



**Universitat de les
Illes Balears**

Facultat de Ciències

Memòria del Treball de Fi de Grau

Estudi d'aliatges ferromagnètics de Ni-Mn-Ga-Cu

Lluís Rullan Perelló

Grau de Física

Any acadèmic 2016-17

DNI de l'alumne: 43215757E

Treball tutelat per Eduard Cesari Aliberch
Departament de Física

S'autoritza la Universitat a incloure aquest treball en el Repositori Institucional per a la seva consulta en accés obert i difusió en línia, amb finalitats exclusivament acadèmiques i d'investigació	Autor		Tutor	
	Sí	No	Sí	No
	x		x	

Paraules clau del treball:

Aliatges amb memòria de forma, Transformació martensítica, Aliatges Ni-Mn-Ga-Cu

Índex de continguts

1. Introducció: Transformació Martensítica	1
1.1 Fons històric	1
1.2 Què és?	1
1.3 Temperatures de transformació	2
1.4 Efecte de memòria de forma i Superelasticitat	3
1.5 Relació entre les temperatures de transformació i l'esforç aplicat	4
1.6 Efecte de deformació induït per camp magnètic	5
1.7 Transformacions martensítics atèrmiques i isotèrmiques	6
1.8 Aplicacions dels aliatges amb memòria de forma	6
1.8.1 Aplicacions no mèdiques	6
1.8.2 Aplicacions mèdiques	7
1.9 Aliatges Ni-Mn-Ga-Cu	7
2. Instrumentació utilitzada i procediment experimental	8
2.1. Instrumentació utilitzada	8
2.2. Procediment experimental	9
3. Resultats	12
3.1 Mostres C i P	12
3.2 Mostres L	14
3.3 Mostres LL	19
4. Conclusions	22
Referències	23

1. Introducció: Transformació Martensítica

1.1 Fons històric

El primer a estudiar la fase martensítica en els acers va ser el metal·lúrgic alemany Adolf Martens (1850-1914). De fet, el nom d'aquesta fase és en el seu honor. Podem obtenir aquesta fase a partir de refredar ràpidament l'aliatge de ferro dopat amb carboni, el qual té una estructura cúbica centrada a les cares (FCC) fins a una temperatura molt per sota de la temperatura de ordenació. D'aquesta manera obtenim una fase cúbica centrada al cos (BCC) supersaturada. En el nostre cas, usarem un aliatge de Ni-Mn-Ga dopat amb coure.

La transformació entre aquesta fase a alta temperatura, austenita, i la fase a baixa temperatura, martensita, es coneix com transformació martensítica (TM). És una transició sòlid-sòlid, que en la seva fase martensítica aconseguix una millor duresa. Tot i ser una transformació que al principi només es creia que es produïa en aliatges basats en ferro, en el 1930 es va veure que també es produïa en diferents sistemes d'aliatges sense ferro, en particular en aliatges de tipus Ni-Ti. Va ser en aquests últims materials on es varen trobar diferents propietats característiques associades a la TM, les quals són: la termoelasticitat (a diferència dels acers quan la TM és cristal·logràficament reversible, diem que és termoelàstica), la superelasticitat (SE) i l'efecte de memòria de forma (SME, Shape Memory Effect).

La SE i la SME tenen una estreta relació amb la TM però això no implica que sempre que hi hagi TM es presentaran dites propietats. Des del punt de vista de les possibles aplicacions aquestes dues propietats són interessants, de fet els materials que presenten SME són els anomenats aliatges de memòria de forma (SMA, Shape Memory Alloys).

1.2 Què és?

Al principi el concepte TM només s'usava per les transicions típiques dels acers, però actualment té un us més general. Per TM ens referim a una de les principals transformacions sòlid-sòlid que apareix en una gran varietat de materials. Hi ha dues característiques destacables que apareixen en totes les TM les quals són:

- Són transformacions de primer ordre, sense difusió: això vol dir que la composició atòmica no es veu afectada per la transformació, l'austenita i la martensita tenen la mateixa composició.
- Són transformacions dominades per un desplaçament de cisalla, és a dir, la transformació ocorre gràcies al moviment ordenat i col·lectiu dels àtoms en la xarxa (el desplaçament atòmic no pot ser més llarg que les distàncies interatòmiques).

Hi ha altres característiques secundaries les quals no són una condició obligatòria perquè puguem anomenar la transició com a TM; tal com característiques morfològiques, cinètiques, etc. [1].

1.3 Temperatures de transformació

Les temperatures de transformació són un conjunt característic de temperatures que sorgeixen en les TM sota condicions hidrostàtiques. Aquestes són:

- M_S (Martensite Start): indica la temperatura a la qual comença la transformació d'austenita a martensita.
- M_F (Martensite Finish): és la temperatura a la qual la transformació directa acaba.
- A_S (Austenite Start): anàloga a M_S , és la temperatura a la qual comença la transformació inversa de martensita a austenita.
- A_F (Austenite Finish): és la temperatura a la qual la transformació inversa acaba.
- T_0 : és la temperatura a la qual l'austenita i la martensita estan en equilibri termodinàmic.

Hi ha una sèrie de relacions entre aquestes temperatures donat que les TM presenten histèresis, les quals són $M_S < A_F$ i $M_F < A_S$. L'amplada de la histèresis pot varia bastant; pot ser petita o casi inexistent per transformacions termoelàstiques en cristalls de gran qualitat, o molt àmplia en les no termoelàstiques. Aquestes variacions estan relacionades amb la composició de l'aliatge, la macro- i la microestructura del material.

Totes les temperatures de transformació, excepte la T_0 , s'han de determinar de forma experimental; usant, per exemple, mètodes de resistència elèctrica entre altres mètodes. Tot i això, aquests mètodes són aproximats i saber a quina temperatura comença o acaba una transformació és una cosa difícil de conèixer. Es pot trobar una relació entre T_0 i les altres quatre temperatures, per trobar dita relació cal primer explicar els conceptes de treball de fricció i de l'energia elàstica emmagatzemada [1].

- Treball de fricció: treball degut al moviment de la interfície entre l'austenita i la martensita.
- Energia elàstica emmagatzemada: energia relacionada amb els canvis de volum i forma durant la transformació, aquesta energia es emmagatzemada durant la transformació directa i alliberada durant la transformació inversa.

Salzbrenner and Cohen [2] observaren que en el cas d'una interfície d'un monocristall durant la transformació directa sota un refredament constant la temperatura de la interfase era constant amb un valor T_g . El mateix per la transformació inversa amb un valor T_r . Cap d'aquestes dues temperatures és equivalent a T_0 , això vol dir que la transformació necessita d'un sobreescalfament/sobrefredament per dur-se a terme. El perquè d'aquesta diferència és el treball de fricció, si aquest treball és el mateix tant per la transformació directa com per la inversa els valors absoluts del sobrefredament, $T_0 - T_g$, i del sobreescalfament, $T_r - T_0$, són idèntics. D'aquesta manera, podem trobar la temperatura d'equilibri com

$$T_0 = \frac{T_g + T_r}{2} \quad (1.1)$$

Salzbrenner and Cohen [2] demostraren que les temperatures T_g i T_r eren equivalents a M_S i A_F respectivament. Així,

$$T_0 = \frac{M_S + A_F}{2} \quad (1.2)$$

1.4 Efecte de memòria de forma i Superelasticitat

L'efecte de memòria de forma (SME) és un dels comportaments clau que va fer que l'interès per aquests materials fos tant alt, a més està estretament relacionat amb la TM. En el procés de la TM podem distingir dues fases cristal·logràfiques amb diferent simetria, aquestes són l'austenita i la martensita. L'austenita, que és la fase a altes temperatures, té una major simetria i usualment és una fase cúbica; en canvi, la martensita, que és la fase a baixes temperatures, té una simetria menor i pertany a sistemes cristal·logràfics tipus tetragonal, ortoròmbic, trigonal o monoclínic.

Com a conseqüència d'aquesta transformació d'una fase amb alta simetria a una amb baixa simetria es produeixen variants martensítics, és a dir, el material pot adoptar diferents orientacions donat que la martensita és degenerada (hi ha diverses configuracions que són energèticament equivalents amb diferent orientació cristal·logràfica). Aquestes variants martensítics són de gran importància en el SME. Primer perquè les variants poden canviar la seva orientació a través d'esforços externs (donat que l'esforç fa que una orientació sigui energèticament més favorable que una altra; i la forma no es recupera en retirar l'esforç); i segon perquè donat que totes les variants martensítics provenen de la mateixa orientació de la fase austenítica, les variants martensítics convergeixen durant la transformació inversa. En resum, podem transformar el material cap a una variant martensítica i llavors fer la transformació inversa cap a austenita eliminant la deformació creada. Aquest darrer concepte és el SME, un material amb aquesta propietat pareix capaç de recuperar de forma permanent una deformació, recordant la seva forma original [1,3].

La superelasticitat (SE) és un comportament induït per esforços externs en el qual també hi ha variants martensítics, com en el SME. De fet consisteix en induir la TM a temperatures superiors a A_F mitjançant l'aplicació d'un esforç. Aquest comportament ha generat interès donat que els materials que el presenten tenen un llarg abast de recuperació de les deformacions de fins un 9%, la recuperació elàstica d'un material metàl·lic convencional és d'uns 0.2%.

Hi ha dos fenòmens que poden ocórrer depenent de a quin rang de temperatures aplica'm esforç al material: carregar a una temperatura entre M_S i A_F o carregar a una temperatura més elevada que A_F .

En el primer cas, una part o tota la martensita serà estable sense necessitat d'un esforç extern. Llavors, si la TM és induïda dins el rang de temperatures mencionat una part o tota la martensita es mantindrà en la fase martensítica després de deixar d'aplicar esforç. Per recuperar la forma original haurem de encalenticar el material a temperatures pròximes a A_F .

En el segon cas, la martensita només serà estable sempre i quan estiguem aplicant esforç. Una vegada deixem d'aplicar esforç la transformació inversa tindrà lloc i la deformació es recuperarà totalment.

1.5 Relació entre les temperatures de transformació i l'esforç aplicat

Les transformacions induïdes per temperatura o per esforç no són fenòmens separats. Les temperatures de transformació i l'esforç crític aplicat tenen efecte un sobre l'altre ja que els dos afecten l'estabilitat de la fase. L'equació que descriu aquesta relació no és altre que l'equació de Clausius-Clapeyron [1,3]. La majoria de les TMs es poden tractar com a sistemes no magnètics sotmesos a un esforç uniaxial σ el qual sofreix una deformació ϵ . És a dir, tenim un treball per unitat de volum del tipus $\partial\omega = -\sigma \partial\epsilon$.

