Aquest fet és un dels objectius del present treball. Malgrat això, els aliatges dopats amb Co presenten una major variabilitat i en general tenen temperatures d'equilibri de valors superiors a la temperatura ambient. Aquest fet dificulta la seva aplicació en tots aquells àmbits on es requereix una operativitat propera a la temperatura ambient, com és el cas de la refrigeració magnètica a temperatura ambient. Tanmateix poden ser materials funcionals en aplicacions on es requereixi treballar a temperatures superiors a l'ambient, com ara la refrigeració de maquinària, motors, etc.

Termodinàmicament els diferents aliatges presenten tendències divergents pel que fa al comportament de l'intercanvi d'entalpies i d'entropies per les diferents composicions, fet que mostra que aquestes energies no només depenen de la composició sinó, també, d'altres paràmetres com poden ser les diferents condicions de producció. Tanmateix destaca el fet que la variació de la calor, tant de les transformacions martensítiques com austenítiques, són majors en els aliatges dopats amb Co que en

els aliatges dopats amb Fe. Els aliatges dopats amb Co presenten variacions de calor entre 10 J/g i 20 J/g. En canvi, els aliatges dopats amb Fe presenten valors entre 2 i 3 J/g. Si es compara els valors de flux calorífic a les temperatures pic de les transformacions, entre els aliatges dopats amb Fe i els dopats amb Co, aquests són similars (Fig. 6.8 i Fig. 7.7). No obstant, la diferència entre les temperatures d'inici i final de les transformacions estructurals són molt majors en els aliatges dopats amb Co que en els dopats amb Fe. Mentre que els aliatges dopats amb Co presenten diferències de temperatura entre els inicis i finals dels canvis de fase estructurals d'entre 20K a 50K, els aliatges dopats amb Fe presenten valors entre 7 K i 15K. Això fa que l'àrea i per tant l'energia dels canvis de fase estructurals siguin majors en els aliatges dopats amb Co que els aliatges dopats amb Fe, en tots els casos estudiats. Aquestes grans diferències en la variació de calor dels canvis de fase estructurals es troben també en la bibliografia, per exemple [Zheng, 2013], que presenta valors de variació de calor per canvi de fase estructural, en diferents composicions d'aliatges basats en Ni, Mn i Sn, d'entre 5 i 20 J/g.

8.3.- Anàlisi estructural.

El mètode emprat i desenvolupat per a determinar els paràmetres cristal·logràfics dona uns valors dels paràmetres de cel·la comparables amb els trobats a la bibliografia. A l'annex A3.- es mostra la comparativa entre els resultats obtinguts aplicant el mètode desenvolupat i els resultats obtinguts de la bibliografia, que normalment empren el mètode de Rietveld.

Les estructures cristal·lines tant dels aliatges dopats amb Fe, com dels aliatges dopats amb Co segueixen la seqüència determinada a l'apartat 5.4.4.-, a partir de les dades de diferents autors. Cal dir que les estructures no s'han adjudicat directament seguint la seqüència, sinó que s'ha pres diferents possibilitats, inclòs amb diferents indexacions i s'ha decidit per la indexació que presentava un menor error de càlcul relatiu en el procés de determinació dels paràmetres de cel·la. A l'annex A4.-, s'hi pot trobar l'anàlisi dels errors de càlcul dels paràmetres de cel·la dels diferents aliatges, segons la indexació òptima (aquella que presenta un menor error).

Les estructures cristal·lines austenítiques dels aliatges dopats amb Fe presenten nivells d'ordenació superiors, mostrant estructures de tipus L2₁, mentre que els aliatges dopats amb Co presenten una ordenació inferior, apareixent estructures A2 i B2. Pel que fa a les estructures martensítiques, hi ha més varietat, donat que els paràmetres e/a tenen comportaments diferents en les diferents famílies d'aliatges estudiats. Els aliatges dopats amb Fe tenen uns valors de e/a més propers (entre 8,17 i 8,22), fet que provoca que tots ells comparteixin la mateixa estructura martensítica i alhora, en ser aquests valors inferiors als dels aliatges dopats amb Co, fa que aquesta estructura sigui la 4O. Pel que fa als aliatges dopats amb Co, els seus valors presenten majors diferències (varien entre 8,23 i 8,56), pel que trobarem més varietats estructurals. L'aliatge A3 presenta una estructura martensítica tipus 14M, mentre que els aliatges A1 i A2 presenten una estructura de tipus L1₀. Aquestes estructures

identificades coincideixen amb les que es poden trobar a la bibliografia, que són analitzades i presentades a l'apartat 5.4.4.-.

Un altre aspecte interessant és el dels volums ideals que haurien d'adoptar les cel·les martensítiques en funció de les cel·les austenítiques que presenten. Aquí els aliatges A1 i A2 presenten cel·les ideals un 3% - 4% superiors a les realment calculades. Aquest comportament és similar al de l'aliatge Fe_{0,5}. Aquest fet indica un acomodament que pot resultar complicat i explica que, tal com s'ha vist en l'apartat 5.5.- dedicat a caracterització termodinàmica, l'energia dissipada de forma irreversible i la relacionada amb friccions internes, dislocacions i lliscaments és més gran en els aliatges A1 (Sn₅) i A2 (Sn_{7,5}), que en l'aliatge A3 (Sn₁₀), on l'estructura martensítica no és tetragonal sinó monoclínic de tipus 14M. L'estructura monoclínic té la possibilitat de ser acomodada formant macles i permetent una menor energia dissipada de forma irreversible. Cal remarcar que l'aliatge Fe_{0,5} no pateix els mateixos nivells d'energia dissipada de forma irreversible, que els aliatges A1 i A2, que són molt majors. Destaquen els valors dels aliatges dopats amb Fe_{2,5} (Fe_{2,5a} i Fe_{2,5b}) que presenten valors menors, de l'ordre d'entre el 3,8% i 4,2%, fet que indica que l'acomodació i la transformació estructural en aquests aliatges probablement comportarà menors desplaçaments atòmics. Pel que fa a l'aliatge A3, al tenir una estructura martensítica de tipus 14M, aquesta té més facilitat d'acomodar-se, ni que sigui per modulació, acostant-se als baixos nivells d'irreversibilitats mostrats pels aliatges dopats amb Fe.

8.4.- Anàlisi magnetocalòrica.

Pel que fa a l'anàlisi magnetocalòrica, els aliatges dopats amb Co, específicament els A1 i A2 no s'han analitzat donat que presenten temperatures de transició molt elevades. L'aliatge A3 sí que ha estat analitzat i en general es constata una important disminució de les temperatures de canvi de fase estructural, de l'ordre de 40 K a 70 K, sota l'aplicació d'un camp de 30 kOe. No s'han observat canvis de fase magnètics del material.

D'altra banda, La variació màxima d'entropia magnètica que experimenta l'aliatge A3 és de 0,019 J/(kg·K), molt inferior als valors típics presents a la literatura [*Krenke, 2005a*], [*Zheng, 2013*], [*Babita, 2010*] o [*Pecharsky, 1997*], que solen ser diversos ordres de magnitud superiors. En conseqüència la capacitat refrigerant de l'aliatge presenta un valor baix, al voltant dels 0,32 J/kg.

Pel que fa als aliatges dopats amb Fe, l'anàlisi de Mössbauer ha posat de manifest que pels aliatges Fe_{2,5a} i Fe_{2,5b}, a temperatura ambient, presenten una estructura cristal·lina L₂₁, fet que corrobora els resultats estructurals comentats anteriorment, i que presenta un comportament austenític paramagnètic. Aquest fet entra en contradicció amb diagrames de fases per aliatges similars a l'estudiat, comentats a l'apartat 7.7.-, però s'acaba explicant pel fet que les temperatures de Curie austenítiques (T_{ca}) dels aliatges dopats són 290K i 294K (pels aliatges Fe_{2,5a} i Fe_{2,5b} respectivament)

i, per tant, a temperatura ambient se supera lleugerament la Tca i la fase és la d'austenita paramagnètica, corroborant els resultats aportats per l'anàlisi de Mössbauer.

També es fa obvi que les corbes de ZFC i FC sofreixen una separació a baixes temperatures (per sota d'entre 200K i 240K). Aquest fet s'interpreta com que en aquest espai de temperatures hi ha coexistència de comportament ferromagnètic i antiferromagnètic [Jing, 2009].

Destaca l'aliatge Fe_{2,5b} que a diferència dels anteriors presenta un pic molt prominent al voltant de la temperatura de 275K i només en la corba de FC. El pic es pot atribuir a l'efecte Hopkinson [Santos, 2008]. Aquest pic es manté, malgrat l'aplicació a la mostra d'un camp magnètic extern.

Pel que fa a les temperatures de canvi de fase magnètica, l'addició de Fe a l'aliatge tendeix a augmentar la Tcm i disminuir la Tca, tal com es pot veure a la Taula 7.15.

Pel que fa a les transicions estructurals, aquestes es veuen afectades per la presència d'un camp magnètic extern disminuint-les. Per un camp de 30 kOe, les temperatures termodinàmiques d'equilibri (T₀) disminueixen entre 3K i 8K.

Energèticament, en tots tres aliatges dopats amb Fe, es pot calcular la corba de variació de l'entropia magnètica amb la temperatura. En aquestes corbes es poden identificar fàcilment tres transicions clares, dues de segon ordre, produïdes per un canvi de fase magnètic i que produeixen un EMC directe. Dels dos canvis de fase magnètica, el de menor temperatura correspon a la superació de la temperatura de Curie martensítica (Tcm) i el segon, que es troba a més alta temperatura, el corresponent a la superació de la temperatura de Curie austenítica (Tca).

D'altra banda, entre les dues transicions de segon ordre i directament precedent a la transició relacionada amb Tca, trobem una transició de primer ordre, estructural, de martensita a austenita i que produeix un EMC invers.

D'aquestes 3 transicions, la que presenta un major canvi entròpic, tal com es pot veure a la Taula 7.18, és l'estructural de primer ordre.

Si analitzem les capacitats refrigerants, pels camps més elevats estudiats en aquest treball, s'obté la Taula 8.1.

Aliatge	<u>RC a 20kOe</u> <u>(J/kg)</u>	<u>RC a 30kOe</u> <u>(J/kg)</u>	<u>RC a 50kOe</u> <u>(J/kg)</u>
Fe_{0,5}		3,97	
Fe_{2,5a}	4,00	7,32	15,93
Fe_{2,5b}	9,61	15,46	

Taula 8.1.- Valors de capacitat refrigerant (RC) referits a la transició de primer ordre pels aliatges dopats amb Fe sota camps externs de 20, 30 i 50 kOe.

L'única dada que tots tres aliatges comparteixen és a un camp magnètic aplicat de 30 kOe. En aquestes condicions és obvi que l'aliatge amb un millor potencial per aplicacions de refrigeració magnètica és el Fe_{2,5b}, que duplica al Fe_{2,5a} i quadruplica al Fe_{0,5}. Es pot comprovar com les dues produccions amb un dopatge superior de Fe tenen una RC superior, producte de la seva composició. Entre els dos aliatges amb Fe_{2,5}, el Fe_{2,5b} presenta una RC superior, possiblement per l'influència de l'efecte Hopkinson. Encara que aquest es dona a baixos camps magnètics externs aplicats, pot augmentar la RC [Ryba, 2013].

Si es comparen els resultats d'aquest treball amb els obtinguts per d'altres autors, com ara [Zhang, 2018], aquest presenta per aliatges de composicions basats en els precursors Ni i Mn (de moltes famílies diferents), valors de RC sota un camp magnètic extern de 5 T (50 kOe) de l'ordre d'entre 40 i 70 J/kg. L'únic aliatge d'aquest treball mesurat a 5 T resulta en un valor de RC de 15,93 J/kg, per sota dels valors que s'aconsegueixen en l'estat de l'art actual.

Si es considera que la proporcionalitat entre RC dels aliatges Fe_{2,5a} i Fe_{2,5b} a 30 kOe es manté a 50 kOe i essent a 30 kOe el valor de RC de l'aliatge Fe_{2,5b} aproximadament el doble que el de Fe_{2,5a}, resultaria un RC estimat per l'aliatge Fe_{2,5b}, sota camp magnètic extern de 50 kOe, d'uns 23 J/kg, que s'aproxima més als valors reportats per [Zhang, 2018], tot i que es queda a la part baixa d'aquests (vegeu Fig. 3.12).

Finalment, es presenta a la següent taula la ràtio entre les RC i el camp extern aplicat, per cadascun dels aliatges estudiats per la transformació estructural.

Aliatge	$\frac{RC}{H}$ a 0,5 T (J/(kg·T))	$\frac{RC}{H}$ a 1 T (J/(kg·T))	$\frac{RC}{H}$ a 2 T (J/(kg·T))	$\frac{RC}{H}$ a 3 T (J/(kg·T))	$\frac{RC}{H}$ a 5 T (J/(kg·T))
Fe_{0,5}				1,32	
Fe_{2,5a}	0,46	0,98	2	2,44	3,19
Fe_{2,5b}	3,22	4,37	4,81	5,15	

Taula 8.2.- Valors del rati capacitat refrigerant respecte el camp extern aplicat (RC/H) referits a la transició de primer ordre pels aliatges dopats amb Fe.

A la Taula 8.2 es constata que la raó RC/H és sempre creixent, tant en l'aliatge Fe_{2,5a} com Fe_{2,5b}, de manera que el valor de RC probablement serà superior si s'apliquen camps magnètics externs superiors a 5 T.

9.- Conclusions.

L'objectiu principal d'aquest treball ha estat la producció i caracterització d'aliatges Heusler no estequiòmètrics (dopats amb Co o Fe) basats en una composició amb níquel, manganès i estany. La caracterització magnètica permet avaluar la seva capacitat de refrigeració, que conjuntament amb l'interval de temperatures de les transformacions, és un indicatiu de la seva aplicabilitat, per exemple, en sistemes de refrigeració magnètica. En aquest apartat, primer es remarcaran els aspectes comuns i després les principals conclusions associades a cadascuna de les tipologies d'aliatges estudiats.

Tant els aliatges dopats amb Co com els dopats amb Fe presenten una morfologia semblant, amb creixements columnars orientats en la direcció perpendicular al pla de les cintes. El creixement columnar es produeix de forma contínua, fet que denota un creixement ràpid, caracteritzat per l'elevada transferència de calor a la interfície sòlid/líquid des de la superfície en contacte amb la roda.

Cristal·logràficament, les dades d'aquest treball permeten constatar que la seqüència de fases en funció del paràmetre e/a concorda amb la de la bibliografia (vegeu apartat 5.4.4.-). Les estructures cristal·lines austenítiques dels aliatges dopats amb Fe presenten nivells d'ordenació superiors, mostrant estructures de tipus $L2_1$, mentre que els aliatges dopats amb Co presenten una ordenació inferior, apareixent també estructures cúbiques del tipus $A2$ i $B2$.

Pel que fa a la tendència de les temperatures de transició estructural en funció del paràmetre e/a , aquesta és divergent en ambdós aliatges. Si bé en els aliatges dopats amb Co aquestes tendeixen a augmentar en incrementar el valor de e/a , en els aliatges dopats amb Fe es mostra la tendència oposada, obtenint per aquests darrers aliatges temperatures de transformació properes a la temperatura ambient.

A més del canvi composicional, el gruix de les cintes produïdes també es mostra com un factor relacionat amb la modificació de les temperatures de transició estructural. La tendència observada és a augmentar les temperatures de transició estructural en augmentar el gruix de producció.

L'algoritme de càlcul dels paràmetres de cel·la desenvolupat i implementat en aquest treball, per ús i temps de càlcul emprat, es mostra com una alternativa viable i comparable a programaris desenvolupats per tercers que implementen majoritàriament el mètode de Rietveld, obtenint-se resultats similars en les verificacions realitzades, només pel que fa al càlcul del paràmetre de cel·la.

Aliatges dopats amb Co

En general, es constata que els aliatges dopats amb Co presenten paràmetres termodinàmics elevats (entalpia, entropia). En canvi, la seva elevada histèresi i les temperatures de transformació estructural (en els aliatges A1 i A2) dificulten la seva idoneïtat per a aplicacions de refrigeració magnètica.

Els aliatges A1 i A2 presenten histèresis molt elevades (de l'ordre de 150K), donades les importants irreversibilitats que presenta el canvi de fase estructural en aquests aliatges. Aquest fet dificulta la seva aplicabilitat en aplicacions de refrigeració magnètica. Aquests aliatges mostren un comportament amb un baix grau de termoelasticitat, comparats amb l'aliatge A3.

Pel que fa a l'aliatge A3, aquest presenta un valor inferior d'histèresi, de l'ordre de 25 K, que tanmateix és superior al que presenten els aliatges dopats amb Fe. En tot cas, la viabilitat d'emprar l'aliatge A3 en aplicacions de refrigeració magnètica seria mínima, donat l'escàs valor de RC que ofereix.

Aliatges dopats amb Fe

Dels aliatges dopats amb Fe estudiats, el més prometedor seria el Fe_{2,5b}, que presenta els majors valors de RC, amb una baixa histèresi que comparteix amb la resta d'aliatges dopats amb Fe i estudiats en aquest treball.

Pel que fa a les temperatures de transició estructural, aquestes tendeixen a disminuir amb l'augment de la presència de Fe a la mostra (i per tant en augmentar el paràmetre e/a). En aquestes mateixes temperatures de transició estructural, sota camp magnètic extern, s'observa una petita disminució de les temperatures. Per un camp de 30 kOe, les temperatures termodinàmiques d'equilibri (T_0) disminueixen entre 3K i 8K en tots els aliatges dopats amb Fe.

Termodinàmicament, tots els aliatges ofereixen un comportament similar, amb una energia dissipada de forma irreversible superior a l'energia emmagatzemada en forma elàstica.

Pel que fa a les temperatures de canvi de fase magnètica, l'addició de Fe (i per tant en augmentar el paràmetre e/a) a l'aliatge tendeix a augmentar la T_{cm} i disminuir la T_{ca} .

Tots tres aliatges Fe_{0,5}, Fe_{2,5a} i Fe_{2,5b} mostren tres canvis de fase en el rang de temperatures estudiades. D'aquests tres canvis, dos són de naturalesa magnètica, de segon ordre, amb EMC directe, relacionats amb les temperatures T_{cm} i T_{ca} . El tercer és un canvi de fase estructural, de primer ordre i amb EMC invers.

Dels tres canvis de fase, els valors més importants de variació d'entropia magnètica (i també de RC) es troben en el canvi de fase estructural martensític / austenític. Aquests valors d'entropia magnètica i de RC augmenten en augmentar el camp magnètic aplicat. Dels diferents aliatges, el Fe_{2,5b} és el que

presenta millors característiques, tant de variació màxima d'entropia magnètica com de RC, de forma destacada.

Dels canvis de fase magnètics, els que presenten uns majors valors de RC són els que es donen a la Tca. El seu comportament del RC és similar al del canvi de fase estructural on els valors de l'aliatge Fe_{2,5b} són els més destacats.

Els valors de RC menors es troben al canvi de fase magnètic que es dona a la Tcm, que a diferència dels altres canvis de fase, els valors de RC de tots els aliatges dopats amb Fe presenten valors similars.

En general, els aliatges dopats amb Fe estudiats en aquest treball es podrien emprar en aplicacions de refrigeració magnètica a temperatura ambient.

Perspectives de futur.

Analizant els resultats d'aquest treball es proposen les següents accions per ampliar-lo en el futur:

- Modificar el percentatge de dopatge del quart element per tal de verificar si les tendències analitzades en aquest treball poden modificar-se en funció de la composició.
- Estudiar l'efecte de la substitució de l'element dopant en funció de l'element substituït en els aliatges del sistema Ni-Mn-Sn.
- En el cas concret dels aliatges dopats amb cobalt, ajustar la composició per tal d'aconseguir temperatures de transició estructural més properes a l'ambient.
- Realitzar tractaments tèrmics posteriors a la producció dels aliatges, per determinar la viabilitat de millora de la seva resposta funcional (interval de temperatures, capacitat de refrigeració).
- Estudi exhaustiu de la influència de les condicions de producció per melt spinning (velocitat roda, sobrepressió injecció, factors geomètrics, atmosfera i pressió de treball) en la microestructura i en la resposta magnetocalòrica dels aliatges.

10.- Bibliografia.

- [Aguilar, 2013] C.O. Aguilar. 2013. Tesi doctoral: Estudio del efecto de Fe en cintes de aleaciones ferromagnéticas Ni-Mn-Sn.
- [Ahlers, 1986] Ahlers M. 1986. Martensite and equilibrium in Cu-Zn and Cu-Zn-Al alloys. Progress in Materials Science 30, 135-186
- [Aprea, 2015] C.Aprea, G.Cardillo, A.Greco, A.Maiorino. C. Masselli. 2015. A comparisón between first and second order phase magnetic transition materials for an AMR refrigerator at room temperature. Conference: ASME-ATI-UIT 2015 Conference.
- [Astronautics, 2017] Magnetic refrigeration system with separated inlet and outlet flow. Astronautics: Patent: US9677792 (2017)
- [Astronautics, 2018] Magnetic refrigeration system with improved flow efficiency. Astronautics. Patent: US9995511 (2018)
- [Bachaga, 2015] Tarek Bachaga, Rakia Daly, Mohamed Khitouni, Lluisa Escoda, Joan Saurina, Joan Josep Suñol. 2015. Thermal and Structural Analysis of Mn₄₉.3Ni₄₃.7Sn_{7.0} Heusler Alloy Ribbons. Entropy 2015, 17, 646-657
- [Bachaga, 2016] T. Bachaga, H. Rekik, M. Krifa, JJ. Suñol, M. Khitouni. 2016. Investigation of the enthalpy/entropy variation and structure of Ni–Mn–Sn (Co, In) melt-spun alloys. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 126, núm. 3, p. 1463-1468
- [BASF, 2014] Magnetocaloric Materials. BASF. Patent: US20110167837A1 (2014)
- [BASF, 2016] Magnetocaloric materials. BASF. Patent: US9238592B2 (2016).
- [Boucekara, 2012] H Boucekara, M. Nahas. 2012. Magnetic Refrigeration Technology at Room Temperature. Trends in Electromagnetism – From Fundamentals to Applications. DOI: 10.5772/33789
- [Bradley, 1933] J.Bradley. 1933. The Crystal Structure of the Heusler Alloys. JSTOR. Proceedings of the Royal Society of London. Series A.
- [Buschow, 2003] KHJ. Buschow, FR. Boer. 2003. Physics of magnetism and magnetic materials. New York : Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- [Callister, 2001] W.D.Callister. 2001. Fundamentals of materials science and engineering. John Wiley & Sons 5th edition

- [Cong, 2012] D.Y. Cong , S. Roth, L. Schultz 2012. Magnetic properties and structural transformations in Ni–Co–Mn–Sn multifunctional alloys. *Acta Materialia* 60 (2012) 5335–5351
- [Cordero, 2008] B.Cordero, V.Gómez, A.Platero-Prats, M.Revés, J.Echeverría, E.Cremades, F.Barragán, S.Alvarez. 2008. Covalent radii revisited. *Dalton Transactions*. Issue 21 2832-2838
- [Dadda, 2018] K. Dadda, S. Alleg, S. Souilah, J.J. Suñol, E. Dhahri, L. Bessais, E.K. Hlil. 2018. Critical behavior, magnetic and magnetocaloric properties of melt-spun Ni₅₀Mn₃₅Sn₁₅ ribbons. *Journal of Alloys and Compounds* 735, 1662-1672.
- [de Oliveira i von Ranke, 2009] De oliveira N.A. y von Ranke P.J., 2009. Theoretical aspects of the magnetocaloric effect. *Physics reports*. doi:10.1016/j.physrep.2009.12.006.
- [Fukushima, 2009] K. Fukushima, K. Sano, T. Kanomata, H. Nishihara, Y. Furutani, T. Shishido, W. Ito, R.Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Oikawa, K. Ishida. 2009. Phase diagram of Fe-substituted Ni–Mn–Sn shape memory alloys. *Scripta Materialia* 61 813–816
- [Ghosh, 2013] Ghosh A., Mandal K. 2013. Large magnetoresistance associated with large inverse magnetocaloric effect in Ni-Co-Mn-Sn alloys. *The european physical journal B* 86: 378
DOI: 10.1140/epjb/e2013-40489-0
- [Ghosh, 2014] A. Ghosh, K. Mandal. 2014. A Comparative Study of Magnetocaloric Properties Between Ni-rich and Mn-rich Ni–Mn–Sn Alloys. *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*, VOL. 50, NO. 11
- [González-Legarreta, 2015] L. González-Legarreta, M. Ipatov, D. González-Alonso, A. P. Kamantsev, V. V. Koledov, V. G. Shavrov, B. Hernando. 2015. Annealing influence on the exchange-bias and magnetostructural properties in the Ni_{50.0}Mn_{36.5}Sn_{13.5} ribbon-shape alloy. *Solid State Phenomena Vols 233-234* pp 179-182
- [Graf, 2011] T. Graf, C. Felser, S.P. Parkin. 2011. Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry* 39 (2011) 1e50 doi:10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001
- [Gschneidner y Pecharsky, 2000] Gschneidner K.A., Pecharsky V.K., 2000. Magnetocaloric materials. *Annual reviews material science*. 30, 387-429
- [Gschneidner, 2005] Gschneidner K.A., Pecharsky V.K., Tsokol A. 2005. Recent developments in magnetocaloric materials. *Rep. Prog. Phys.* 68 1479–1539 / doi:10.1088/0034-4885/68/6/R04
- [Gutfleish, 2016] O. Gutfleish, T. Gottschall, M. Fries, D. Benke, I. Radulov, K. P. Skokov, H. Wende, M. Gruner, M. Acet, P. Entel, M. Farle. 2016. Mastering hysteresis in magnetocaloric materials. *Phil. Trans. R. Soc. A* 374: 20150308