Volem deduir l'equació de Clausius-Clapeyron, per això necessitem usar el primer i el segon principi de la termodinàmica

$$\partial u = \delta q - \delta\omega \quad (1.3)$$

$$\partial s \geq \frac{\delta q}{T} \quad (1.4)$$

on u és l'energia interna, q és la calor intercanviada i s l'entropia, les tres magnituds estan normalitzades per unitat de volum. Podem expressar l'energia lliure de Gibbs per unitat de volum com una funció de les anteriors com

$$g = h - Ts = u - \sigma\epsilon - Ts \quad (1.5)$$

on h és l'entalpia per unitat de volum. Usant les equacions (1.3), (1.4) i (1.5) podem trobar una expressió on la dependència de la temperatura i de l'esforç aplicat de l'energia lliure de Gibbs per unitat de volum és

$$\partial g = -s\partial T - \epsilon\partial\sigma \quad (1.6)$$

per un procés reversible. El sistema estarà en equilibri termodinàmic per una certa temperatura T_0 i un esforç aplicat σ_0 per les quals la diferència d'energia lliure de Gibbs de les dues fases (austenita i martensita) serà zero. Així, aplicant una nova condició d'equilibri a T_0+dT_0 , $\sigma_0+d\sigma_0$ obtenim

$$(\epsilon_M - \epsilon_A)\partial\sigma + (s_M - s_A)\partial T = 0 \quad (1.7)$$

on els índexs M i A corresponen a martensita i austenita respectivament. A partir de l'equació (1.7) podem obtenir l'equació de Clausius-Clapeyron

$$\frac{\partial\sigma}{\partial T} = -\frac{\Delta s}{\Delta\epsilon} \quad (1.8)$$

aquesta equació ens informa de com l'esforç aplicat per induir la transformació canvia amb la temperatura o de com les temperatures de transformació varien per diferents esforços aplicats.

1.6 Efecte de deformació induït per camp magnètic

Les transformacions de fase martensítica induïdes per camp magnètic són un mecanisme anàleg al de les TM induïdes per esforç o temperatura en els SMA convencionals. En aquest mecanisme entren en joc l'energia d'anisotropia magneto-cristal·lina (MAE, Magnetocrystalline Anisotropy energy) i l'energia de Zeeman (ZE, Zeeman Energy) o magnetostàtica.

Durant la TM induïda per camp magnètic hi ha una diferència entre l'energia lliure de Gibbs entre la fase d'origen i la fase resultant, aquesta diferència d'acord a H. E. Karaca et. al. [4] és

$$\Delta G_{\text{total}}^{\text{P} \rightarrow \text{M}}(\mathbf{T}, \sigma, \mathbf{H}) = \Delta G_{\text{ch}}^{\text{P} \rightarrow \text{M}} - \Delta E_{\text{mech}}^{\text{P} \rightarrow \text{M}} + \Delta G_{\text{el}}^{\text{P} \rightarrow \text{M}} + \Delta E_{\text{irr}} + \Delta G_{\text{mag}}^{\text{P} \rightarrow \text{M}} - \Delta G_{\text{MAE}}^{\text{P} \rightarrow \text{M}} \quad (1.9)$$

on $\Delta G_{\text{total}}^{\text{P} \rightarrow \text{M}}(\mathbf{T}, \sigma, \mathbf{H})$ és la diferència d'energia lliure de Gibbs total, la qual ha d'esser necessàriament menor que zero per a que la transformació comenci. ΔG_{ch} és la diferència d'energia química entre la martensita i la fase d'origen (P → M representa la direcció de la transformació, això és de la fase d'origen cap a martensita). ΔE_{mech} és l'energia elàstica emmagatzemada i ΔE_{irr} és l'energia de dissipació degut als defectes, a la generació de dislocacions i a la fricció. ΔG_{mag} és la diferència en l'energia de Zeeman que podem expressar com

$$\Delta G_{\text{mag}}^{\text{P} \rightarrow \text{M}} = \vec{\mathbf{H}} \cdot \vec{\mathbf{M}}_{\text{parent}}^{\text{S}} - \vec{\mathbf{H}} \cdot \vec{\mathbf{M}}_{\text{martensite}}^{\text{S}} \quad (1.10)$$

on $\vec{\mathbf{H}}$ és el vector del camp magnètic aplicat i $\vec{\mathbf{M}}^{\text{S}}$ és la imantació de saturació. Finalment, $\Delta G_{\text{MAE}}^{\text{P} \rightarrow \text{M}}$ correspon a la diferència entre l'energia d'anisotropia magneto-cristal·lina de la fase d'origen i la martensita; la qual es pot expressar com

$$\Delta G_{\text{MAE}}^{\text{P} \rightarrow \text{M}} = (\mathbf{K}_u \sin \theta)_{\text{parent}} - (\mathbf{K}_u \sin \theta)_{\text{martensite}} \quad (1.11)$$

on K_u és la constant d'anisotropia uniaxial i θ és l'angle entre la direcció del camp aplicat i l'eix fàcil d'imantació del domini de cada fase.

Si la imantació de saturació de l'austenita és major que la de la martensita, llavors el camp magnètic afavoreix l'austenita donant com a resultat una estabilització de l'austenita i una disminució de les temperatures de transformació o un increment en l'esforç crític per a transformacions isoterms. De forma similar, si la MAE de la martensita és major que la de l'austenita, s'observarà un altre cop l'estabilització de l'austenita.

L'efecte de xarxa del camp magnètic depèn de si el terme $\Delta G_{\text{mag}}^{\text{P} \rightarrow \text{M}} - \Delta G_{\text{MAE}}^{\text{P} \rightarrow \text{M}}$ és positiu o negatiu. Si és positiu, llavors la fase d'origen és més estable sota un camp magnètic, és a dir, el camp magnètic pot esser usat per a donar lloc a la transformació de martensita cap a la fase d'origen (aquest cas es dona en aliatges tipus Ni-Mn-Co-In). En canvi si es negatiu el camp magnètic pot esser usat per induir la transformació inversa, és a dir, de la fase d'origen cap a martensita (aquest cas es dona en aliatges tipus Ni-Mn-Ga).

Igual que en els SMA convencionals, l'equació de Clausius-Clapeyron ens serveix per relacionar la temperatura de la TM amb el camp aplicat

$$\frac{dT}{dH} = -\mu_0 \frac{\Delta M}{\Delta S} \quad (1.12)$$

Aquesta equació ens permet veure que podem variar la temperatura a la qual succeeix la TM, segons el signe de ΔM . En general, és necessari aplicar un camp magnètic gran per obtenir variacions importants de la temperatura de transformació (els valors màxims observats són de $dT/dM \approx 5 \text{ K/T}$) [5-7].

1.7 Transformacions martensítics atèrmiques i isotèrmiques

Les TMs es poden classificar com atèrmiques o isotèrmiques depenent de la cinètica de la transformació. Quan la fracció de volum de martensita és creixent/decreixent (TM directa/inversa) amb el temps sense canvis macroscòpics en la força motriu de la transformació (“transformation driving force”), és a dir, la transformació procedeix tot i que la temperatura i l'esforç aplicat o el camp magnètic aplicat es mantenen constants, direm que la TM és isotèrmica. Oposat a aquest comportament, quan la transformació necessita un increment de la força motriu de la transformació per prosseguir direm que la transformació és atèrmica [3,8-10].

Les definicions anteriors són des d'un punt de vista experimental. Podem fer una descripció més propera de l'ús de “tèrmica”; per una banda, per les transformacions isotèrmiques es vol fer referència a que són transformacions a temperatura constant; en canvi, per les transformacions atèrmiques es vol indicar que es duu a terme la transformació sense processos tèrmicament activats, és a dir, en aquest cas l'ús de “tèrmica” vol fer referència a “tèrmicament activat” [8].

1.8 Aplicacions dels aliatges amb memòria de forma

1.8.1 Aplicacions no mèdiques

Unes de les aplicacions principals dels SMA són actuadors i sensors, o algunes vegades una combinació d'aquestes. La capacitat dels SMA de reaccionar davant canvis de temperatura és el que els converteix en bons actuadors, en aquest cas estariem parlant d'actuadors tèrmics. La diferència amb els actuadors ceràmics és que estan capacitats per fer més treball.

Podem parlar de dos tipus d'actuadors SMA, aquesta classificació es fa depenent de com són encalents. El primer tipus són els que quan noten la temperatura adient comencen la TM donant una força correctiva i un cert desplaçament cap al sistema; en canvi, el segon tipus són aquells actuadors que encalents a través d'un fluid, ja sigui un líquid o un gas (aire), o mitjançant un corrent elèctric (efecte Joule). El primer tipus actua depenent de l'ambient i el segon quan se li demana.

El mecanisme dels actuadors és senzill, quan s'encalenteix l'aliatge aquest re-forma creant una deformació. Aquesta deformació crea una expansió en contra de la força externa la qual és aplicada a un objecte situat en la direcció d'expansió. Aquest mecanisme té la seva limitació en la magnitud de la

força externa, és a dir, si pel domini de temperatures de treball, la força és massa gran comparada amb la corba d'equilibri esforç-temperatura per a la re-transformació, l'aliatge no transformarà a austenita.

1.8.2 Aplicacions mèdiques

Per poder ser usats de forma òptima en aplicacions mèdiques els SMA han de complir uns certs requeriments, podem distingir dos grups de requeriments: els generals i els específics. En general el que ha de complir qualsevol SMA és tenir una bona resistència a la corrosió i biocompatibilitat. Els requeriments específics ja depenen de com volem usar el SMA, per exemple per un transplantament d'os necessitem que el material usat tingui un mòdul de Young proper al de l'os.

L'aliatge més usat en aquestes aplicacions és el de Ni-Ti, així i tot existeix controvèrsia en el seu ús degut a la biocompatibilitat. Això és perquè els ions níquel eventualment es poden difondre del material cap al teixit orgànic i, donat que el níquel pur és tòxic, això és perillós per a pacients híper sensibles [11]. Tot i això compleix els requeriments anteriors i el seu avantatge és que té bones propietats mecàniques. Al final sorgiren els SMA lliures de níquel, per a evitar aquests problemes de biocompatibilitat, el més usat és el Ti-Nb [12]. Hi ha estudis que diuen que en realitat els aliatges de Ni-Ti tenen una gran biocompatibilitat, ja que es crea una capa de TiO_2 de forma passiva.