- [Hane, 1998] K.F. Hane, Microstructures in thermoelastic martensites. PhD Thesis, University of Minnesota (1998).
- [Harikrishnan, 2009] K. Harikrishnana¹, P. S. Misra¹, K. Chandra¹, Vinod S. Agarwala. 2009. Characteristic of Burst Transformations in Pseudoelasticity and Shape Memory Effect- a Review. ESOMAT 2009, 02019
DOI:10.1051/esomat/200902019
- [Hernando, 2008] B. Hernando, J. L. Sánchez Llamazares, and J. D. Santos 2008. Thermal and magnetic field-induced martensite-austenite transition in Ni₅₀.₃Mn_{35.3}Sn_{14.4} ribbons. APPLIED PHYSICS LETTERS 92, 042504
- [Hernando, 2009] B. Hernando, JL. Sánchez Llamazares, JD. Santos, ML. Sànchez, LI. Escoda, JJ. Suñol, R. Vaiga, C. García, J.Gonzalez. 2009. Grain oriented NiMnIn Heusler alloys ribbons produced by melt spinning: Martensitic transformation and magnetic properties. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. p. 763-768. Vol. 21.
- [Heusler Database] Center for Materials for information Technology. University of Alabama. URL: <http://heusleralloys.mint.ua.edu/alloys/> Data de consulta: 21/11/2013
- [Jing, 2009] Jing C., Li Z. Et al 2009 The european physical journal B 67, 193–196
DOI: 10.1140/epjb/e2009-00023-9
- [Kaufmann, 2011] S Kaufmann, R Niemann, T Thersleff, U K Röblier, O Heczko, J Buschbeck, B Holzapfel, L Schultz i S Fähler. 2011. Modulated martensite: why it forms and why it deforms easily. New Journal of Physics 13. doi:10.1088/1367-2630/13/5/053029
- [Khan, 2016] S. Khan, A. Alam, D. Johnsón. 2013. Low-energy planar magnetic defects in BaFe₂As₂: Nanotwins, twins, antiphase, and domain boundaries. Physical Review B. 88. 184515-. 10.1103/PhysRevB.88.184515.
- [Khovailo, 2002] VV. Khovailo, K. Oikawa, T. Abe, T. Takagi. 2002. Entropy change at the martensitic transformation in ferromagnetic shape memory alloys Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga. Journal of Applied Physics. p. 10. Vol. 93.
- [Kim, 2005] E. Kim, H. Forstner, M. Foad, N. Tam, S. Ramamurthy, PB Griffin, JD. Plummer. 2005. Ni₂Si AND NiSi FORMATION BY LOW TEMPERATURE SOAK AND SPIKE RTPs. 13th IEE International Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors - RTP 2005
- [Krenke, 2005a] T.Krenke, M.Acet, E.F. Wassermann, X.Moya, LI.Mañosa, A.Planes. 2005. Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-Sn alloys. PHYSICAL REVIEW B 72, 014412

- [Krenke, 2005b] T.Krenke, E.Duman, M.Acet, E.F. Wassermann, X.Moya, Ll.Mañosa, A.Planes. 2005. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys. *Nature Materials* 4 , 450–454
- [Krenke, 2006a] T.Krenke, M.Acet, E.F. Wassermann, X.Moya, Ll.Mañosa, A.Planes. 2005. Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-In alloys. *PHYSICAL REVIEW B* 73, 174413
- [Krenke, 2006b] T. Krenke, X. Moya, S. Aksoy, M. Acet, P. Entel, Ll. Mañosa, A. Planes, Y. Elerman, A. Yucel, E.F. Wassermann. 2006. Electrònic aspects of the martensitic transition in Ni–Mn based Heusler alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310 2788–2789
- [Krenke, 2007] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes. 2007. Effect of Co and Fe on the inverse magnetocaloric properties of Ni-Mn-Sn. *Journal of Applied Physics* 102, 033903 ; doi: 10.1063/1.2761853
- [Kroger, 2008] A. Kröger, S. Dzaszyk, J. Frenzel, Ch. Somsen, A. Dlouhy, G. Eggeler. 2008. Direct transmission electron microscopy observations of martensitic transformations in Ni-rich NiTi single crystals during in situ cooling and straining. *Materials Science and Engineering A* 481–482 / 452–456
- [Kulkarni, 2015] Kulkarni Y., 2015. A Review on Magnetic Refrigeration at Room Temperature. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*. Vol. 4, Issue 12.
- [Ma, 2015] S.C. Ma, C.W. Shih, J. Liu, J.H. Yuan, S.Y. Lee, Y.I. Lee, H.W. Chang, W.C. Chang. 2015. Wheel speed-dependent martensitic transformation and magnetocaloric effect in Ni–Co–Mn–Sn ferromagnetic shape memory alloy ribbons. *Acta Materialia* 90 (2015) 292–302
- [Muthu, 2010] S Esakki Muthu, N V Rama Rao, M Manivel Raja, D M Raj Kumar ,D Mohan Radheep, S Arumugam. 2010. Influence of Ni/Mn concentration on the structural, magnetic and magnetocaloric properties in Ni₅₀–xMn₃₇+xSn₁₃ Heusler alloys . *J. Phys. D: Appl. Phys.*43
- [Muthu, 2013] SE. Muthu, S. Singh, R. Thiyagarajan, GK. Selvan ,N V Rama Rao, MM. Raja, S: Arumugam. 2013. Influence of Si substitution on the structure, magnetism, exchange bias and negative magnetoresistance in Ni₄₈ Mn₃₉ Sn₁₃ Heusler alloys. *J. Phys. D: Appl. Phys.*46 205001 (7pp)
- [Nam, 1990] Nam T.H., Saburi T., Nakata Y. and Shimizu K. 1990. Shape memory characteristics and lattice deformation in Ni-Ti-Cu alloys. *Materials Transactions* 31, 1050-1056

- [Papon, 2006] P. Papon, J. Leblond, P.H.E. Meijer. 2006. The Physics of phase transitions : concepts and Applications. Springer 2nd ed.
- [Pareti, 2003] L. Pareti, M. Solzi, F. Albertini, A. Paoluzi 2003. Giant entropy change at the co-occurrence of structural and magnetic transitions in the Ni Mn Ga Heusler alloy. European Physical Review B. Volume 32. Issue 3, pp 303-307
- [Passamani, 2009] E. C. Passamani, F. Xavier, E. Favre-Nicolin, C. Larica, A. Y. Takeuchi, I. L. Castro, J. R. Proveti. 2009. Magnetic properties of NiMn-based Heusler alloys influenced by Fe atoms replacing Mn. Journal of Applied Physics volume 105, issue 3, P033919
- [Pecharsky i Gschneidner, 1997] Pecharsky V.K., Gschneidner K.A. Jr., 1997. Giant Magnetocaloric Effect in Gd₅Si₂Ge₂, Physical Review Letters, 4494-4497.
- [Pecharsky i Gschneidner, 1999] Pecharsky V.K., Gschneidner K.A. Jr., 1999. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. Journal of magnetism and magnetic materials. 200, 44-56.
- [Pecharsky, 2001]. Pecharsky V, Gschneidner K, Pecharsky A, Tishin A. 2001 Thermodynamics of the magnetocaloric effect. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics);64(14):144406/1–13.
- [Petrovsky, 2006] E.D. Petrovsky, A.Kapicka. 2006. On determination of the Curie point from thermomagnetic curves. Journal of Geophysical Research Atmospheres 111(B12)
- [Planes, 2007] A. Planes, Ll. Mañosa, X. Moya, T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann. 2007. Magnetocaloric effect in Heusler shape-memory alloys. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 310 2767–2769
- [Pozo, 2013] G. Pozo, L. Fabietti , A. Condó , E. Winkler , R. Giordano ,N. Haberkorn, S. Urreta. 2013. Curie Temperature and Hopkinsón Effect in Twin Roller Melt Spun Ni MnGa Shape Memory Alloys. IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, VOL. 49, NO. 8
- [Quintana, 2013] A. Quintana, J. L. Sánchez, D. Ríos, A. G. Lara, T. García. 2013. Effect of quenching rate on the average grain size and martensitic transformation temperature in rapidly solidified polycrystalline Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃ alloy ribbons. Phys. Status Solidi A 210, No. 10, 2159–2165 / DOI 10.1002/pssa.201329146
- [Righi, 2008] L. Righi, F. Albertini, E. Villa, A. Paoluzi, G. Calestani, V. Chernenko, S. Besseghini, C. Ritter, F. Passaretti. 2008. Crystal structure of 7M modulated Ni–Mn–Ga martensitic phase. Acta Materialia. p. 4529–4535. Vol. 56.

- [Ryba, 2013] T. Ryba, Z. Vargova, R.Varga, V. Zhukova, A. Zhukov. 2013. The Magnetocaloric Effect of Heusler Microwires in Low and High Magnetic Fields. IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, VOL. 49, NO. 1
- [Santos, 2008] J. D. Santos, T. Sanchez, P. Alvarez, M. L. Sanchez, J. L. Sánchez Llamazares, B. Hernando, Ll. Escoda, J. J. Suñol, R. Varga. 2008. Microstructure and magnetic properties of Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃ Heusler alloy Ribbons. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 103, 07B326
- [Shamberger, 2009] P. J. Shamberger, F. S. Ohuchi. 2009. Hysteresis of the martensitic phase transition in magnetocaloric-effect Ni-Mn-Sn alloys. PHYSICAL REVIEW B 79, 144407.
- [Smith, 2003] W. Smith. 2003. Foundations of Materials Science and Engineering. Ed. McGraw-Hill
- [Sutou, 2004] Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa. 2004. Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X = In , Sn , Sb) ferromagnètic shape memory alloys. Applied Physics Letters 85, 4358 (2004); doi: 10.1063/1.1808879
- [Takamura, 2009] Takamura Y, Nakane R, Sugahara S. 2009. Analysis of L21-ordering in full-Heusler Co₂FeSi alloy thin films formed by rapid thermal annealing. Journal of Applied Physics. vol: 105 (7) pp: 07B109
- [Tan, 2012] C.L. Tan, G.F. Dong, L. Gao, J.H. Sui, Z.Y. Gao, W. Cai. 2012. Microstructure, martensitic transformation and mechanical properties of Ni₅₀Mn₃₀Ga₂₀-xCu_x ferromagnetic shape memory alloys. Journal of Alloys and Compounds 538 1–4
- [Tishin, 2003] Tishin A.M., Spichkin Y.I., 2003. The magnetocaloric effect and its applications. Series in condensed matter physics. Editorial: Institute of Physics Publishing.
- [Tishin, 2008] Tishin A.M., 2008. Magnetocaloric effect: from theory to practice. Encyclopedia of materials: science and technology.
- [Tishin, 2016] Tishin A.M., Spichkin Y.I., Zverev V.I., Egolf P.W., 2016. A review and new perspectives for the magnetocaloric effect: New materials and local heating and cooling inside the human body. International Journal of Refrigeration Volume 68, Pages 177-186. doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2016.04.020
- [Titov, 2012] I. Titov, M. Acet, M. Farle, D. Gonzalez-Alonso, L. Mañosa, A. Planes, T. Krenke. 2012. Hysteresis effects in the inverse magnetocaloric effect in martensitic Ni-Mn-In and Ni-Mn-Sn. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 112, 073914. dx.doi.org/10.1063/1.4757425
- [Tong, 1974] H.G. Tong, M. Wayman, Acta Metallurgica, 22 (1974), p. 887

- [Toshiba, 2006] Magnetic material for magnetic refrigeration and method for producing thereof. Toshiba. Patent: US7063754B2 (2006).
- [Toshiba, 2012] Magnetic refrigeration device and magnetic refrigeration system. Toshiba. Patent: US8312730B2 (2012)
- [Ullakko, 1996] K. Ullakko, JK. Huang, VV. Kokorin, RC. O'Handley. 1996. Magnetically Controlled Shape Memory effect in Ni₂MnGa Intermetallics. Scripta materialia vol. 36, nº10 pp. 1133-1138
- [Wang, 2013] W. Wang, J.Yu, Q.Zhai, Z.Luo, H.Zheng. 2013. Origin of retarded martensitic transformation in Heusler NiMnSn melt-spun ribbons. Intermetallics 42 126-129
- [Zhang, 2015] Y.Zhang , L. Zhang, Q. Zheng, X. Zheng, M. Li, J. Du, A. Yan. 2015. Enhanced magnetic refrigeration properties in Mn-rich Ni-Mn-Sn ribbons by optimal annealing. Nature Scientific REPOrtS 5:11010 - DOI:10.1038/srep11010
- [Zhang, 2018] X.Zhang , H.Zhang, M.Qian, L. Geng. 2018. Enhanced magnetocaloric effect in Ni-Mn-Sn-Co alloys with two successive magnetostructural transformations. Nature Scientific REPOrtS 8:8235 - DOI:10.1038/s41598-018-26564-5
- [Zhao, 2013] X. G. Zhao, M. Tong, C. W. Shih, B. Li, W. C. Chang, W. Liu, Z. D. Zhang. 2013. Microstructure, martensitic transitions, magnetocaloric, and exchange bias properties in Fe-doped Ni-Mn-Sn melt-spun ribbons. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 113, 17A913
- [Zheng, 2013] H. Zheng, W.Wang, S.Xue, Q.Zhai, J.Frenzel, Z.Luo. 2013. Composition-dependent crystal structure and martensitic transformation in Heusler Ni-Mn-Sn alloys. Acta Materialia 61 4648-4656
- [Zheng, 2014] H. Zheng, W. Wang, J. Yu. 2014. Martensitic transformation in melt-spun Heusler Ni-Mn-Sn-Co ribbons. J. Mater. Res., Vol. 29, No. 7, Apr 14

A.- Annexos a la Tesi.

A1.- Codi en visual bàsic pel càlcul de les línies de base segons una spline cúbica.

En aquest annex es presenta el codi, en visual bàsic, a partir del qual s'han calculat les línies de base en aquest treball. El codi s'ha implementat en l'entorn del programari de full de càlcul "Excel"

```
'***** Càlcul de splines cúbiques *****'
'

Function cubic_spline(input_column As Range, _
    output_column As Range, _
    x As Range)

' Donat un conjunt de dades que consisteixin en una llista de x
valors
'           i y valors, aquesta funció interpolerà suaument amb una
spline
'           donant un valor iterpolat (Y) per cada valor (X) demanat.

' comptador del nombre de punts que hi ha a "input" i "output"
Dim input_count As Integer
Dim output_count As Integer

input_count = input_column.Rows.Count
output_count = output_column.Rows.Count

' comprovació per assegurar que el nombre de punts d'entrada "input"
és igual al de sortida "output"
```

```

If input_count <> output_count Then
    cubic_spline = "Problema! El nombre de files i columnes no coincideix!"
    GoTo out
End If

ReDim xin(input_count) As Single
ReDim yin(input_count) As Single

Dim c As Integer

For c = 1 To input_count
xin(c) = input_column(c)
yin(c) = output_column(c)
Next c

.....
' Els valors es carreguen
.....

Dim n As Integer 'n=input comptador
Dim i, k As Integer 'Es compten enters
Dim p, qn, sig, un As Single
ReDim u(input_count - 1) As Single
ReDim yt(input_count) As Single 'aquests són els valors de les segones
'derivades

n = input_count
yt(1) = 0
u(1) = 0

For i = 2 To n - 1
    sig = (xin(i) - xin(i - 1)) / (xin(i + 1) - xin(i - 1))
    p = sig * yt(i - 1) + 2

```

$$yt(i) = (sig - 1) / p$$

$$u(i) = (yin(i + 1) - yin(i)) / (xin(i + 1) - xin(i)) - (yin(i) - yin(i - 1)) / (xin(i) - xin(i - 1))$$

$$u(i) = (6 * u(i) / (xin(i + 1) - xin(i - 1)) - sig * u(i - 1)) / p$$

Next i

$$qn = 0$$

$$un = 0$$

$$yt(n) = (un - qn * u(n - 1)) / (qn * yt(n - 1) + 1)$$

For k = n - 1 To 1 Step -1

$$yt(k) = yt(k) * yt(k + 1) + u(k)$$

Next k

.....

'avaluació del spline en un punt

.....

Dim klo, khi As Integer

Dim h, b, a As Single

' interval correcte

$$klo = 1$$

$$khi = n$$

Do

$$k = khi - klo$$

If xin(k) > x Then

$$khi = k$$

Else

$$klo = k$$

End If

k = khi - klo

Loop While k > 1

h = xin(khi) - xin(klo)

a = (xin(khi) - x) / h

b = (x - xin(klo)) / h

y = a * yin(klo) + b * yin(khi) + ((a ^ 3 - a) * yt(klo) + (b ^ 3 - b) * yt(khi)) * (h ^ 2) / 6

cubic_spline = y

out:

End Function

A2.- Programari de càlcul de paràmetres de cel·la òptims.

S'exposa en aquest annex el codi sencer pel càlcul dels paràmetres de cel·la òptims. Existeix un codi propi per cadascuna de les estructures cristal·lines a calcular, però en aquest annex només es presentarà el codi pel càlcul de les estructures cristal·lines de tipus monoclínic, per ser la que més paràmetres presenten. L'estructura del codi de les altres estructures cristal·lines és idèntic, però al tenir menys paràmetres a calcular, són més simples.

El codi es troba dividit en diferents rutines, la principal és l'anomenada "cos principal monoclínic", essent la resta subrutines cridades directe o indirectament per la principal.

A2.1.- Codi del cos principal del programari.

```
% codi matriu compacte
%-----
%-----

% Codi de càlcul de la supermatriu d'error d'un difractograma per un
marge
% específic de de valors de paràmetres de cel·la

clear all

% valors inicials que defineixen el marc de variació dels diferents
paràmetres de cel·la.

% interval de pas --> a menor interval més precisió i més temps càlcul

%pas triat de precisió pel càlcul.
%xx es refereix a una entrada numèrica per configurar el càlcul.
```

```

pas=xx;

% restricció al paràmetre de cel·la C de tipus C=k·A

    %kk=7; %(indica una 14M)

    kk=5; %(indica una 10M)

%numero de càlculs per les variacions de kk
ncalkk=xx;
% marge respecte el valors de referencia de kk
margkk=xx;

%Inicialització valors del vector de intervals de paràmetres de cel·la

pcmaxav=xx;
pcminav=xx;
nelav=round(((pcmaxav-pcminav)*(1/pas))+1);
pcmaxbv=xx;
pcminbv=xx;
nelbv=round(((pcmaxbv-pcminbv)*(1/pas))+1);
pcmaxgmv=xx;
pcmingmv=xx;
nelgmv=round(((pcmaxgmv-pcmingmv)*(1/pas))+1);

%-----
% Diffractogrames a analitzar.

%definició de valors del diffractograma

n=1;
lambda=1.54178;

% pics d'una mostra a analitzar (angle / índexs Miller / intensitat)

```

```

picsnpd=[42.8466    1    0    9    10311.22651;    49.8164  2    1    5
1743.12;    52.9648  0    2    10    1106.28091;    70.7526  1    3    10
1368.05143;    73.1208  1    4    5    1282.09693;    88.6348  3    0    13
1250.84075;    93.7963  3    0    14    1829.08012];

%-----

%aquí es transforma el factor de ponderació en un valor entre 0 i
1 de

%forma que la suma dels factors de ponderació de tots els pics
sumin la

%unitat, el resultat d'aquesta nova matriu es pics ... igual que
picsnpd,

%però ponderat.

[c,d]=size(picsnpd);

pics=zeros(c,d);

sumapond=sum(picsnpd(:,5));

for i=1:c

    pics(i,1)=picsnpd(i,1);
    pics(i,2)=picsnpd(i,2);
    pics(i,3)=picsnpd(i,3);
    pics(i,4)=picsnpd(i,4);

    pics(i,5)=picsnpd(i,5)/sumapond;

end

% Genera una nova matriu igual a picsnpd però calculant la distancia
% interplanar a partir del difractograma anomenada picsd

```

```

picsd=pics;

[d1,d2]=size(pics);

%Per cada element calcula la meitat de l'angle i executa el càlcul de
la
%distancia interplanar
for il=1:d1

    ro=pics(il,1)/2;

    picsd(il,1)=dhkpic(ro,n,lambd);

end

picsnpd
pics
picsd
%-----
%inicialització de la supermatriu global d'error de 5 dimensions que
%contindrà tots els errors per tots els casos.

nelav
nelbv
nelgmv
ncalkk
d1

mem=nelav*nelbv*nelgmv*ncalkk*d1*8/(1000000)
globalerr(nelav,nelbv,nelgmv,ncalkk,d1)=inf;

```

```

%Càlcul de la supermatriu global d'error per cadascun dels elements
%existents

%bucle numero elements
for b5=1:d1

    d1-b5

    %bucle valors de a
    for b1=1:nelav

        %bucle per tots els valors de b
        for b2=1:nelbv

            %bucle per tots els valors de angle
            for b3=1:nelgmv

                %bucle per tots els valors de kk
                for b4=1:ncalkk

                    %generació dels factors de càlcul

                    pca=pcminav+pas*(b1-1);

                    pcb=pcminbv+pas*(b2-1);

                    pcc=pca*((kk-margkk)+(b4-1)*(2*margkk/(ncalkk-
1)))));

                    pcgm=pcmingmv+pas*(b3-1);

```

```

H=picsd(b5,2);

K=picsd(b5,3);

L=picsd(b5,4);

%calcul de l'error i situació a la supermatriu

%%[dhkl] = monoclinic(pca,pcb,pcc,H,K,L,pcgm)

globalerr(b1,b2,b3,b4,b5)=abs(picsd(b5,1)-
monoclinic(pca,pcb,pcc,H,K,L,pcgm));

end

end

end

end

end

end

% cos que carrega una supermatriu i en calcula l'error sumat de tots
els
% elements

```

```
%la matriu original es la globalerr i es transforma en la globalerrf
```

```
[d1,d2,d3,d4,d5]=size(globalerr);
```

```
globalerrf(d1,d2,d3,d4)=inf;
```

```
for i1=1:d1
```

```
    for i2=1:d2
```

```
        for i3=1:d3
```

```
            for i4=1:d4
```

```
                globalerrf(i1,i2,i3,i4)=sum(globalerr(i1,i2,i3,i4,:));
```

```
            end
```

```
        end
```

```
    end
```


end

```

%-----
%paràmetres definitoris per interpretar la matriu (han de coincidir
amb els
%paràmetres definitoris del càlcul de la matriu d'error).
% D'ells en depenen la bona interpretació dels índex de la matriu.
%-----
% valors inicials que defineixen el marc de variació dels diferents
paràmetres de cel·la.

% prenem els mateixos que càlcul

%Inicialització valors del vector de intervals de paràmetres de cel·la

kkmin=kk-margkk;
paskk=(2*margkk)/(ncalkk-1);

%-----
%-----

%Conjunt de crida a eines i anàlisi resultats
%-----

[optt, opta, optb, optgm, optkk]=opterrsm(globalerrf, pccminav, pccminbv, pccmin
gm, pas, kkmin, paskk);

% següents columnes:
% 1 a; 2 b; 3 c; 4 gm; 5 Volum; 6 kk; 7 error

optt

```

```
opta;
optb;
optgm;
optkk;

figure
plot(opta(:,1),opta(:,7),'-r',opta(:,1),opta(:,7),'ok')
xlabel('PC a')
ylabel('error')

figure
newplot
plot(optb(:,2),optb(:,7),'-r',optb(:,2),optb(:,7),'ok')
xlabel('PC b')
ylabel('error')

figure
newplot
plot(optgm(:,4),optgm(:,7),'-r',optgm(:,4),optgm(:,7),'ok')
xlabel('PC gm°')
ylabel('error')

figure
newplot
plot(optkk(:,6),optkk(:,7),'-r',optkk(:,6),optkk(:,7),'ok')
xlabel('kk')
ylabel('error')

%-----
%-----
```

```

% Fixació dels elements a i kk per a l'obtenció una matriu per
representar
% en 3D

aobj=xx;
kkobj=xx;

% càlcul dels índex corresponents als valors de aobj i kkobj

ia=round(((aobj-pcminav)/pas)+1);

ikk=round(((kkobj-(kk-margkk))/((2*margkk)/(ncalkk-1))))+1;

%la matriu original es la globalerrf i es transforma en la globalerrfr

[e1,e2,e3,e4]=size(globalerrf);

globalerrfd(e2*e3,4)=0;

indx=0;

for i2=1:e2

for i3=1:e3

```

```
    indx=indx+1;

    globalerrfd(indx,1)=pcminbv+pas*(i2-1); %b
    globalerrfd(indx,2)=pcmingmv+pas*(i3-1); %gm
    globalerrfd(indx,3)=globalerrf(ia,i2,i3,ikk); %gm

globalerrfd(indx,4)=aobj*globalerrfd(indx,1)*kkobj*aobj*sind(globalerr
fd(indx,2)); %vol

end

end

figure
newplot
scatter3(globalerrfd(:,1),globalerrfd(:,2),globalerrfd(:,3),4,globaler
rfd(:,3),'fill')
xlabel('b')
ylabel('gm')
zlabel('err')

figure
newplot
scatter3(globalerrfd(:,1),globalerrfd(:,2),globalerrfd(:,4),4,globaler
rfd(:,3),'fill')
xlabel('b')
ylabel('gm')
zlabel('vol')
```

```

%-----
%-----

% Fixació dels elements kk per a l'obtenció una matriu per
representar
% en 3D

kkobj=xx;

% càlcul dels índex corresponents als valors de kkobj

ikk=round(((kkobj-(kk-margkk))/((2*margkk)/(ncalkk-1))))+1;

%la matriu original es la globalerrf i es transforma en la
globalerrfd2

[e1,e2,e3,e4]=size(globalerrf);

globalerrfd2(e1*e2*e3,4)=0;

indx=0;

for i1=1:e1

```

```

for i2=1:e2

    for i3=1:e3

        indx=indx+1;

        globalerrfd2(indx,1)=pcminav+pas*(i1-1); %a
        globalerrfd2(indx,2)=pcminbv+pas*(i2-1); %b
        globalerrfd2(indx,3)=pcmingmv+pas*(i3-1); %gm
        globalerrfd2(indx,4)=globalerrf(i1,i2,i3,ikk); %err

        globalerrfd2(indx,5)=globalerrfd2(indx,1)*globalerrfd2(indx,2)*globale
        rrfd2(indx,1)*kkobj*sind(globalerrfd2(indx,3)); %vol

    end

end

end

figure
newplot
scatter3(globalerrfd2(:,1),globalerrfd2(:,2),globalerrfd2(:,3),4,globala
lerrfd2(:,4),'fill')

```

```
xlabel('a')  
ylabel('b')  
zlabel('gm')
```

A2.2.- Subrutina “cal_err”.

```
%subrutina que escaneja les possibles adequacions de cada individu a
cada
%pic passant per tots els índexs de Miller possibles

function [result]=cal_err(a,b,c,gm,ro,h,k,l,n,lambda)

%càlcul del dhkl objectiu en funció del pic analitzat

dhklobj=dhklpic(ro,n,lambda);

%càlcul de la distància interplanar per un individu i segons l'índex
de Miller assignat al pic.

dhkl=monoclinic(a,b,c,h,k,l,gm);

%càlcul de l'error de la distància interplanar respecte
%l'objectiu

result=abs(dhklobj-dhkl);

end
```