Entre els usos mèdics podem trobar la cirurgia ortopèdica, on s'usa el Ni-Ti. En aquest camp els seus usos són, entre altres, la compressió òssia i la fixació de fractures, l'aplicació de varetes de Ni-Ti per la correcció de l'escoliosi i l'ús de cargols per a cirurgia d'ossos petits. Un altre ús és en els ossos deformats; en aquest cas el que es fa és implantar-lo dins l'os deformat en forma de martensita i després s'encalenteix fins a assolir la temperatura corporal, moment en el qual es produeix la transformació cap a austenita que era la forma original del material (contrària a l'os) i així el material exerceix un esforç de forma continua a l'os.

També té el seu ús en ortodòncia com a filferros per a les dents. Gràcies a la SE pot ésser estirat induint la TM i llavors ajustat a les dents del pacient. Un avantatge sobre els altres aliatges és que produeix un esforç constant durant la transformació i, a més a més, requereix un manteniment menys freqüent.

Un últim exemple és en l'ús de stents, tubs en forma cilíndrica sense bases, per millorar la circulació sanguínia. Aquests s'introdueixen en forma martensítica i s'encalenteixen fins a assolir la temperatura corporal. En aquest moment es produeix la transformació cap a austenita, fent que el material s'expandeixi obrint els conductes sanguinis.

1.9 Aliatges Ni-Mn-Ga-Cu

En aquest treball es presenta una primera caracterització d'alguns aliatges de Ni-Mn-Ga-Cu. L'interès d'aquests aliatges se centra en que, per un cert domini de composicions, tenen un comportament metamagnètic "invers" comparat amb els aliatges metamagnètics més coneguts (per

exemple Ni-Mn-In, Ni-Mn-Sn (+Co)). És a dir, la transformació martensítica és també una transformació magnetosructural però podem passar d'una fase austenita paramagnètica a una martensita ferromagnètica. Tot i que inicialment els aliatges Ni-Mn-Ga-Cu van ser desenvolupats amb la idea de tenir una transformació magnetostructural “convencional” (austenita ferromagnètica-martensita paramagnètica o feblement magnetitzada), com per exemple en l'aliatge $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{33}\text{Ga}_{17}\text{Cu}_4$ [13], l'exploració d'altres composicions, en particular amb contingut més alt en Cu, ja van manifestar un comportament metamagnètic “invers”, com és el cas del $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{18}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_7$ que es pot obtenir per solidificació ràpida [14]. Aquest comportament, apart de significar un altre tipus de transformació magnetostructural menys coneguda i que pot ser interessant pel que fa a l'aplicació com a material magnetocalòric [15], ofereix una altra característica: donat que l'aplicació del camp magnètic afavoreix/estabilitza la fase d'alta imantació (la martensita en aquest cas), l'aplicació d'un esforç extern (aplicat a $T > M_s$) afavoreix també l'aparició de la fase martensita. Així doncs, es podrien dissenyar actuadors que, combinant amb un esforç extern, necessitarien de camps magnètics més baixos per funcionar.

La caracterització presentada en aquest treball s'ha centrat en l'estudi de les temperatures, canvis d'entalpia i canvis d'entropia de la transformació, i com es veuen modificades pel canvi de l'ordre atòmic, induït per diferents velocitat de refredament des de la temperatura on la fase alta temperatura és estable.

2. Instrumentació utilitzada i procediment experimental

2.1. Instrumentació utilitzada

- **Forn d'inducció.**

Mitjançant l'ús d'una bobina, la qual envolta un gresol on prèviament s'hi ha dipositat el material a fondre, on fem circular corrent altern a alta intensitat, generem un camp magnètic variable en el temps, en conseqüència es creen els corrents de Foucault. Aquests corrents el que fan es crear pèrdues d'energia per l'efecte Joule, més concretament el que fan és transformar formes útils d'energia (com la cinètica) en calor no desitjat. El procés descrit és el principal del forn; però no és l'únic que s'hi duu terme, el forn esta connectat a una bomba de buit amb la qual extraiem l'aire de la cambra on té lloc la fosa dels materials. Un cop s'ha fet el buidat, s'hi injecta argó, un gas inert per a tenir una atmosfera controlada dins la cambra i així ens assegurem d'obtenir una mostra de major qualitat, sense oxidació. També hi ha connectat al forn un tub per on fem entrar aigua per tal de refrigerar el sistema.

- **Forn d'arc.**

Es col·loquen els materials a fondre damunt un platet amb diferents motlles segons la mostra final que es vulgui obtenir, en el nostre cas en forma de botó. Sobre aquest platet es troba la punta metàl·lica que es sotmesa a un potencial molt gran (un pocs kV) respecte dels materials a

fondre, per tal de crear l'arc voltaic que usarem per fondre la mostra. La punta metàl·lica es pot moure per tal de fondre de forma homogènia tota la mostra. Igual que en el forn d'inducció tenim connectada una bomba de buit per tal d'extraure l'aire i injectar-li argó i, també, el refredament per aigua. Per tal d'assegurar-se que la mostra final és homogènia es va fer el procés unes quantes vegades.

- **Serra de disc de diamant.**

Aquest aparell s'ha usat per tallar les mostres obtingudes en els dos forns a fi d'obtenir les mostres per analitzar en el DSC. El mecanisme consisteix en una serra que gira a poques revolucions i un braç metàl·lic on es posa la mostra a tallar i uns pesos, els quals són per fer que la mostra es vagi tallant a poc a poc a causa d'aquest pes. Per tal de tallar la gruixa desitjada hi ha un pern micromètric que per cada volta completa es mou mig mil·límetre.

- **DSC (Differential Scanning Calorimetry).**

Aquest aparell s'usa per detectar canvis de fase, principalment de primer ordre, és a dir, s'ha usat per a saber si les mostres transformaven (presentaven la TM). Es col·loca en una cambra la mostra a estudiar i una mostra de referència, de massa similar a la nostra mostra. Per tal d'analitzar els possibles canvis de fase de la mostra, el DSC la sotmet a canvis de temperatura controlats, és a dir, amb rampes de temperatura dT/dt constants, per exemple de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, típicament a 10 K/min . Per tal d'arribar a temperatures baixes s'usa el nitrogen líquid.

2.2. Procediment experimental

Per dur a terme l'estudi sobre l'aliatge NiMnGa-Cu es va preparar un aliatge amb valor nominal Cu = 5.5 en 20 g. El valor nominal fa referència al percentatge atòmic (at%) de coure que conté el nostre aliatge. És a dir, el nostre aliatge es pot preparar tenint en compte la composició $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25-x}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_x$ on x és el at% de Cu que afegim al nostre aliatge. Quan substituïm el Mn per Cu el que s'aconsegueix és reduir gradualment l'interval de temperatura entre la TM i la transició magnètica. Zongbin Li et. al. [14]

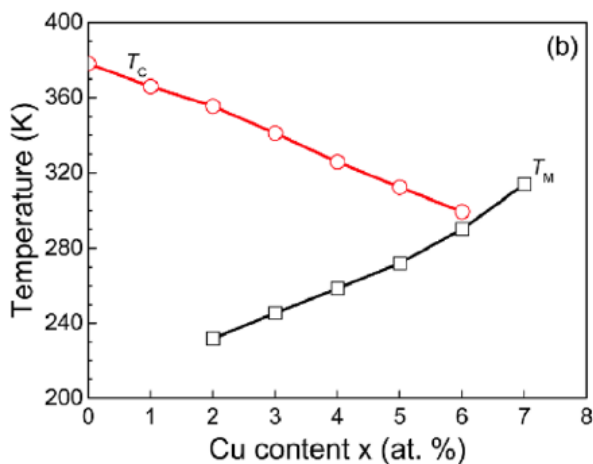


Figura 1. Dependència composicional de la T_M i T_C^A [14].

van dur a terme un estudi sobre aquest aliatge amb diferents valors nominals ($x = 0, 1, 2, \dots, 7$ (at%)) i van obtenir que quan s'incrementa el percentatge de Cu la temperatura de transformació martensítica T_M (calculada com $T_M = \frac{M_S + M_F + A_S + A_F}{4}$) augmenta de forma monòtona amb un ritme mitjà de $14\text{ K per } \%$ atòmic de Mn substituït per Cu, aquest fet es pot atribuir a la disminució del volum de la cel·la unitat i l'increment de les concentracions electròniques degudes al dopatge amb Cu. Per

altra banda, la temperatura de transició magnètica T_C^A de l'austenita (determinada a partir de les corbes

del DSC, on es pot veure com una inflexió de la línia de base) es redueix monòtonament a un ritme aproximat de 13 K per àtom de Mn substituït per Cu, comportament que pot provenir de l'afebliment de les interaccions d'intercanvi Mn-Mn degut a afegir un àtom no magnètic (Cu).

En la taula següent hi ha els valors mesurats i els teòrics de l'aliatge elaborat.

	Níquel (g)	Manganès (g)	Gal·li (g)	Coure (g)
Teòric	9.6258	3.5128	5.7154	1.1460
Mesurat	9.6205	3.7200	5.7201	1.1448

S'ha pesat cada element amb una balança electrònica amb una precisió de deumil·lèsimes de gram. Cada element ve en diferents formes, la qual cosa dificulta obtenir exactament els valors teòrics. En el cas del Mn es va afegir més del que tocava ja que quan es fon en els forns és l'element que té més pèrdues, en concret es va afegir aproximadament un 6% més del valor teòric. Un altre aspecte a comentar sobre els elements era el seu percentatge de puresa, tots els elements usats tenen un 99.99% menys el Ni que té un 99.9%, i la relació electró-àtom per cada element és 10 e/a pel Ni, 7 e/a pel Mn, 3 e/a pel Ga i 11 e/a pel Cu (en global l'aliatge té una relació electró-àtom de 7.72 e/a; calculada com $e/a = \sum_n \frac{v_n m_n}{100}$ on n és el número d'àtoms de l'aliatge, v_n és el nombre d'electrons de valencià de l'àtom i m_n és el percentatge atòmic (at%)).

Un cop es van tenir els elements amb les quantitats desitjades es va dur a terme la primera fosa al forn d'inducció, d'on es va obtenir una mostra en forma cilíndrica. D'aquesta mostra es van tallar els extrems (figura 2), ja que si hi ha impureses és més probable que es trobin en els extrems, usant una



Figura 2. Cap (forma de con) i peu tallats de la mostra inicial fosa al forn d'inducció.

maquina de disc (disc recobert de diamant) a baixes revolucions. Llavors, es van tallar dos cops 1 mm de cada extrem obtenint 4 mostres que es van anomenar com C1, C2, P1 i P2 (la nomenclatura prové de cap "C" i peu "P"), per tal d'analitzar possibles diferències de composició. Aquestes mostres es van sotmetre a un tractament tèrmic per tal d'homogeneïtzar-les; el que es va fer va ser encapsular les mostres en quars (fent-hi el buit i reomplint d'argó, ambdues coses varies vegades) per tal d'evitar l'oxidació/deposició d'altres materials en

el procés d'homogeneïtzació i es van deixar dins el forn a 900 °C durant 24 hores. Quan es van treure del forn es van refredar en aigua a temperatura ambient trencant el tub de quars; aquest refredament

ràpid evita retenir fases que no siguin austenita o martensita. També cal mencionar que totes les mostres es van enviar per fer una anàlisi EDX.