A2.3.- Subrutina “dhkpic”.

```
%Funció que retorna la distancia interplanar a partir d'un pic
identificat,
%un coeficient interplanar i la longitud d'ona del difractograma.

function [dhkld] = dhkpic(ro,n,lambda)
%La funció treballa amb unitats coherents.
%dhkld --> distància interplanar amb coeficient n procedent d'un pic
d'angle ro d'un difractograma de referencia.
%ro --> angle on es situa el pic d'un difractograma.
%lambda --> longitud d'ona emprada pel difractograma.
% n --> numero enter positiu (numero de interplans)

dhkld=((n*lambda)/(2*sind(ro)));

end
```

A2.4.- Subrutina “monoclínic”.

```

%Funció que retorna la distancia interplanar per una n determinada a
partir
%dels paràmetres de cel·la a,b,c i els índexs de Miller H, K, L a més
a més
%de l'angle gamma considerant l'estructura cristal·lina com una
monoclínica

function [dhkl] = monoclinic(a,b,c,h,k,l,gm)
%La funció treballa amb unitats coherents.
%dhkl --> distància interplanar amb coeficient n.
%a,b,c --> paràmetres de cel·la.
%h,k,l --> índex de Miller.
% gm --> angle gamma d'una estructura monoclínica en graus.
% n --> numero enter positiu (numero de interplans)

dhkl=sqrt((1/(((h^2/a^2)+(k^2/b^2)+(2*h*k*cosd(gm)/(a*b)))/((sind(gm)
^2))+((l^2)/(c^2))))));

end

```

A2.5.- Subrutina “opterrsm”.

```

% vectors de valors òptims d'una supermatriu d'error pels valors de a,
b i
% gm

function
[optt, opta, optb, optgm, optkk]=opterrsm(globalerrf, pccminav, pccminbv, pccmin
gmv, pas, kkmin, paskk)

% lectura de les dimensions de la supermatriu d'error
% d1 a; d2 b; d3 gm; d4 kk

[d1, d2, d3, d4]=size(globalerrf);

%-----
%generació del vector de valors òptims Total
% el vector inclou els valors òptims de paràmetres de cel·la, i per
cadascun
% la combinació d'altres paràmetres que el fan òptim.
% el vector òptim 'optt' consta de una sola fila i les
% següents columnes:
% 1 a; 2 b; 3 c; 4 gm; 5 Volum; 6 kk; 7 error
%-----

% inicialització del vector optt

optt(1, 7)=0;

%-----
% troba el valor d'error mínim i la seva posició en la supermatriu de
4D

```

```

%# finds the max of A and its position, when A is viewed as a 1D array
[max_val,position]=min(globalerrf(:));

%#transform the índexs in the 1D view to 4 indices, given the size of
A
[i,j,k,l]=ind2sub(size(globalerrf),position);
%-----

%interpreta els valors dels índex trobats i els col·loca a la matriu
optima
%optt

optt(1,1)=pcminav+((i-1)*(pas)); %a
optt(1,2)=pcminbv+((j-1)*(pas)); %b
optt(1,6)=kkmin+((l-1)*(paskk)); %kk
optt(1,3)=optt(1,1)*optt(1,6); %c
optt(1,4)=pcmingmv+((k-1)*(pas)); %gm
optt(1,5)=optt(1,1)*optt(1,2)*optt(1,3)*sind(optt(1,4)); %volum d'una
monoclínica
optt(1,7)=max_val; % error òptim

%-----

%generació del vector de valors òptims de a
% el vector inclou una llista de cadascun dels valors de a, i per
cadascun
% la combinació d'altres paràmetres que el fan òptim.
% el vector òptim 'opta' consta de tantes files com elements a i les
% següents columnes:
% 1 a; 2 b; 3 c; 4 gm; 5 Volum; 6 kk; 7 error
%-----

% inicialització del vector opta amb dl elements

```

```
opta(d1,7)=0;
```

```
% bucle per trobar, per cada valor de a, l'òptim corresponent
```

```
for q=1:d1
```

```
    % Es genera una matriu reduïda per cada valor de a fixat pel  
bucle
```

```
    % amb la variació de q
```

```
    %construcció de la matriu errmata
```

```
    errmata=globalerrf(q, :, :, :);
```

```
    %-----
```

```
    % troba el valor d'error mínim i la seva posició en la  
supermatriu de 4D
```

```
    %# finds the max of A and its position, when A is viewed as a  
1D array
```

```
    [max_val, position]=min(errmata(:));
```

```
    %#transform the índexs in the 1D view to 4 índexs, given the  
size of A
```

```
    [i,j,k,l]=ind2sub(size(errmata), position);
```

```
    %-----
```

```
    %interpreta els valors dels índex trobats i els col·loca a la  
matriu optima
```

```

%opta

opta(q,1)=pcminav+((q-1)*(pas)); %a
opta(q,2)=pcminbv+((j-1)*(pas)); %b
opta(q,6)=kkmin+((l-1)*(paskk)); %kk
opta(q,3)=opta(q,1)*opta(q,6); %c
opta(q,4)=pcmingmv+((k-1)*(pas)); %gm
opta(q,5)=opta(q,1)*opta(q,2)*opta(q,3)*sind(opta(q,4));
%volum d'una monoclinica
opta(q,7)=max_val; % error òptim

end

%-----
%generació del vector de valors òptims de b
% el vector inclou una llista de cadascun dels valors de b, i per
cadascun
% la combinació d'altres paràmetres que el fan òptim.
% el vector òptim 'optb' consta de tantes files com elements b i les
% següents columnes:
% 1 a; 2 b; 3 c; 4 gm; 5 Volum; 6 kk; 7 error
%-----

% inicialització del vector optb amb d2 elements

optb(d2,7)=0;

% bucle per trobar, per cada valor de b, l'òptim corresponent

for q=1:d2

```

```

% Es genera una matriu reduïda per cada valor de a fixat pel
bucle
% amb la variació de q

%construcció de la matriu errmata

errmatb=globalerrf(:,q, :, :);

%-----

% troba el valor d'error mínim i la seva posició en la
supermatriu de 4D

%# finds the max of A and its position, when A is viewed as a
1D array
[max_val,position]=min(errmatb(:));

%#transform the indexs in the 1D view to 4 indices, given the
size of A
[i,j,k,l]=ind2sub(size(errmatb),position);

%-----

%interpreta els valors dels index trobats i els col·loca a la
matriu optima
%optb

optb(q,1)=pcminav+((i-1)*(pas)); %a
optb(q,2)=pcminbv+((q-1)*(pas)); %b
optb(q,6)=kkmin+((l-1)*(paskk)); %kk
optb(q,3)=optb(q,1)*optb(q,6); %c
optb(q,4)=pcmingmv+((k-1)*(pas)); %gm

```

```

        optb(q,5)=optb(q,1)*optb(q,2)*optb(q,3)*sind(optb(q,4));
%volum d'una monoclinica

        optb(q,7)=max_val; % error òptim

end

%-----
%generació del vector de valors òptims de gm
% el vector inclou una llista de cadascun dels valors de gm, i per
cadascun
% la combinació d'altres paràmetres que el fan òptim.
% el vector òptim 'optgm' consta de tantes files com elements gm i les
% següents columnes:
% 1 a; 2 b; 3 c; 4 gm; 5 Volum; 6 kk; 7 error
%-----

% inicialització del vector optb amb d2 elements

optgm(d3,7)=0;

% bucle per trobar, per cada valor de b, l'òptim corresponent

for q=1:d3

        % Es genera una matriu reduïda per cada valor de a fixat pel
bucle
        % amb la variació de q

```



```

%construcció de la matriu ermata

errmatgm=globalerrf(:, :, q, :);

%-----

% troba el valor d'error mínim i la seva posició en la
supermatriu de 4D

%# finds the max of A and its position, when A is viewed as a
1D array
[max_val, position]=min(errmatgm(:));

%#transform the índexs in the 1D view to 4 indices, given the
size of A
[i, j, k, l]=ind2sub(size(errmatgm), position);
%-----

%interpreta els valors dels índex trobats i els col·loca a la
matriu optima
%optgm

optgm(q, 1)=pcminav+((i-1)*(pas)); %a
optgm(q, 2)=pcminbv+((j-1)*(pas)); %b
optgm(q, 6)=kkmin+((l-1)*(paskk)); %kk
optgm(q, 3)=optgm(q, 1)*optgm(q, 6); %c
optgm(q, 4)=pcmingmv+((q-1)*(pas)); %gm
optgm(q, 5)=optgm(q, 1)*optgm(q, 2)*optgm(q, 3)*sind(optgm(q, 4));
%volum d'una monoclinica

optgm(q, 7)=max_val; % error òptim

end

```

```

%-----
%generació del vector de valors òptims de kk
% el vector inclou una llista de cadascun dels valors de kk, i per
cadascun
% la combinació d'altres paràmetres que el fan òptim.
% el vector òptim 'optkk' consta de tantes files com elements kk i les
% següents columnes:
% 1 a; 2 b; 3 c; 4 gm; 5 Volum; 6 kk; 7 error
%-----

% inicialització del vector optkk amb d4 elements

optkk(d4,7)=0;

% bucle per trobar, per cada valor de kk, l'òptim corresponent

for q=1:d4

    % Es genera una matriu reduïda per cada valor de a fixat pel
bucle
    % amb la variació de q

    %construcció de la matriu errmatkk

    errmatkk=globalerrf(:, :, :, q);

```

```

%-----
% troba el valor d'error mínim i la seva posició en la
supermatriu de 4D

%# finds the max of A and its position, when A is viewed as a
1D array
[max_val,position]=min(errmatkk(:));

%#transform the índexs in the 1D view to 4 indices, given the
size of A
[i,j,k,l]=ind2sub(size(errmatkk),position);
%-----

%interpreta els valors dels índex trobats i els col·loca a la
matriu optima
%optkk

optkk(q,1)=pcminav+((i-1)*(pas)); %a
optkk(q,2)=pcminbv+((j-1)*(pas)); %b
optkk(q,6)=kkmin+((q-1)*(paskk)); %kk
optkk(q,3)=optkk(q,1)*optkk(q,6); %c
optkk(q,4)=pcmingmv+((k-1)*(pas)); %gm
optkk(q,5)=optkk(q,1)*optkk(q,2)*optkk(q,3)*sind(optkk(q,4));
%volum d'una monoclinica
optkk(q,7)=max_val; % error òptim

end

```

A3.- Verificació del codi de càlcul de paràmetres de cel·la òptims.

En aquest annex es poden veure les diferents verificacions del programari emprat pel càlcul dels paràmetres de cel·la. La verificació consisteix en introduir al programari estructures cristal·lines ja identificades per d'altres autors i veure les discrepàncies als resultats, analitzades a la memòria del treball.

Verificació 1

Autor i referència: Zheng [Zheng 2013a]

Estructura cristal·lina: Monoclínica 14M Martensita.

Resum dels pics:

Nº pic	angle	Índexs de Miller			intensitat
	2·tetha	H	K	L	
1	40,93	1	1	10	33
2	41,88	1	2	-6	72
3	43,94	2	0	-5	99
4	52,36	1	2	-12	14
5	58,05	2	1	11	12
6	59,94	1	3	9	17
7	68,08	3	0	6	42

Resum dels resultats

Paràmetres	Resultats Autor Bibliografia	Resultats codi propi	Error relatiu (%)
a (Å)	4,328	4,35	0,51
b (Å)	5,634	5,7	1,17
c (Å)	29,934	28,2129	5,75
β (°)	92,77	92,7	0,08
Volum (Å ³)	729,0564	698,7623	4,16

Verificació 2**Autor i referència:** Krenke [*Krenke, 2005a*]**Estructura cristal·lina:** Monoclínica 14M Martensita.**Resum dels pics:**

Nº pic	angle	Índexs de Miller			intensitat
	2-tetha	H	K	L	
1	28,39	1	1	-5	31
2	40,50	1	0	11	25
3	41,13	1	1	10	33
4	41,61	2	0	-1	21
5	41,99	1	2	-6	73
6	42,28	0	0	14	43
7	43,55	2	0	-5	51
8	44,74	1	2	7	29
9	52,67	1	2	-12	52
10	55,21	2	2	-5	19
11	58,63	2	1	11	21
12	61,66	1	3	9	45
13	68,10	3	0	-8	39
14	69,00	3	0	6	100
15	72,67	2	3	10	13
16	73,80	1	2	-20	13
17	76,84	2	1	-20	14
18	79,12	3	2	7	14
19	81,78	1	0	24	20
20	83,41	3	0	14	17
21	86,71	3	3	-6	18
22	92,40	4	0	3	19
23	95,57	1	1	27	16
24	108,73	4	2	9	20

Resum dels resultats

Paràmetres	Resultats Autor Bibliografia	Resultats codi propi	Error relatiu (%)
a (Å)	4,333	4,307	0,60
b (Å)	5,57	5,382	3,38
c (Å)	29,971	29,503	1,56
β (°)	93,84	93,83	0,01
Volum (Å ³)	721,7205	682,3603	5,45

Verificació 3**Autor i referència:** Krenke [*Krenke, 2006*]**Estructura cristal·lina:** Monoclínica 14M Martensita.**Resum dels pics:**

Nº pic	angle	Índexs de Miller			intensitat
	2·tetha	H	K	L	
1	30,45677	1	1	5	16,5516
2	32,6152	1	1	-7	17,18986
3	40,96965	1	0	-12	23,59663
4	42,01744	0	0	14	100,211
5	42,11064	1	2	6	84,35136
6	42,63705	1	2	-7	27,25655
7	42,87885	2	0	2	29,5135
8	43,62943	1	2	7	24,08461
9	45,14571	2	1	0	34,5154
10	45,82073	1	2	-9	22,25465
11	48,96868	1	2	10	10,92335
12	52,85774	1	3	3	16,31951
13	56,47456	1	2	-14	11,15545
14	63,99988	0	4	0	16,31951
15	68,33618	2	2	-14	77,79507
16	73,68363	3	1	8	11,7937
17	80,33392	2	4	2	16,31951
18	81,50064	2	4	4	13,94056
19	83,65906	2	3	-16	37,23687
20	85,54525	1	3	20	12,0258
21	92,05942	4	0	0	12,66405

Resum dels resultats

Paràmetres	Resultats Autor Bibliografia	Resultats codi propi	Error relatiu (%)
a (Å)	4,284	4,293	0,21
b (Å)	5,811	5,632	3,08
c (Å)	30,109	30,051	0,19
β (°)	93,67	93,665	0,01
Volum (Å ³)	748,0061	725,0924	3,06

Verificació 4**Autor i referència:** Zheng [*Zheng, 2013a*]**Estructura cristal·lina:** 10M Martensita.**Resum dels pics:**

Nº pic	angle	Índexs de Miller			intensitat
	2·tetha	H	K	L	
1	41,09619	0	0	10	71,4941
2	41,76278	2	0	1	67,83956
3	42,65742	1	0	9	44,98424
4	43,7187	1	2	5	98,06196
5	53,08607	0	2	10	11,39735
6	67,30377	2	3	-3	9,94714
7	77,78506	1	4	7	23,23107
8	82,02142	2	4	0	12,90557
9	87,76639	3	0	13	14,35578

Resum dels resultats

Paràmetres	Resultats Autor Bibliografia	Resultats codi propi	Error relatiu (%)
a (Å)	4,297	4,347	1,16
b (Å)	5,606	5,579	0,48
c (Å)	21,777	21,9523	0,80
β (°)	90	90,1	0,11
Volum (Å ³)	524,5858	532,3845	1,49

Verificació 5**Autor i referència:** Krenke [Krenke, 2005a]**Estructura cristal·lina:** 10M Martensita.**Resum dels pics:**

Nº pic	angle	Índexs de Miller			intensitat
	2-tetha	H	K	L	
1	41,44571	0	0	10	59,53946
2	42,03989	2	0	1	44,32606
3	42,78759	1	0	9	36,1086
4	43,55154	1	2	5	99,90494
5	49,84003	2	1	5	7,8337
6	53,0045	0	2	10	5,15056
7	67,17431	2	3	-3	5,361
8	69,65314	1	3	10	5,96603
9	73,9076	1	4	5	7,41282
10	78,16206	1	4	7	8,85961
11	81,74846	2	4	0	6,38691
12	89,30803	3	0	13	6,78149
13	91,50558	3	2	11	10,49054
14	93,70313	3	0	14	8,85961
15	95,77762	1	1	20	11,30601
16	104,0228	3	4	5	6,99193

Resum dels resultats

Paràmetres	Resultats Autor Bibliografia	Resultats codi propi	Error relatiu (%)
a (Å)	4,317	4,318	0,02
b (Å)	5,621	5,646	0,44
c (Å)	21,808	21,8059	0,01
β (°)	90	90	0,00
Volum (Å ³)	529,1898	531,6154	0,46

Verificació 6**Autor i referència:** Krenke [Krenke, 2006]**Estructura cristal·lina:** 10M Martensita.**Resum dels pics:**

Nº pic	angle	Índexs de Miller			intensitat
	2·tetha	H	K	L	
1	29,76571	1	0	-5	12,06964
2	40,51338	1	2	4	30,64358
3	41,18181	2	0	0	22,67829
4	41,69109	2	0	2	26,41202
5	42,15793	2	0	-2	33,9417
6	42,53281	1	2	5	100,3398
7	42,61416	0	0	10	83,84918
8	42,82812	1	2	-5	47,1342
9	43,92449	1	0	-9	21,24703
10	53,46412	0	2	10	7,3368
11	58,68881	1	3	5	10,70039
12	61,82363	1	2	-11	14,98673
13	66,14139	3	1	-1	6,20568
14	68,09326	3	1	4	8,91441
15	70,18313	2	2	-10	7,57493
16	73,90942	3	2	-3	8,46792
17	76,29504	2	3	9	7,57493
18	77,93145	1	0	15	13,40912
19	81,06627	2	2	-13	8,22979
20	83,45188	3	3	3	4,18157
21	93,13234	0	0	20	8,02142
22	95,97142	2	5	0	5,52106

23	98,21903	4	2	3	5,31269
24	101,6299	1	4	15	6,44381
25	108,1952	4	3	3	8,67628

Resum dels resultats

Paràmetres	Resultats Autor Bibliografia	Resultats codi propi	Error relatiu (%)
a (Å)	4,391	4,38	0,25
b (Å)	5,882	5,917	0,60
c (Å)	21,184	21,024	0,76
β (°)	88,93	90,094	1,31
Volum (Å ³)	547,042	544,8669	0,40

Verificació 7**Autor i referència:** Fukushima [*Fukushima, 2009*]**Estructura cristal·lina:** Ortoròmbica 40**Resum dels pics:**

Nº pic	angle	Índexs de Miller			intensitat
	2·tetha	H	K	L	
1	26,33	2	1	0	8
2	29,44	2	0	1	5
3	40,22	1	2	1	11
4	41,41	0	0	2	19
5	42,27	4	0	0	49
6	42,80	1	0	2	62
7	44,30	2	2	1	98
8	46,90	1	0	2	4
9	50,34	3	2	1	7
10	52,93	3	0	2	7
11	54,22	4	2	0	5
12	60,57	4	0	2	6
13	67,69	0	4	0	8
14	70,06	5	0	2	7
15	73,40	0	2	3	6
16	74,47	1	2	3	8
17	77,28	2	2	3	4
18	78,35	6	2	1	12
19	82,65	4	4	0	9
20	88,36	4	2	3	4
21	90,73	3	4	2	5
22	91,92	8	0	0	8

23	93,43	2	0	4	5
24	96,99	4	4	2	7

Resum dels resultats

Paràmetres	Resultats Autor Bibliografia	Resultats codi propi	Error relatiu (%)
a (Å)	8,5568	8,552	0,06
b (Å)	5,5424	5,539	0,06
c (Å)	4,3604	4,361	0,01
β (°)	90	90	0,00
Volum (Å ³)	206,7929	206,5785	0,10

Verificació 8**Autor i referència:** Zheng [Zheng, 2013a]**Estructura cristal·lina:** Ortoròmbica 4O.**Resum dels pics:**

Nº pic	angle	Índexs de Miller			intensitat
	2·tetha	H	K	L	
1	41,1191	4	0	0	25
2	43,6722	2	2	1	30
3	72,9309	0	2	3	24
4	73,8561	1	2	3	20

Resum dels resultats

Paràmetres	Resultats Autor Bibliografia	Resultats codi propi	Error relatiu (%)
a (Å)	8,704	8,78	0,87
b (Å)	5,64	5,564	1,35
c (Å)	4,383	4,398	0,34
β (°)	90	90	0,00
Volum (Å ³)	215,1639	214,8507	0,15

Verificació 9**Autor i referència:** Zheng [*Zheng, 2013b*]**Estructura cristal·lina:** Ortoròmbica 4O.**Resum dels pics:**

Nº pic	angle	Índexs de Miller			intensitat
	2-tetha	H	K	L	
1	41,54	4	0	0	92
2	43,38	2	2	1	97

Resum dels resultats

Paràmetres	Resultats Autor Bibliografia	Resultats codi propi	Error relatiu (%)
a (Å)	8,704	8,695	0,10
b (Å)	5,64	5,662	0,39
c (Å)	4,383	4,378	0,11
β (°)	90	90	0,00
Volum (Å ³)	215,1639	215,5337	0,17

Verificació 10**Autor i referència:** Krenke [Krenke, 2005a]**Estructura cristal·lina:** Cúbica L2₁ – x=0,15**Resum dels pics:**

Nº pic	angle	Índexs de Miller			intensitat
	2·tetha	H	K	L	
1	25,7204	1	1	1	16,96732
2	29,81722	2	0	0	17,40717
3	42,7652	2	2	0	99,89334
4	50,58793	3	1	1	16,96732
5	53,2	2	2	2	14
6	61,91741	4	0	0	27,78758
7	68,25652	3	3	1	15,88236
8	70,24592	4	2	0	16,96732
9	78,08552	4	2	2	24,56203
10	84,44	5	1	1	10
11	93,3938	4	4	0	21,747
12	98,87308	5	3	1	15,6771
13	101,0985	6	0	0	15,6771
14	108,7021	6	2	0	20,66204
15	116,7777	6	2	2	16,32221

Resum dels resultats

Paràmetres	Resultats Autor Bibliografia	Resultats codi propi	Error relatiu (%)
a (Å)	5,995	5,992	0,05
Volum (Å ³)	215,4604	215,1372	0,15

Verificació 11**Autor i referència:** Krenke [*Krenke, 2005a*]**Estructura cristal·lina:** Cúbica $L2_1 - x=0,25$ **Resum dels pics:**

Nº pic	angle	Índexs de Miller			intensitat
	2·tetha	H	K	L	
1	29,56433	2	0	0	17,37893
2	42,1414	2	2	0	19,17173
3	61,29361	4	0	0	30,84012
4	67,51471	3	3	1	14,21874
5	69,50411	4	2	0	12,88173
6	77,22569	4	2	2	12,00052
7	82,94101	3	3	3	23,66892
8	92,14621	4	4	0	39,80413
9	107,3196	6	2	0	99,72621

Resum dels resultats

Paràmetres	Resultats Autor Bibliografia	Resultats codi propi	Error relatiu (%)
a (Å)	6,046	6,049	0,05
Volum (Å ³)	221,0062	221,3353	0,15

Verificació 12**Autor i referència:** Pons [*Pons, 2000*]**Estructura cristal·lina:** L1₀**Resum dels pics:**

Nº pic	angle	Índexs de Miller			intensitat
	2-tetha	H	K	L	
1	42,80	2	2	2	8,5
2	46,90	4	0	0	2,0
3	55,10	4	0	2	0,5
4	68,60	4	4	0	0,6
5	75,40	0	4	4	1,0
6	84,30	6	2	2	1,0
7	93,50	4	4	4	0,6

Resum dels resultats

Paràmetres	Resultats Autor Bibliografia	Resultats codi propi	Error relatiu (%)
a (Å)	7,75	7,743	0,09
c (Å)	6,62	6,645	0,38
Volum (Å ³)	397,6138	398,3947	0,20

Verificació 13**Autor i referència:** Krenke [*Krenke, 2005a*]**Estructura cristal·lina:** Cúbica $L2_1 - x=0,25$ **Resum dels pics:**

Nº pic	angle	Índexs de Miller			intensitat
	2·tetha	H	K	L	
1	29,56433	2	0	0	17,37893
2	42,1414	2	2	0	19,17173
3	61,29361	4	0	0	30,84012
4	67,51471	3	3	1	14,21874
5	69,50411	4	2	0	12,88173
6	77,22569	4	2	2	12,00052
7	82,94101	3	3	3	23,66892
8	92,14621	4	4	0	39,80413
9	107,3196	6	2	0	99,72621

Resum dels resultats

Paràmetres	Resultats Autor Bibliografia	Resultats codi propi	Error relatiu (%)
a (Å)	6,046	6,049	0,05
Volum (Å ³)	221,0062	221,3353	0,15

A4.- Resultats del codi pel càlcul de paràmetres de cel·la òptims.

En aquest annex es detallen els resultats dels càlculs dels paràmetres de cel·la a partir del codi de càlcul. Es detallaran tant les dades de partida, nombre de pics identificats, com els índexs de Miller assignats i es presentaran els valors d'error resultants del codi.

Els valors dels paràmetres de cel·la òptims es poden trobar a la memòria.

A4.1.- Aliatges dopats amb Co – Estructures martensítiques.

Aliatge	A1 (Sn 5)	
Temperatura DRX (K)	295	
Estructura identificada i autor de referència	L1 ₀	[Krenke,2005a]
Longitud d'ona de la radiació emprada (Å)	1,54178	

Pics identificats

Nº	2-θ	Intensitat	Índex de Miller assignats		
			H	K	L
1	42,8466	10311,23	2	2	2
2	49,8164	1743,126	4	0	0
3	52,9648	1106,281	0	0	4
4	70,7526	1368,051	4	4	0
5	74,5534	1801,731	4	0	4
6	86,4117	1715,776	6	2	2
7	93,7963	1829,08	2	2	6

Paràmetres de cel·la i errors.

Nº	2-θ	Dist. Interplanar Llei de Bragg (Å)	Dist. Interplanar Calculada (Å)	Error Absolut (Å)	Error Relatiu (%)	
1	42,8466	2,111	2,110	0,001	0,04	
2	49,8164	1,830	1,883	0,053	2,88	
3	52,9648	1,729	1,729	0,000	0,00	
4	70,7526	1,332	1,331	0,000	0,00	
5	74,5534	1,273	1,273	0,001	0,05	
6	86,4117	1,126	1,126	0,000	0,00	
7	93,7963	1,056	1,058	0,002	0,18	
				Error Total	0,056	
				Error mitjà		0,45
				Error màxim		2,88

Aliatge	A2 (Sn 7,5)	
Temperatura DRX (K)	295	
Estructura identificada i autor de referència	L1 ₀	[Krenke,2005a]
Longitud d'ona de la radiació emprada (Å)	1,54178	

Pics identificats

Nº	2-θ	Intensitat	Índex de Miller assignats		
			H	K	L
1	42,33727	13918,99	2	2	2
2	50	2600	4	0	0
3	52,68712	1909,018	0	0	4
4	69,79398	2578,719	4	4	0
5	73,62159	3060,266	4	0	4
6	85,12483	2530,883	6	2	2
7	92,63715	2821,087	2	2	6

Paràmetres de cel·la i errors.