La tècnica EDX s'usa per obtenir la composició real d'un determinat material de forma precisa. L'anàlisi EDX consisteix en l'emissió secundària de raigs X que s'obté quan s'excita una mostra amb una font emissora de raigs X, aquesta radiació incideix en les capes internes dels àtoms de la mostra expulsant els electrons creant una transició deguda a la transició dels electrons externs cap a les vacants deixades pels interns. Aquesta transició crea un excés energètic que és dissipat en forma de fonons (radiació de fluorescència), aquesta radiació és diferent per a cada element i així podem identificar els diferents elements de la nostra mostra (la quantitat de cada element ve determinada per la intensitat del senyal rebut).

El tros restant de la mostra obtinguda pel forn d'inducció es va refondre en el forn d'arc, obtenint una mostra en forma de botó (figura 3). D'aquesta mostra es van tallar primer dos extrems, ja que les



Figura 3. Imatge de la mostra després de refondre-la al forn d'arc.

mostres que s'obtidrien serien molt petites, i, llavors, igual que abans dos trossos de cada costat de aproximadament 1.5 mm més un altre tros extra per enviar a fer un anàlisi EDX. Així es van obtenir 5 mostres més que es van anomenar com L1, L2, L3, L4 i microscopi; només les quatre primeres es van usar per fer l'anàlisi al DSC, l'altre es va enviar per fer un anàlisi EDX. Com abans es van sotmetre les mostres al mateix tractament tèrmic amb la diferència que enlloc de deixar-les 24 hores hi van estar 95 hores, després es van refredar de la mateixa forma que les anteriors.

Després de la primera tanda de mesures es van agafar les mostres L2 i L3 i es van sotmetre a un nou tractament tèrmic. La mostra L2 es va posar al forn durant 1 hora a 500 °C i després es va deixar refredar lentament, fins a temperatura ambient. La mostra L3 es va posar al forn durant 30 minuts a 700 °C i es va deixar refredar lentament, també fins a temperatura ambient. Finalment, es van agafar les mostres L4 i L2 que es van posar al forn a 500 °C durant 1 hora i a 700 °C durant 1 hora respectivament. La mostra L4 es va deixar refredar lentament, en canvi aquest cop la mostra L2 es va refredar ràpidament posant-la dins aigua quan es va treure del forn.

S'ha dispostat també de l'aliatge amb valor nominal $Cu = 7.5$, elaborat pel grup de Física de Materials, per tal de veure les diferències amb el canvi de composició. Hi havia cinc mostres que es van anomenar com LLX, on X indica el número de la mostra de 1 a 5. Les dues primeres es van sotmetre al mateix tractament tèrmic que les mostres C i P i, posteriorment, es van sotmetre a un nou tractament tèrmic diferent per a cada mostra: la mostra LL1 es va sotmetre a 500 °C durant 1 hora i es va deixar refredar

lentament; i la mostra LL2 es va sotmetre a 700 °C durant 30 minuts, també es va refredar lentament. Les altres tres mostres es van sotmetre a un únic tractament tèrmic, 36 hores a 900 °C, i es van refredar ràpidament en aigua com les mostres C i P. També es va disposar de dos anàlisis EDX fets pel grup de Física de Materials, un d'una mostra amb el tractament tèrmic de 24 hores a 900 °C més refredament ràpid (en aigua) i l'altre d'una trinxa d'aliatge de Cu = 7.5 fosa al forn d'arc.

Abans de fer les mesures amb el DSC totes les mostres s'han netejat, és a dir, s'han polit amb paper de vidre a l'aigua per tal d'eliminar l'òxid i altres contaminants que s'han dipositat a la superfície de les mostres durant els tractaments tèrmics, un cop polides les mostres es posaven al DSC una darrera l'altre. Per a cada mostra es programava el DSC amb un mètode, el qual consistia en refredar fins a -120 °C i després encaletir-la fins a 100 °C. Un cop s'arribava a les temperatures límits es mantenia en aquesta temperatura durant 1 minut per tal d'assegurar que s'assolia correctament aquesta temperatura. El ritme d'augment/disminució de temperatura en el mètode és de 10 °C/min. Per a cada mostra es feien dos cicles amb el mateix mètode. El DSC a la vegada que aplica el mètode desitjat va guardant les dades (quantitat de calor i temperatura de pic són les que es mostraran més endavant) que, posteriorment, podem tractar amb un programa del mateix DSC.

3. Resultats

3.1 Mostres C i P

Aquestes mostres varen ser les primeres a ser analitzades, el tractament tèrmic aplicat va ser 24 hores a 900 °C més trempat en aigua (24h@900°C+WQ). A continuació es mostra una taula on s'han recollit la calor emesa o absorbida durant la transformació i la temperatura del pic de la transformació.

		Refredament			
Mostra	Cicle	Q (J g ⁻¹)	T _p (°C)	T _p (K)	Q/T _p (J kg ⁻¹ K ⁻¹)
C1	1	-4,8 ± 0,1	-16,6 ± 0,1	256,6 ± 0,1	-18,7 ± 0,4
	2	-4,7 ± 0,1	-16,3 ± 0,1	256,9 ± 0,1	-18,3 ± 0,4
C2	1	-4,0 ± 0,1	-28,2 ± 0,1	245,0 ± 0,1	-16,4 ± 0,4
	2	-3,9 ± 0,1	-28,0 ± 0,1	245,2 ± 0,1	-16,0 ± 0,4
P1	1	-4,1 ± 0,1	-26,3 ± 0,1	246,9 ± 0,1	-16,6 ± 0,4
	2	-4,1 ± 0,1	-26,1 ± 0,1	247,1 ± 0,1	-16,6 ± 0,4
P2	1	-4,4 ± 0,1	-23,5 ± 0,1	249,6 ± 0,1	-17,6 ± 0,4
	2	-4,4 ± 0,1	-23,2 ± 0,1	250,0 ± 0,1	-17,7 ± 0,4
		Escalfament			
Mostra	Cicle	Q (J g ⁻¹)	T _p (°C)	T _p (K)	Q/T _p (J kg ⁻¹ K ⁻¹)
C1	1	4,8 ± 0,1	-11,4 ± 0,1	261,7 ± 0,1	18,3 ± 0,4
	2	4,6 ± 0,1	-10,4 ± 0,1	262,7 ± 0,1	17,6 ± 0,4
C2	1	3,9 ± 0,1	-22,9 ± 0,1	250,3 ± 0,1	15,6 ± 0,4
	2	3,9 ± 0,1	-22,5 ± 0,1	250,6 ± 0,1	15,5 ± 0,4
P1	1	4,1 ± 0,1	-18,7 ± 0,1	254,4 ± 0,1	16,0 ± 0,4
	2	4,0 ± 0,1	-18,6 ± 0,1	254,6 ± 0,1	15,9 ± 0,4
P2	1	4,4 ± 0,1	-17,5 ± 0,1	255,7 ± 0,1	17,2 ± 0,4
	2	4,4 ± 0,1	-17,2 ± 0,1	256,0 ± 0,1	17,1 ± 0,4

Si ens fixem tant en el refredament com en l'escalfament podem veure com les temperatures de pic dels dos cicles de la mostra C1 donen un valor, en mitjana, força diferent al de les altres mostres. Això

pot ser degut a que la mostra C1 té una composició un poc diferent de la resta. En les altres mostres veiem una temperatura de pic més semblant.

Per tal de comprovar que la composició de les mostres no s'allunya de la teòrica es van fer les anàlisis EDX. Aquestes anàlisis ens aportaven diferents mesures de la composició (es donaven en % tant en pes (wt%) com en at%, es van collir les dades en at%) i es va fer una mitjana d'aquestes, aquesta mitjana serà la que es mostrarà a continuació en una taula.

	Mostra C1	Mostra C2	Mostra P1	Mostra P2	Teòric
Mn (at%)	22.6	21.6	22.3	21.4	19.5
Ni (at%)	49.0	49.6	49.1	49.5	50.0
Ga (at%)	22.0	22.3	22.6	22.6	25.0
Cu (at%)	6.4	6.5	6.0	6.5	5.5
e/a	7.85	7.86	7.81	7.84	7.72

Com podem veure ens surt que tenim més Mn del que tocaria; això és degut, com ja s'havia comentat anteriorment, a que es va posar Mn de més per tal de pal·liar les possibles pèrdues en les foses. Tot i així, tampoc s'allunya massa del valor teòric. En el cas del Ni és on tenim el valor més semblant al teòric i en el Ga i en el Cu tenim valors que difereixen però són propers al teòric. S'ha calculat la relació e/a per a veure si hi havia diferències entre les mostres, però com podem veure els resultats són semblants entre ells. Les mostres C1 i C2 són les que presenten un valor més alt i haurien de transformar més amunt, però això només succeeix en el cas de la mostra C1. Aquestes diferències alhora de transformar poden provenir de la velocitat de trempat.