Nº	2-θ	Dist. Interplanar Llei de Bragg (Å)	Dist. Interplanar Calculada (Å)	Error Absolut (Å)	Error Relatiu (%)	
1	42,33727	2,135	2,131	0,003	0,16	
2	50	1,824	1,906	0,082	4,48	
3	52,68712	1,737	1,741	0,004	0,22	
4	69,79398	1,347	1,348	0,000	0,01	
5	73,62159	1,287	1,285	0,001	0,09	
6	85,12483	1,140	1,139	0,001	0,06	
7	92,63715	1,066	1,066	0,000	0,01	
				Error Total	0,091	
				Error mitjà		0,72
				Error màxim		4,48

Aliatge	A3 (Sn 10)	
Temperatura DRX (K)	295	
Estructura identificada i autor de referència	14M	[Krenke,2005a]
Longitud d'ona de la radiació emprada (Å)	1,54178	

Pics identificats

Nº	2- θ	Intensitat	Índex de Miller assignats		
			H	K	L
1	41,22	3727	1	1	10
2	42,22	8850	1	2	-6
3	43,001	3990	0	0	14
4	43,64	9965	2	0	-5
5	45,08	2920	1	2	7
6	52,94	1442	1	2	-12
7	54,4	1169	2	2	-5
8	57,7	1101	2	1	11
9	62,74	1232	1	3	9
10	68,8	2001	3	0	6
11	73,56	1665	1	2	-20
12	76,98	1271	2	1	-20
13	80,16	1397	3	2	7
14	82,68	1238	1	0	24
15	83,98	1636	3	0	14
16	86,82	1161	3	3	-6
17	92,16	1553	4	0	3
18	95,7	1083	1	1	27

Paràmetres de cel·la i errors.

Nº	2-θ	Dist. Interplanar Llei de Bragg (Å)	Dist. Interplanar Calculada (Å)	Error Absolut (Å)	Error Relatiu (%)
1	41,22	2,190	2,207	0,017	0,77
2	42,22	2,140	2,132	0,009	0,40
3	43,001	2,103	2,102	0,001	0,05
4	43,64	2,074	2,035	0,039	1,88
5	45,08	2,011	2,040	0,029	1,44
6	52,94	1,730	1,709	0,020	1,17
7	54,4	1,686	1,648	0,039	2,29
8	57,7	1,598	1,587	0,010	0,65
9	62,74	1,481	1,514	0,033	2,21
10	68,8	1,364	1,365	0,001	0,07
11	73,56	1,288	1,255	0,032	2,50
12	76,98	1,239	1,200	0,038	3,08
13	80,16	1,197	1,213	0,016	1,33
14	82,68	1,167	1,171	0,004	0,36
15	83,98	1,152	1,170	0,017	1,52
16	86,82	1,122	1,113	0,009	0,76
17	92,16	1,070	1,065	0,005	0,50
18	95,7	1,040	1,032	0,007	0,72
				Error Total	0,327
				Error mitjà	1,21
				Error màxim	3,08

A4.2.- Aliatges dopats amb Co – Estructures austenítiques.

Aliatge	A1 (Sn 5)	
Temperatura DRX (K)	798	
Estructura identificada i autor de referència	A2	[Krenke,2005a]
Longitud d'ona de la radiació emprada (Å)	1,54178	

Pics identificats

Nº	2·θ	Intensitat	Índex de Miller assignats		
			H	K	L
1	43,630	117,343	1	1	0
2	63,220	44,995	2	0	0
3	79,827	28,146	2	1	1

Paràmetres de cel·la i errors.

Nº	2·θ	Dist. Interplanar Llei de Bragg (Å)	Dist. Interplanar Calculada (Å)	Error Absolut (Å)	Error Relatiu (%)	
1	43,630	2,074	2,080	0,006	0,27	
2	63,220	1,471	1,471	0,000	0,01	
3	79,827	1,201	1,201	0,001	0,03	
				Error Total	0,006	
				Error mitjà		0,11
				Error màxim		0,28

Aliatge	A2 (Sn 7,5)	
Temperatura DRX (K)	753	
Estructura identificada i autor de referència	B2	[Krenke,2005a]
Longitud d'ona de la radiació emprada (Å)	1,54178	

Pics identificats

Nº	2-θ	Intensitat	Índex de Miller assignats		
			H	K	L
1	30,352	12,669	1	0	0
2	43,147	148,937	1	1	0
3	62,543	50,497	2	0	0
4	71,015	15,893	2	1	0
5	78,715	24,562	2	1	1

Paràmetres de cel·la i errors.

Nº	2-θ	Dist. Interplanar Llei de Bragg (Å)	Dist. Interplanar Calculada (Å)	Error Absolut (Å)	Error Relatiu (%)	
1	30,352	2,945	2,968	0,023	0,79	
2	43,147	2,097	2,099	0,002	0,10	
3	62,543	1,485	1,484	0,001	0,07	
4	71,015	1,327	1,327	0,000	0,00	
5	78,715	1,216	1,212	0,004	0,32	
				Error Total	0,030	
				Error mitjà		0,26
				Error màxim		0,79

Aliatge	A3 (Sn 10)	
Temperatura DRX (K)	523	
Estructura identificada i autor de referència	L2 ₁	[Krenke,2005a]
Longitud d'ona de la radiació emprada (Å)	1,54178	

Pics identificats

Nº	2·θ	Intensitat	Índex de Miller assignats		
			H	K	L
1	30,142	13,500	2	0	0
2	42,943	248,410	2	2	0
3	50,983	17,230	3	1	1
4	62,394	46,557	4	0	0
5	67,934	18,619	3	3	1
6	78,681	34,928	4	2	2

Paràmetres de cel·la i errors.

Nº	2·θ	Dist. Interplanar Llei de Bragg (Å)	Dist. Interplanar Calculada (Å)	Error Absolut (Å)	Error Relatiu (%)	
1	30,142	2,965	2,977	0,012	0,41	
2	42,943	2,106	2,105	0,001	0,05	
3	50,983	1,791	1,795	0,004	0,22	
4	62,394	1,488	1,489	0,000	0,02	
5	67,934	1,380	1,366	0,014	1,00	
6	78,681	1,216	1,215	0,001	0,06	
				Error Total	0,032	
				Error mitjà		0,29
				Error màxim		1,00

A4.3.- Aliatges dopats amb Fe – Estructures cristal·lines a temperatura ambient.

Aliatge	Fe_{0,5}	
Temperatura DRX (K)	295	
Estructura identificada i autor de referència	40	[Fukushima,2009] i [Wang, 2013]
Longitud d'ona de la radiació emprada (Å)	1,54178	

Pics identificats

Nº	2-θ	Intensitat	Índex de Miller assignats		
			H	K	L
1	25,9	3,99	2	1	0
2	29,63	3,02	2	0	1
3	39,85	4,97	1	2	1
4	41,43	9,13	3	1	1
5	42,07	18,1	0	0	2
6	42,7	20,7	4	0	0
7	43,26	25,8	1	0	2
8	43,98	15,4	2	2	1
9	49,12	3,5	3	2	1
10	53,01	4,5	3	0	2
11	55,07	2,7	4	2	0
12	61,88	5,9	4	0	2
13	66,4	4,9	0	4	0
14	68,94	3,7	5	0	2
15	74,1	4,2	1	2	3
16	77,02	5,3	2	2	3
17	78,35	8,3	6	2	1
18	81,68	6,8	4	4	0
19	91,52	3,5	8	0	0
20	93,41	4	2	0	4

Paràmetres de cel·la i errors.

Nº	2-θ	Dist. Interplanar Llei de Bragg (Å)	Dist. Interplanar Calculada (Å)	Error Absolut (Å)	Error Relatiu (%)	
1	25,9	3,440	3,413	0,027	0,79	
2	29,63	3,015	3,045	0,030	1,00	
3	39,85	2,262	2,279	0,016	0,73	
4	41,43	2,179	2,196	0,017	0,77	
5	42,07	2,148	2,164	0,016	0,76	
6	42,7	2,117	2,143	0,025	1,18	
7	43,26	2,091	2,098	0,007	0,33	
8	43,98	2,059	2,070	0,011	0,53	
9	49,12	1,855	1,821	0,034	1,81	
10	53,01	1,727	1,725	0,002	0,14	
11	55,07	1,668	1,706	0,039	2,32	
12	61,88	1,499	1,523	0,023	1,54	
13	66,4	1,408	1,411	0,003	0,21	
14	68,94	1,362	1,344	0,018	1,35	
15	74,1	1,279	1,270	0,009	0,72	
16	77,02	1,238	1,230	0,008	0,62	
17	78,35	1,220	1,222	0,002	0,17	
18	81,68	1,179	1,178	0,001	0,05	
19	91,52	1,076	1,071	0,005	0,44	
20	93,41	1,059	1,049	0,010	0,95	
				Error Total	0,3034	
				Error mitjà		0,82
				Error màxim		2,32

Aliatge	Fe_{2,5}a	
Temperatura DRX (K)	295	
Estructura identificada i autor de referència	L2 ₁	[Krenke,2005a]
Longitud d'ona de la radiació emprada (Å)	1,54178	

Pics identificats

Nº	2-θ	Intensitat	Índex de Miller assignats		
			H	K	L
1	25,86	4,300	1	1	1
2	29,900	4,300	2	0	0
3	42,900	57,400	2	2	0
4	50,600	3,200	3	1	1
5	53,280	3,900	2	2	2
6	62,260	12,700	4	0	0
7	68,980	3,100	3	3	1
8	70,360	3,300	4	2	0
9	78,560	14,900	4	2	2
10	84,960	2,800	5	1	1
11	93,940	5,500	4	4	0
12	99,260	2,600	5	3	1
13	101,920	2,600	6	0	0
14	109,540	7,700	6	2	0

Paràmetres de cel·la i errors.

Nº	2-θ	Dist. Interplanar Llei de Bragg (Å)	Dist. Interplanar Calculada (Å)	Error Absolut (Å)	Error Relatiu (%)	
1	25,86	3,445	3,444	0,0013	0,04	
2	29,900	2,988	2,983	0,0057	0,19	
3	42,900	2,108	2,109	0,0009	0,04	
4	50,600	1,804	1,799	0,0053	0,30	
5	53,280	1,719	1,722	0,0027	0,16	
6	62,260	1,491	1,491	0,0001	0,01	
7	68,980	1,361	1,368	0,0071	0,52	
8	70,360	1,338	1,334	0,0042	0,31	
9	78,560	1,218	1,218	0,0000	0,00	
10	84,960	1,141	1,148	0,0065	0,57	
11	93,940	1,055	1,054	0,0001	0,01	
12	99,260	1,012	1,008	0,0036	0,35	
13	101,920	0,993	0,994	0,0017	0,17	
14	109,540	0,944	0,943	0,0006	0,06	
				Error Total	0,0397	
				Error mitjà		0,19
				Error màxim		0,57

Aliatge	Fe_{2,5}b	
Temperatura DRX (K)	295	
Estructura identificada i autor de referència	L2 ₁	[Krenke,2005a]
Longitud d'ona de la radiació emprada (Å)	1,54178	

Pics identificats

Nº	2·θ	Intensitat	Índex de Miller assignats		
			H	K	L
1	25,82	4,800	1	1	1
2	30,000	10,750	2	0	0
3	42,920	150,800	2	2	0
4	50,800	5,700	3	1	1
5	53,220	4,200	2	2	2
6	62,320	63,500	4	0	0
7	68,520	4,000	3	3	1
8	70,680	5,400	4	2	0
9	78,660	37,000	4	2	2
10	84,420	3,300	5	1	1
11	94,100	11,400	4	4	0
12	99,760	3,200	5	3	1
13	101,940	3,600	6	0	0
14	109,720	22,500	6	2	0
15	118,100	4,700	6	2	2

Paràmetres de cel·la i errors.

Nº	2-θ	Dist. Interplanar Llei de Bragg (Å)	Dist. Interplanar Calculada (Å)	Error Absolut (Å)	Error Relatiu (%)	
1	25,82	3,450	3,441	0,0094	0,27	
2	30,000	2,978	2,980	0,0015	0,05	
3	42,920	2,107	2,107	0,0001	0,00	
4	50,800	1,797	1,797	0,0002	0,01	
5	53,220	1,721	1,721	0,0006	0,03	
6	62,320	1,490	1,490	0,0002	0,01	
7	68,520	1,369	1,367	0,0021	0,15	
8	70,680	1,333	1,333	0,0000	0,00	
9	78,660	1,216	1,217	0,0003	0,02	
10	84,420	1,147	1,147	0,0004	0,04	
11	94,100	1,053	1,054	0,0004	0,04	
12	99,760	1,008	1,007	0,0007	0,07	
13	101,940	0,992	0,993	0,0010	0,10	
14	109,720	0,943	0,942	0,0003	0,04	
15	118,100	0,899	0,899	0,0004	0,04	
				Error Total	0,0174	
				Error mitjà		0,06
				Error màxim		0,27

A4.4.- Aliatges dopats amb Fe – Estructures martensítiques.