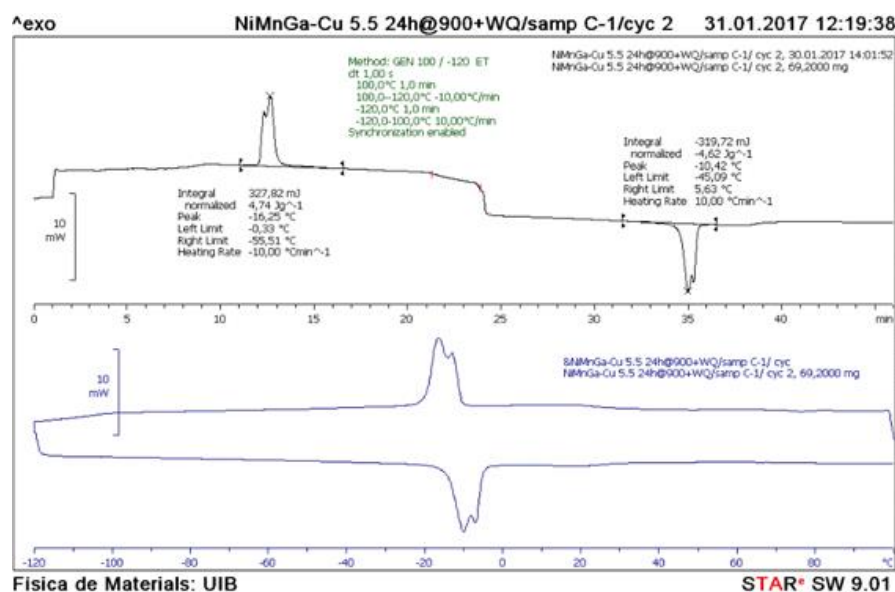
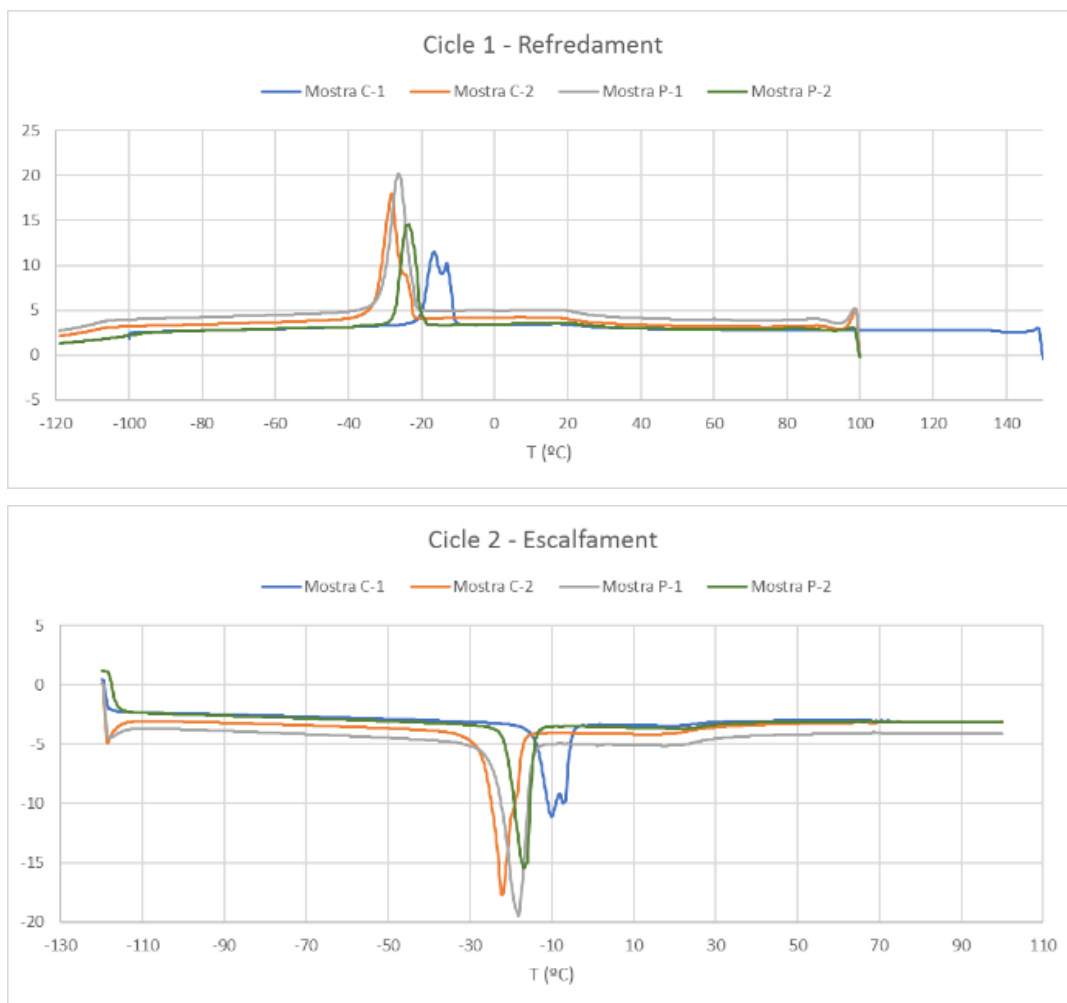


Figura 4. Exemple d'una gràfica feta amb el software del DSC

A la figura 4 podem veure un exemple d'una gràfica feta amb el programa d'anàlisi de dades del DSC. En aquest programa podem seleccionar el pic i demanar-li que ens doni els seus valors, d'aquesta manera és com s'han determinat els valors que s'han mostrat anteriorment. La gràfica de dalt és la corba que crea el DSC per defecte, aquesta és la senyal de sortida en mW enfront del temps. La gràfica de baix és el senyal de sortida enfront de la temperatura de referència (en totes les representacions fetes, tant en aquest apartat com en els següents, és gràfica el mateix: senyal de sortida en mW enfront de la temperatura de referència).

El que s'ha fet ha estat agafar els valors pel cycle 1 del refredament i pel cycle 2 de l'escalfament per comparar les corbes.



Com ja havíem dit abans, aquí podem veure com per les mostres C2, P1 i P2 la temperatura de pic és més semblant; en canvi, la mostra C1 ja té el pic més desplaçat.

3.2 Mostres L

Les mostres L són les de la segona refosa amb el forn d'arc. Com s'ha dit abans, a algunes d'aquestes mostres se'ls hi va aplicar un o varis tractaments tèrmics addicionals després del tractament tèrmic general d'homogeneïtzació, per tal de veure l'efecte del canvi d'ordre atòmic de l'aliatge en la TM (en

particular sobre les temperatures de transformació). Com abans és presentarà una taula amb tots els valors mesurats.

			Refredament			
Tract Term	Mostra	Cicle	Q (J g ⁻¹)	T _p (°C)	T _p (K)	Q/T _p (J kg ⁻¹ K ⁻¹)
95h@900+WQ	L1	1	-3,8 ± 0,1	-22,3 ± 0,1	250,9 ± 0,1	-15,3 ± 0,4
		2	-3,8 ± 0,1	-21,4 ± 0,1	251,7 ± 0,1	-15,0 ± 0,4
	L2	1	-3,6 ± 0,1	-19,2 ± 0,1	253,9 ± 0,1	-14,3 ± 0,4
		2	-3,4 ± 0,1	-16,4 ± 0,1	256,8 ± 0,1	-13,3 ± 0,4
	L3	1	-4,5 ± 0,1	-17,9 ± 0,1	255,3 ± 0,1	-17,5 ± 0,4
		2	-4,1 ± 0,1	-16,4 ± 0,1	256,7 ± 0,1	-16,0 ± 0,4
	L4	1	-4,5 ± 0,1	-21,6 ± 0,1	251,5 ± 0,1	-17,9 ± 0,4
		2	-4,6 ± 0,1	-20,7 ± 0,1	252,5 ± 0,1	-18,1 ± 0,4
95h@900+WQ/1h@500+sl cl	L2	1	-3,8 ± 0,1	-1,9 ± 0,1	271,2 ± 0,1	-14,0 ± 0,4
		2	-3,5 ± 0,1	-1,2 ± 0,1	272,0 ± 0,1	-12,7 ± 0,4
95h@900+WQ/30'@700+sl cl	L3	1	-4,9 ± 0,1	1,3 ± 0,1	274,4 ± 0,1	-17,8 ± 0,4
		2	-4,6 ± 0,1	2,5 ± 0,1	275,7 ± 0,1	-16,8 ± 0,4
95h@900+WQ/1h@500+sl cl/ /1h@700+WQ	L2	1	-3,6 ± 0,1	-20,5 ± 0,1	252,6 ± 0,1	-14,3 ± 0,4
		2	-3,5 ± 0,1	-20,0 ± 0,1	253,1 ± 0,1	-13,9 ± 0,4
95h@900+WQ/1h@500+sl cl	L4	1	-5,3 ± 0,1	-2,2 ± 0,1	270,9 ± 0,1	-19,4 ± 0,4
		2	-4,8 ± 0,1	-1,9 ± 0,1	271,3 ± 0,1	-17,6 ± 0,4
			Escalfament			
	Mostra	Cicle	Q (J g ⁻¹)	T _p (°C)	T _p (K)	Q/T _p (J kg ⁻¹ K ⁻¹)
L1		1	3,9 ± 0,1	-13,9 ± 0,1	259,3 ± 0,1	15,1 ± 0,4
		2	3,9 ± 0,1	-13,7 ± 0,1	259,5 ± 0,1	15,1 ± 0,4
L2		1	3,7 ± 0,1	-12,9 ± 0,1	260,2 ± 0,1	14,3 ± 0,4
		2	3,8 ± 0,1	-10,3 ± 0,1	262,8 ± 0,1	14,4 ± 0,4
L3		1	4,8 ± 0,1	-11,3 ± 0,1	261,8 ± 0,1	18,4 ± 0,4
		2	4,2 ± 0,1	-2,2 ± 0,1	271,0 ± 0,1	15,6 ± 0,4
L4		1	4,8 ± 0,1	-13,2 ± 0,1	259,9 ± 0,1	18,4 ± 0,4
		2	4,6 ± 0,1	-11,2 ± 0,1	261,9 ± 0,1	17,4 ± 0,4
L2		1	4,0 ± 0,1	12,2 ± 0,1	285,3 ± 0,1	13,8 ± 0,4
		2	3,4 ± 0,1	12,6 ± 0,1	285,8 ± 0,1	11,8 ± 0,4
L3		1	5,0 ± 0,1	14,5 ± 0,1	287,6 ± 0,1	17,4 ± 0,4
		2	4,4 ± 0,1	15,4 ± 0,1	288,5 ± 0,1	15,1 ± 0,4
L2		1	3,7 ± 0,1	-13,7 ± 0,1	259,4 ± 0,1	14,1 ± 0,4
		2	3,7 ± 0,1	-13,6 ± 0,1	259,6 ± 0,1	14,3 ± 0,4
L4		1	5,6 ± 0,1	11,6 ± 0,1	284,7 ± 0,1	19,5 ± 0,4
		2	4,5 ± 0,1	12,2 ± 0,1	285,4 ± 0,1	15,8 ± 0,4

Si ens fixem amb les primeres mesures de la temperatura de pic, pel refredament, per les quatre mostres podem veure com són semblants entre elles excepte la mostra L3 que és la que més difereix i el cicle 2 de la mostra L2 que té 3 °C de diferència amb el valor del cicle 1, això fa que també tingui un valor més distanciat del valor mitjà de les altres mesures. En quan a l'escalfament (figura 5, més avall), podem observar el mateix comportament que abans amb la diferència que el cicle 2 de la mostra L3 dóna un valor de temperatura de pic molt diferent al del cicle 1. En la figura 2 s'han representat les corbes per l'escalfament de la mostra L3. Podem observar com no tenim un únic pic ben definit, els dos tenen la mateixa forma però el que fa que hi hagi tanta diferència entre el valor de la temperatura de pic d'un cicle a un altre és que un té un pic més pronunciat que l'altre.