Aliatge	Fe0,5	
Temperatura DRX (K)	150	
Estructura identificada i autor de referència	40	[Fukushima,2009] i [Wang, 2013]
Longitud d'ona de la radiació emprada (Å)	1,54178	

Pics identificats

Nº	2-θ	Intensitat	Índex de Miller assignats		
			H	K	L
1	25,57	1625	2	1	0
2	29,4	1487	2	0	1
3	31,77	1727	0	2	0
4	39,73	2710	1	2	1
5	41,13	3317	3	1	1
6	41,77	4444	0	0	2
7	42,5	5198	4	0	0
8	43,1	7093	1	0	2
9	44,1	9454	2	2	1
10	50,13	4551	3	2	1
11	52,8	4212	3	0	2
12	54,83	3980	4	2	0
13	61,5	4272	4	0	2
14	66,5	4080	0	4	0
15	68,73	3686	5	0	2
16	76,03	3661	1	2	3
17	77,03	3675	2	2	3
18	78,1	3910	6	2	1
19	81,63	3621	4	4	0
20	89,87	3511	3	4	2
21	92,54	3606	8	0	0
22	95,04	3435	2	0	4

Paràmetres de cel·la i errors.

Nº	2- θ	Dist. Interplanar Llei de Bragg (Å)	Dist. Interplanar Calculada (Å)	Error Absolut (Å)	Error Relatiu (%)	
1	25,57	3,484	3,413	0,071	2,04	
2	29,4	3,038	3,045	0,007	0,24	
3	31,77	2,816	2,822	0,005	0,18	
4	39,73	2,269	2,279	0,010	0,44	
5	41,13	2,195	2,196	0,002	0,07	
6	41,77	2,162	2,164	0,002	0,07	
7	42,5	2,127	2,143	0,016	0,73	
8	43,1	2,099	2,098	0,001	0,03	
9	44,1	2,053	2,070	0,016	0,79	
10	50,13	1,820	1,821	0,001	0,08	
11	52,8	1,734	1,725	0,009	0,51	
12	54,83	1,674	1,706	0,032	1,91	
13	61,5	1,508	1,523	0,015	0,98	
14	66,5	1,406	1,411	0,005	0,34	
15	68,73	1,366	1,344	0,022	1,62	
16	76,03	1,252	1,270	0,019	1,49	
17	77,03	1,238	1,230	0,008	0,61	
18	78,1	1,224	1,222	0,001	0,10	
19	81,63	1,179	1,178	0,001	0,10	
20	89,87	1,091	1,092	0,001	0,05	
21	92,54	1,067	1,071	0,004	0,42	
22	95,04	1,045	1,049	0,004	0,37	
				Error Total	0,25	
				Error mitjà		0,60
				Error màxim		2,04

Aliatge	Fe_{2,5}a	
Temperatura DRX (K)	250	
Estructura identificada i autor de referència	40	[Fukushima,2009] i [Wang, 2013]
Longitud d'ona de la radiació emprada (Å)	0,56518	

Pics identificats

Nº	2-θ	Intensitat	Índex de Miller assignats		
			H	K	L
1	9,373	309	2	1	0
2	10,81	108	2	0	1
3	14,4	259	1	2	1
4	14,85	621	0	0	2
5	15,07	1925	4	0	0
6	15,36	2632	1	0	2
7	15,53	1958	2	2	1
8	15,83	1243	1	2	2
9	17,7	165	3	2	1
10	18,77	166	3	0	2
11	19,5	91	4	2	0
12	21,75	364	4	0	2
13	23,28	192	0	4	0
14	23,94	153	5	0	2
15	25,23	188	0	2	3
16	25,47	230	1	2	3
17	26,38	281	2	2	3
18	26,71	654	6	2	1
19	27,79	325	4	4	0
20	29,7	119	4	2	3
21	30,41	220	3	4	2
22	30,93	226	8	0	0
23	31,41	130	2	0	4
24	32,57	103	4	4	2

Paràmetres de cel·la i errors.

Nº	2- θ	Dist. Interplanar Llei de Bragg (Å)	Dist. Interplanar Calculada (Å)	Error Absolut (Å)	Error Relatiu (%)
1	9,373	3,459	3,412	0,047	1,35
2	10,81	3,000	3,058	0,058	1,92
3	14,4	2,255	2,284	0,029	1,28
4	14,85	2,187	2,183	0,004	0,19
5	15,07	2,155	2,142	0,013	0,59
6	15,36	2,115	2,115	0,000	0,02
7	15,53	2,092	2,073	0,018	0,87
8	15,83	2,052	2,035	0,017	0,84
9	17,7	1,837	1,824	0,013	0,72
10	18,77	1,733	1,734	0,001	0,07
11	19,5	1,669	1,706	0,037	2,24
12	21,75	1,498	1,529	0,031	2,07
13	23,28	1,401	1,411	0,010	0,71
14	23,94	1,363	1,348	0,015	1,07
15	25,23	1,294	1,293	0,001	0,06
16	25,47	1,282	1,279	0,003	0,26
17	26,38	1,238	1,238	0,000	0,04
18	26,71	1,223	1,223	0,000	0,02
19	27,79	1,177	1,178	0,001	0,11
20	29,7	1,103	1,107	0,004	0,40
21	30,41	1,077	1,094	0,017	1,56
22	30,93	1,060	1,071	0,011	1,07
23	31,41	1,044	1,057	0,014	1,29
24	32,57	1,008	1,037	0,029	2,87
				Error Total	0,374
				Error mitjà	0,90
				Error màxim	2,87

Aliatge	Fe_{2,5}b	
Temperatura DRX (K)	250	
Estructura identificada i autor de referència	40	[Fukushima,2009] i [Wang, 2013]
Longitud d'ona de la radiació emprada (Å)	0,56518	

Pics identificats

Nº	2·θ	Intensitat	Índex de Miller assignats		
			H	K	L
1	9,43	213	2	1	0
2	10,73	96	2	0	1
3	14,36	230	1	2	1
4	14,87	680	0	0	2
5	15,09	1927	4	0	0
6	15,37	867	1	0	2
7	15,57	1645	2	2	1
8	15,79	1280	1	2	2
9	17,6	126	3	2	1
10	18,81	153	3	0	2
11	19,51	89	4	2	0
12	21,67	146	4	0	2
13	23,23	230	0	4	0
14	23,96	112	5	0	2
15	25,23	146	0	2	3
16	25,48	210	1	2	3
17	26,41	267	2	2	3
18	26,79	324	6	2	1
19	27,77	338	4	4	0
20	29,2	89	4	2	3
21	30,06	106	3	4	2
22	30,44	170	8	0	0
23	30,92	122	2	0	4
24	31,65	123	4	4	2

Paràmetres de cel·la i errors.

Nº	2- θ	Dist. Interplanar Llei de Bragg (Å)	Dist. Interplanar Calculada (Å)	Error Absolut (Å)	Error Relatiu (%)	
1	9,43	3,438	3,420	0,0182	0,53	
2	10,73	3,022	3,068	0,0454	1,50	
3	14,36	2,261	2,280	0,0194	0,86	
4	14,87	2,184	2,185	0,0012	0,05	
5	15,09	2,152	2,154	0,0016	0,07	
6	15,37	2,113	2,118	0,0048	0,22	
7	15,57	2,086	2,073	0,0133	0,64	
8	15,79	2,057	2,038	0,0193	0,94	
9	17,6	1,847	1,825	0,0217	1,18	
10	18,81	1,729	1,739	0,0096	0,55	
11	19,51	1,668	1,710	0,0420	2,52	
12	21,67	1,503	1,534	0,0306	2,03	
13	23,23	1,404	1,406	0,0024	0,17	
14	23,96	1,361	1,353	0,0085	0,62	
15	25,23	1,294	1,293	0,0005	0,04	
16	25,48	1,281	1,279	0,0023	0,18	
17	26,41	1,237	1,239	0,0017	0,14	
18	26,79	1,220	1,227	0,0075	0,61	
19	27,77	1,178	1,177	0,0003	0,02	
20	29,2	1,121	1,109	0,0122	1,09	
21	30,06	1,090	1,093	0,0036	0,33	
22	30,44	1,076	1,077	0,0004	0,04	
23	30,92	1,060	1,059	0,0011	0,11	
24	31,65	1,036	1,036	0,0002	0,02	
				Error Total	0,268	
				Error mitjà		0,60
				Error màxim		2,52

A4.5.- Aliatges dopats amb Fe – Estructures austenítiques.

Aliatge	Fe _{0,5}	
Temperatura DRX (K)	350	
Estructura identificada i autor de referència	L2 ₁	[Krenke,2005a]
Longitud d'ona de la radiació emprada (Å)	1,54178	

Pics identificats

Nº	2-θ	Intensitat	Índex de Miller assignats		
			H	K	L
1	25,73	1775	1	1	1
2	29,630	2196	2	0	0
3	42,600	14363	2	2	0
4	50,500	4276	3	1	1
5	52,970	4125	2	2	2
6	61,870	7151	4	0	0
7	68,030	3861	3	3	1
8	70,270	3836	4	2	0
9	78,370	6028	4	2	2
10	93,590	3996	4	4	0

Paràmetres de cel·la i errors.

Nº	2-θ	Dist. Interplanar Llei de Bragg (Å)	Dist. Interplanar Calculada (Å)	Error Absolut (Å)	Error Relatiu (%)	
1	25,73	3,462	3,464	0,0013	0,04	
2	29,630	3,015	3,000	0,0153	0,51	
3	42,600	2,122	2,121	0,0012	0,06	
4	50,500	1,807	1,809	0,0016	0,09	
5	52,970	1,729	1,732	0,0032	0,18	
6	61,870	1,500	1,500	0,0002	0,01	
7	68,030	1,378	1,376	0,0018	0,13	
8	70,270	1,340	1,341	0,0019	0,14	
9	78,370	1,220	1,225	0,0044	0,36	
10	93,590	1,058	1,060	0,0029	0,27	
				Error Total	0,034	
				Error mitjà		0,18
				Error màxim		0,51

Aliatge	Fe_{2,5}a	
Temperatura DRX (K)	310	
Estructura identificada i autor de referència	L2 ₁	[Krenke,2005a]
Longitud d'ona de la radiació emprada (Å)	1,54178	

Pics identificats

Nº	2-θ	Intensitat	Índex de Miller assignats		
			H	K	L
1	26,09	2900	1	1	1
2	30,560	3100	2	0	0
3	43,410	13600	2	2	0
4	50,240	5600	3	1	1
5	53,840	5500	2	2	2
6	62,140	10100	4	0	0
7	68,560	6000	3	3	1
8	70,570	6200	4	2	0
9	78,540	9700	4	2	2
10	84,420	6500	5	1	1
11	93,940	7000	4	4	0

Paràmetres de cel·la i errors.

Nº	2-θ	Dist. Interplanar Llei de Bragg (Å)	Dist. Interplanar Calculada (Å)	Error Absolut (Å)	Error Relatiu (%)	
1	26,09	3,415	3,444	0,0286	0,84	
2	30,560	2,925	2,983	0,0573	1,96	
3	43,410	2,084	2,109	0,0245	1,17	
4	50,240	1,816	1,799	0,0174	0,96	
5	53,840	1,703	1,722	0,0192	1,13	
6	62,140	1,494	1,491	0,0025	0,17	
7	68,560	1,369	1,368	0,0002	0,02	
8	70,570	1,335	1,334	0,0007	0,05	
9	78,540	1,218	1,218	0,0003	0,02	
10	84,420	1,147	1,148	0,0006	0,05	
11	93,940	1,055	1,054	0,0001	0,01	
				Error Total	0,151	
				Error mitjà		0,58
				Error màxim		1,96

Aliatge	Fe_{2,5}b	
Temperatura DRX (K)	300	
Estructura identificada i autor de referència	L2 ₁	[Krenke,2005a]
Longitud d'ona de la radiació emprada (Å)	1,54178	

Pics identificats

Nº	2·θ	Intensitat	Índex de Miller assignats		
			H	K	L
1	25,87	1500	1	1	1
2	29,880	1800	2	0	0
3	42,840	9000	2	2	0
4	50,640	2800	3	1	1
5	62,160	9000	4	0	0
6	68,580	3200	3	3	1
7	70,510	3400	4	2	0
8	78,510	5400	4	2	2
9	84,330	3200	5	1	1
10	93,840	3700	4	4	0
11	99,200	3200	5	3	1

Paràmetres de cel·la i errors.

Nº	2·θ	Dist. Interplanar Llei de Bragg (Å)	Dist. Interplanar Calculada (Å)	Error Absolut (Å)	Error Relatiu (%)	
1	25,87	3,444	3,450	0,0058	0,17	
2	29,880	2,990	2,988	0,0027	0,09	
3	42,840	2,111	2,112	0,0016	0,08	
4	50,640	1,803	1,802	0,0010	0,05	
5	62,160	1,493	1,494	0,0005	0,03	
6	68,580	1,368	1,371	0,0024	0,18	
7	70,510	1,336	1,336	0,0005	0,04	
8	78,510	1,218	1,220	0,0014	0,11	
9	84,330	1,148	1,150	0,0015	0,13	
10	93,840	1,055	1,056	0,0008	0,08	
11	99,200	1,012	1,010	0,0023	0,23	
				Error Total	0,020	
				Error mitjà		0,11
				Error màxim		0,23