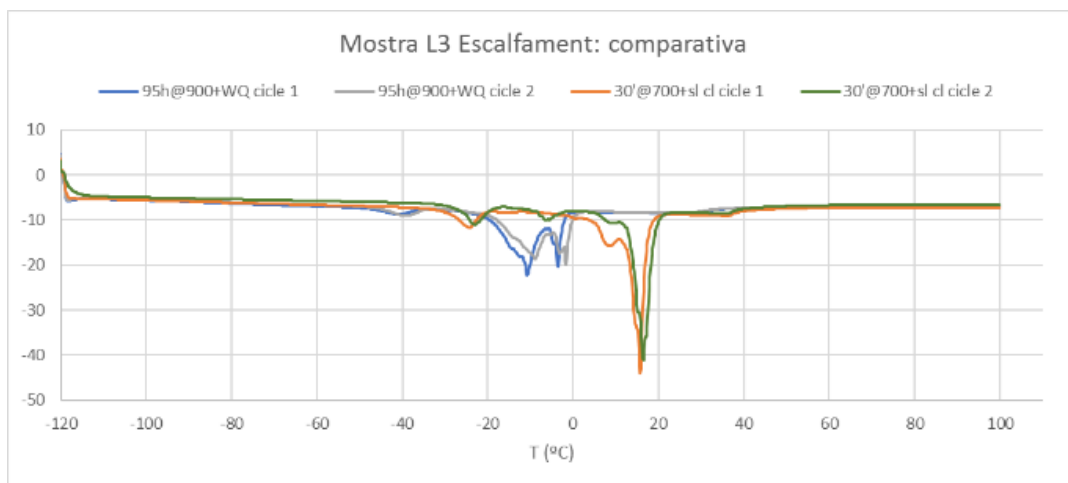
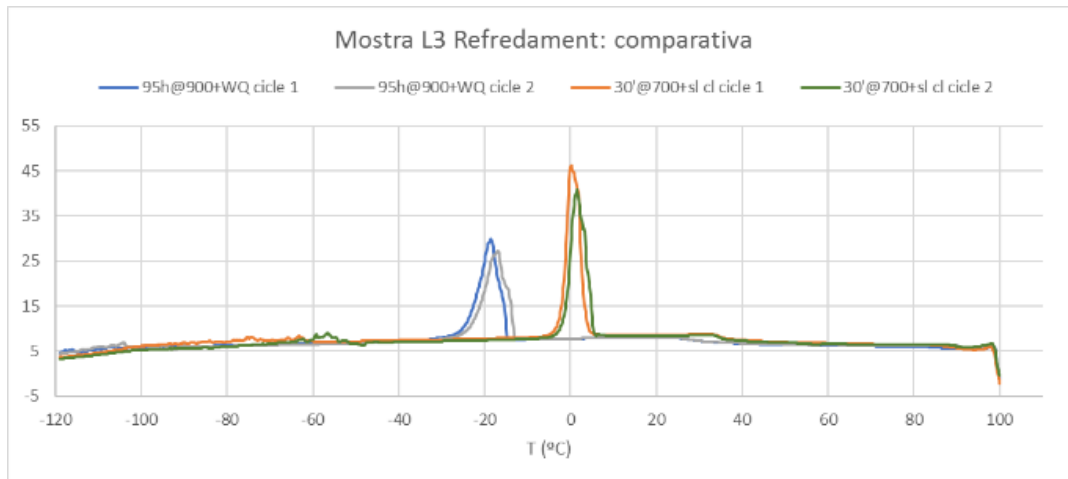


Figura 5: Representació de l'escalfament de la mostra L3

Degut a aquests pics poc definits es varen escollir les mostres L2 i L3 per aplicar un tractament tèrmic addicional i veure si s'aconseguien uns resultats més semblants; la qual cosa podem veure que es va aconseguir. Per tant, podem dir que les diferències inicials es podien deure a que les mostres no fossin del tot homogènies i després del tractament tèrmic addicional s'homogeneïtzessin adequadament.

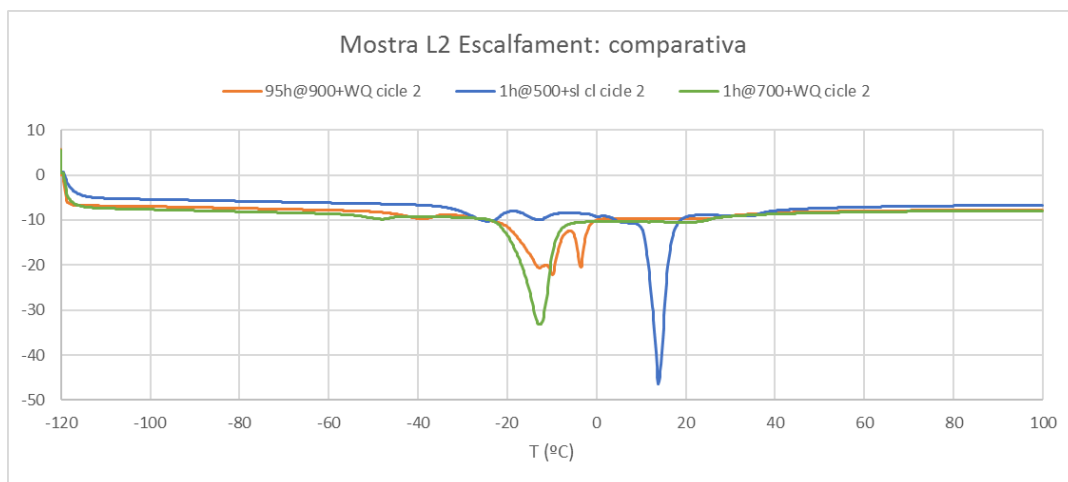
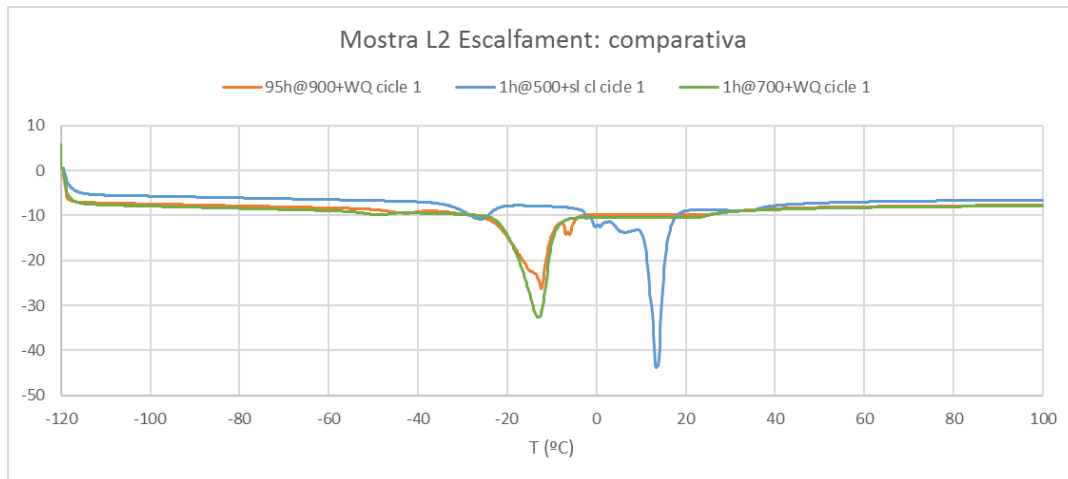
En quan als tractaments tèrmics aplicats, podem veure en el cas de una hora a 500 °C més refredament lent (1h@500°C+slow cooling) per les mostres L2 i L4 com la temperatura de pic ha augmentat quasi de la mateixa forma tant pel refredament com per l'escalfament amb un augment d'uns 20 °C. Pel tractament tèrmic aplicat a la mostra L3 (30'@700°C+slow cooling) veiem que també hi ha hagut un augment d'uns 20 °C. Així doncs, podem concloure que l'increment de l'ordre atòmic produït pels tractaments de refredament lent, respecte al tractament d'homogeneïtzació inicial, resulta en un increment de les temperatures de transformació. Addicionalment, els efectes del tractament a 500 °C o 700 °C es poden considerar equivalents. En el cas del segon tractament tèrmic per la mostra L2 (1h@700°C+WQ) podem observar com la temperatura de pic torna a disminuir uns 20 °C, és a dir, s'ha revertit el que havia fet l'anterior tractament tèrmic, confirmant-se que el canvi produït pel refredament lent no era degut a un efecte permanent. Per tant, observant els resultats podem dir que el tipus de refredament aplicat en cada tractament tèrmic ens fa augmentar o disminuir la temperatura de pic; quan és trempat per aigua (refredat ràpidament) disminueix i quan és refredat lentament augmenta degut a l'efecte de l'ordre.

A continuació es mostraran les representacions de les corbes del refredament i l'escalfament per la mostra L3, tant del primer tractament tèrmic com del segon i així es podrà apreciar millor el resultat obtingut.



En el cas del refredament podem observar com la temperatura de pic ha augmentat, com s'havia comentat, uns 20 °C. Per l'escalfament és on el nou tractament tèrmic mostra millor els seus resultats; podem observar com ara sí que tenim uns pics ben definits i amb un valor de temperatura de pic semblant, també veiem l'augment en uns 20 °C d'aquesta.

Més avall es poden veure les gràfiques per l'escalfament de la mostra L2 pels dos cicles. Es mostra només l'escalfament ja que presentava un pic poc definit pel tractament tèrmic general, com ja s'havia comentat abans, i pel refredament només tornariem a veure el desplaçament dels pics, és a dir, l'augment en la temperatura de pic. Així es pot veure, un cop més, com els tractaments tèrmics addicionals han definit el pic, igual que en la mostra L3. Aquest cop es mostren en dues representacions diferents el cicle 1 i el 2, això és així per un tema de claredat visual (com que tenim un tractament tèrmic més que en la mostra L3 es veia bé l'augment/disminució de la temperatura de pic però no tant el que s'ha comentat que es volia mostrar).



Com hem dit els tractaments tèrmics addicionals han definit millor el pic; en aquest cas els pics pels dos cicles del tractament tèrmic general són semblants als de la mostra L3 per l'escalfament, però en la mostra L2 no hi ha una diferència tant gran entre cicles ja que els dos tenen el mateix pic pronunciat. També podem apreciar l'augment de la temperatura de pic en 20 °C en el cas del refredament lent i la disminució d'aquest, també en 20 °C, en el cas del refredament ràpid.

Finalment, anem a parlar sobre la composició de les mostres L. En aquest cas, a diferència de les mostres C i P, només es va enviar una mostra, la qual no era cap de les usades al DSC, a fer un anàlisi EDX. A continuació es presentarà la mitjana de les mesures de l'EDX.

	Ni	Mn	Ga	Cu
Mostra	50.6	21.0	22.2	6.3
Teòric	50.0	19.5	25.0	5.5

Podem observar com els resultats són semblants al de les mostres C i P. En el cas de les mostres C i P teníem, en mitjana, un valor de Mn de 21.5. Per la mostra tipus L veiem que tenim un valor menor,

això és degut probablement a les refoses que es varen fer en el forn d'arc. En conseqüència es van tenir pèrdues de Mn; és per aquest motiu que es va decidir afegir més Mn del que tocava, ja que aquestes possibles pèrdues eren conegudes. Pel Ni obtenim el valor més semblant i pel Ga i el Cu, com en les mostres C i P, el valor es distància del teòric, possiblement degut a la dispersió.

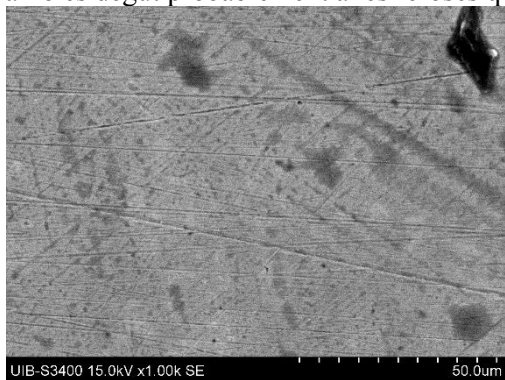


Figura 6. Imatge de la mostra L enviada a fer l'EDX, feta amb el microscopi electrònic. Àrea afectada de 400 per 500 μm .

En la figura 6 podem veure una imatge feta amb el microscopi electrònic, es poden apreciar retxes profundes causades pel poliment amb paper de vidre. En la imatge no s'aprecia un patró que ens indiqui si la mostra està en fase d'austenita o martensita a temperatura ambient.

3.3 Mostres LL

Les mostres LL són les que corresponen al valor nominal del Cu = 7.5, a continuació es presentarà una taula amb els valors mesurats.

Tract Term	Mostra	Cicle	Refredament			
			Q (J g^{-1})	T_p ($^{\circ}\text{C}$)	T_p (K)	Q/ T_p ($\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$)
24h@900+WQ	LL1	1	-7,7 \pm 0,1	54,6 \pm 0,1	327,8 \pm 0,1	-23,6 \pm 0,3
		2	-7,7 \pm 0,1	56,2 \pm 0,1	329,4 \pm 0,1	-23,3 \pm 0,3
	LL2	1	-1,4 \pm 0,1	17,5 \pm 0,1	290,6 \pm 0,1	-4,9 \pm 0,3
		2	-6,3 \pm 0,1	57,7 \pm 0,1	330,9 \pm 0,1	-18,9 \pm 0,3
24h@900+WQ/1h@500+sl cl	LL1	1	-7,0 \pm 0,1	63,4 \pm 0,1	336,6 \pm 0,1	-20,9 \pm 0,3
2		-6,7 \pm 0,1	64,7 \pm 0,1	337,9 \pm 0,1	-19,9 \pm 0,3	
24h@900+WQ/30'@700+sl cl	LL2	1	-6,4 \pm 0,1	65,9 \pm 0,1	339,0 \pm 0,1	-18,8 \pm 0,3
2		-5,7 \pm 0,1	66,2 \pm 0,1	339,3 \pm 0,1	-16,9 \pm 0,3	
36h@900+WQ	LL3	1	-7,2 \pm 0,1	48,3 \pm 0,1	321,5 \pm 0,1	-22,4 \pm 0,3
		2	-7,4 \pm 0,1	47,4 \pm 0,1	320,5 \pm 0,1	-23,2 \pm 0,3
	LL4	1	-9,5 \pm 0,1	46,1 \pm 0,1	319,3 \pm 0,1	-29,8 \pm 0,3
		2	-9,3 \pm 0,1	48,5 \pm 0,1	321,6 \pm 0,1	-29,0 \pm 0,3
	LL5	1	-8,6 \pm 0,1	47,0 \pm 0,1	320,2 \pm 0,1	-26,9 \pm 0,3
		2	-8,7 \pm 0,1	47,7 \pm 0,1	320,8 \pm 0,1	-27,0 \pm 0,3
			Escalfament			
			Q (J g^{-1})	T_p ($^{\circ}\text{C}$)	T_p (K)	Q/ T_p ($\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$)
LL1		1	4,8 \pm 0,1	71,2 \pm 0,1	344,3 \pm 0,1	14,0 \pm 0,3
		2	4,9 \pm 0,1	75,2 \pm 0,1	348,4 \pm 0,1	14,0 \pm 0,3
LL2		1	2,7 \pm 0,1	76,2 \pm 0,1	349,3 \pm 0,1	7,8 \pm 0,3
		2	4,2 \pm 0,1	78,2 \pm 0,1	351,4 \pm 0,1	11,9 \pm 0,3
LL1		1	5,6 \pm 0,1	78,4 \pm 0,1	351,6 \pm 0,1	15,9 \pm 0,3
		2	5,5 \pm 0,1	79,2 \pm 0,1	352,4 \pm 0,1	15,6 \pm 0,3
LL2		1	4,8 \pm 0,1	81,9 \pm 0,1	355,1 \pm 0,1	13,4 \pm 0,3
		2	4,6 \pm 0,1	82,3 \pm 0,1	355,4 \pm 0,1	12,9 \pm 0,3
LL3		1	6,7 \pm 0,1	68,1 \pm 0,1	341,3 \pm 0,1	19,7 \pm 0,3
		2	7,2 \pm 0,1	66,8 \pm 0,1	339,9 \pm 0,1	21,1 \pm 0,3
LL4		1	7,5 \pm 0,1	62,6 \pm 0,1	335,8 \pm 0,1	22,3 \pm 0,3
		2	8,7 \pm 0,1	63,3 \pm 0,1	336,4 \pm 0,1	25,8 \pm 0,3
LL5		1	8,2 \pm 0,1	65,1 \pm 0,1	338,2 \pm 0,1	24,1 \pm 0,3
		2	8,2 \pm 0,1	65,8 \pm 0,1	338,9 \pm 0,1	24,0 \pm 0,3

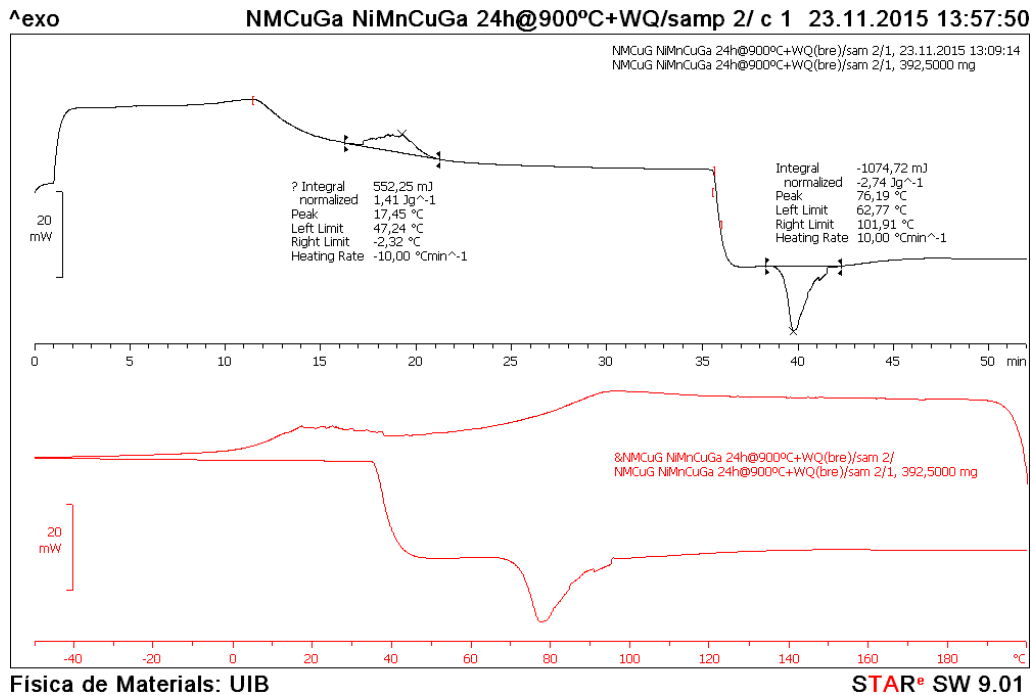


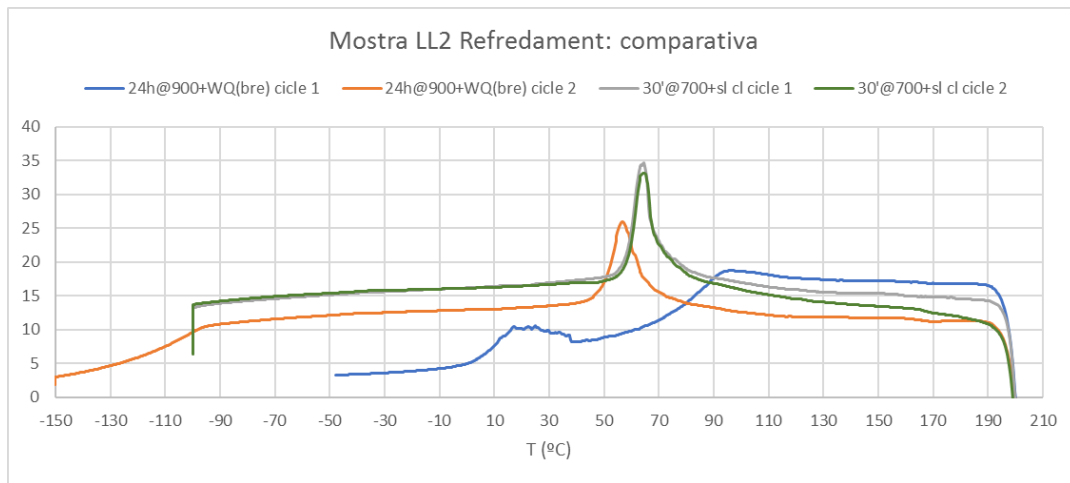
Figura 7: Gràfica del DSC per la mostra LL2 cicle 1

Anem a comentar els resultats per les mostres LL1 i LL2 enfront de les LL3, LL4 i LL5, és a dir, pels tractaments tèrmics amb WQ (water quenching, trempat per aigua). Ens podem fixar com les temperatures de pic aconseguides no són semblants, ja que difereixen en 10 °C. Això pot ser degut a una diferència en la composició de les mostres i/o per l'efecte de l'ordre degut a diferents velocitats de trempat. També cal comentar per la mostra LL2 d'aquest mateix tractament tèrmic la diferència entre cicles pel refredament, com podem veure entre els dos cicles hi ha una diferència d'uns 40 °C. Si observem la figura 7 de més amunt, podem veure com el pic en qüestió no està definit. Si comparem amb el cas de la mostra L3 almenys tenim un pic un poc definit però en aquest cas no s'arriba a definir, és per aquest motiu que la temperatura de pic dona un resultat tant diferent entre els dos cicles. Igual que abans veiem que amb els posterior tractament tèrmic l'error en el pic s'arregla.

A diferència d'abans, les temperatures de pic pels tractaments tèrmics en refredament ràpid presenten unes diferències més grans. Tant en el refredament com en l'escalfament hi ha una diferència, en mitjana, de 10 °C. Essent en el cas del tractament tèrmic de 24h@900°C+WQ més altes que en el tractament tèrmic de 36h@900°C+WQ, aquesta diferència podria ser deguda al temps que les mostres van estar dins el forn o bé a la composició. També podria ser degut a diferent velocitat de trempat però de ser així no seria una diferència tant gran.

Els tractaments tèrmics de refredament lent aplicats posteriorment a les mostres LL1 i LL2 augmenten, com abans en les mostres L, la temperatura de pic en uns 9 °C pel refredament i en uns 5 °C per l'escalfament. A continuació es mostrarà una representació de les corbes del refredament per la

mostra LL2, així podrem comprovar visualment com s'aconsegueix un pic ben definit i com augmenta la temperatura de pic.



Finalment, anem a parlar dels anàlisis EDX. Com ja havíem dit abans, un dels anàlisis és d'una de les mostres en tractament 24h@900+water quenching (mostra LL1 o LL2) i l'altre és d'una llesca o trinxa del mateix aliatge refosa al forn d'arc. A la taula següent podem veure els resultats obtinguts enfront del valor teòric per una composició de valor nominal Cu = 7.5.

	Ni	Mn	Ga	Cu
Mostra	51.5	17.8	22.0	8.8
Trinxà	49.9	17.6	23.8	8.7
Teòric	50.0	17.5	25.0	7.5

El primer que podem veure és que en aquest aliatge no varen prendre la precaució de posar Mn de més per si s'evaporava o en varen afegir molt poc de més. En quan als altres elements el resultat del Ni, com en les altres mostres, és el que més s'assembla al valor teòric. El Ga i el Cu tenen més diferència però com abans deu esser degut a la dispersió.

En la figura 8 (imatge cedida pel grup de Física de Materials), veiem una gràfica de la magnetització enfront de la temperatura (cicle d'histeresi). Aquesta s'ha fet usant una termobalança, aquest aparell detecta canvis en la magnetització quan la mostra passa de ferromagnètica a paramagnètica gràcies als canvis en el pes aparent, que disminueix o augmenta depenent si la mostra és atreta o repelida per l'iman que té incorporat la termobalança. El que succeeix és que l'aliatge Ni-Mn-Ga-Cu amb valor nominal Cu = 7.5 té un comportament metamagnètic "invers", és a dir, com s'ha comentat abans la transformació martensítica és d'austenita paramagnètica a martensita ferromagnètica.

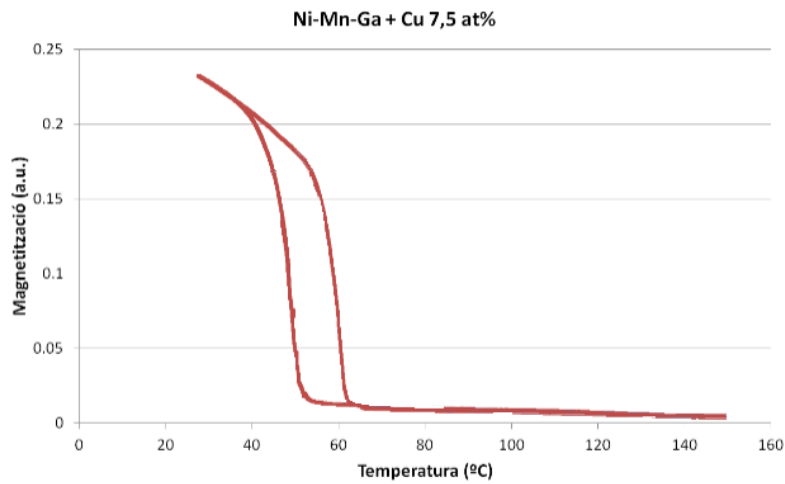


Figura 8. Gràfica $M(T)$ feta amb la termobalança.

4. Conclusions

Totes les mostres analitzades han acabat transformats correctament, les que no transformaven en algun cicle o han acabat fent en els tractaments tèrmics aplicats posteriorment. Per tant, en aquest sentit s'han obtingut resultats satisfactoris.

Per les mostres de valor nominal $\text{Cu} = 5.5$ hem vist que el que ens variava la temperatura de pic era el tipus de refredament aplicat. En el cas de refredament ràpid (tremprat per aigua) obteníem unes temperatures de pic menors, en mitjana pel refredament aproximadament $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ i per l'escalfament uns $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$; i en el cas de refredament lent obteníem unes temperatures de pic majors, en mitjana d'uns $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ pel refredament i uns $13\text{ }^{\circ}\text{C}$ per l'escalfament. L'augment de la temperatura de pic obtingut en els tractaments tèrmics de refredament lent va ser revertit en el tractament tèrmic posterior amb refredament ràpid, això ens indica que els efectes del refredament lent no eren permanents.

En quant a les mostres de valor nominal $\text{Cu} = 7.5$ seguim observant el mateix comportament, en termes de temperatura de pic, per tractaments tèrmics en refredament lent o ràpid que en les mostres de $\text{Cu} = 5.5$. Tot i així, en les mostres de $\text{Cu} = 5.5$ l'augment/disminució de la temperatura de pic no variava del refredament a l'escalfament essent aproximadament de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$; però en les mostres de $\text{Cu} 7.5$ aquests canvis en la temperatura de pic sí que variaven entre refredament i escalfament. Aquest fet pot ser degut a que les mostres tenen diferent composició i per tant no es veuen afectades de la mateixa forma pels tractaments tèrmics.

En general, es pot veure com per l'aliatge de $\text{Cu} = 5.5$ les temperatures de pic són menors que en les de $\text{Cu} = 7.5$ amb una diferència entre elles d'uns $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. En la figura 1 de l'apartat 2.2 podem veure com és el comportament esperat.

Referències

- [1] P. Wollants, J.R. Roos, L. Delaey. Thermally- and stress-induced thermoelastic martensitic transformations in the reference frame of equilibrium thermodynamics. *Progr. Mat. Sci.* 37 (1993) 227.
- [2] R.J. Salzbrenner and M. Cohen. On the thermodynamics of thermoelastic martensitic transformations. *Acta Metallurgica*, 27(5):739-748, May 1979.
- [3] L. Delaey. Diffusionless transformations. Materials Science and Technology, vol. 5, Phase Transformations in Materials, P. Haasen, ed. ; VCH, 1991.
- [4] Haluk E. Kalaka, Ibrahim Karaman, Burak Basaran, Yang Ren, Yuny I. Chumlyakov, and Hans J. Manier. Magnetic Field-Induced Phase Transformation in NiMnCoIn Magnetic Shape-Memory Alloy---A New Actuation Mechanism with Large Work Output. *Advanced Functional Material*, March (2009), 983-998.
- [5] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, T. Kanomata and K. Ishida, Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation. *Nature* 439 (2006) 957.
- [6] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, Y. Sutou, K. Oikawa, A. Fujita, K. Ishida. Metamagnetic shape memory effect in a Heusler-type Ni₄₃Co₇Mn₃₉Sn₁₁ polycrystalline alloy. *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 192513.
- [7] J.M. Barandiarán, V.A. Chernenko, E. Cesari, D. Salas, J. Gutiérrez, P. Lázpita. Magnetic field and atomic order effect on the martensitic transformation of a metamagnetic alloy. *J. Phys.: Condens. Matter* 25 (2013) 484005.
- [8] T.B. Massalski. Comments concerning some features of phase diagrams and phase transformations. *Mat. Trans.* 51 (2010) 583
- [9] S. Kustov et al. Isothermal and athermal martensitic transformations in the B2-R-B19' sequence in Ni-Ti shape memory alloys. *Scripta Mat.* 63 (2010) 1240
- [10] J.I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, V. Sánchez-Alarcos, S. Kustov, E. Cesari. Non-equilibrium martensitic transformation in metamagnetic shape memory alloys. *J. All. & Comp.* 5365 (2012) 5277.
- [11] B. Berthelville. Porous single-phase NiTi processed under Ca reducing vapor for use as a bone graft substitute. *Biomaterials*, 27(8):1246-1250, March 2006.
- [12] Y. Fukui, T. Inamura, H. Hosoda, K. Wakashima, and S. Miyazaki. Mechanical properties of a Ti-Nb-Al shape memory alloy. *Materials Transactions*, 45(4):1077-1082, 2004.
- [13] C. Jiang, J. Wang, P. Li, A. Jia, H. Xu. Search for transformation from paramagnetic martensite to ferromagnetic austenite: NiMnGaCu alloys. *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 012501
- [14] Z. Li, N. Zou, C. F. Sánchez-Valdés, J. L. Sánchez Llamazares, B. Yang, Y. Hu, Y. Zhang, C. Esling, X. Zhao, L. Zuo. Thermal and magnetic field-induced martensitic transformation in Ni₅₀Mn_{25-x}Ga₂₅Cu_x (0 ≤ x ≤ 7) melt-spun ribbons. *J. Phys. D. Appl. Phys* 49 (2016) 025002
- [15] S. K. Sarkar, P.D. Babu , A. Biswas , V. Siruguri, M. Krishnan. Giant magnetocaloric effect from reverse martensitic transformation in Ni-Mn-Ga-Cu ferromagnetic shape memory alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 670 (2016) 281e288