

E.T.S. de Ingeniería Industrial,
Informática y de Telecomunicación

**“ELABORACION Y CARACTERIZACION DE
COMPOSITES MULTIFUNCIONALES DE
PIEZOELECTRICOS CERAMICOS Y ALEACION CON
MEMORIA DE FORMA MAGNETICA”**



Grado en Ingeniería Mecánica

Trabajo Fin de Grado

Alumno: Adrián Díaz Martínez De Moréntin

Tutores: Vicente Sánchez Alarcos

Juan Jesús Beato López

Pamplona, 28 de Junio de 2017

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	4
1.1. Aleaciones con memoria de forma	4
1.1.1. La transformación martensítica	5
1.1.2. Propiedades de las aleaciones con memoria de forma	9
1.1.3. Aleaciones Ni-Mn-In	12
1.2. Piezoeléctricos	16
1.3. Efecto magnetoeléctrico	17
1.4. Objetivos	19
2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	20
2.1. Preparación	20
2.1.1. Sierras	20
2.1.2. Horno de arco eléctrico	21
2.1.3. Horno vertical	22
2.2. Caracterización	23
2.2.1. Análisis micriestructural	23
2.2.2. Análisis termo-magnético	24
2.2.3. Análisis electro-magnético	26
3. ELABORACIÓN Y RESULTADOS	30
3.1. Elaboración y optimización de la aleación	30
3.2. Elaboración del composite	39
3.3. Diseño y puesta en marcha del sistema de medida del composite magnetoeléctrico	41
3.3.1. Elaboración de las bobinas	43
3.3.2. Sistema de control	45
3.4. Ensayos experimentales	47
4. CONCLUSIONES	59
5. BIBLIOGRAFIA	60

RESUMEN

Los compuestos magnetoeléctricos presentan un alto interés tecnológico debido a su potencial aplicabilidad en dispositivos multifuncionales tipo actuadores, sensores o transductores. Hasta la fecha, los mayores efectos se han observado en compuestos laminados formados por la unión de una aleación magnetostrictiva y un piezoeléctrico cerámico. El material magnetostrictivo más utilizado es el Terfenol-D, una aleación de hierro y tierras raras que resulta muy cara y requiere campos magnéticos muy elevados. En el presente Trabajo de Fin de Grado se ha llevado a cabo la elaboración y posterior caracterización termomagnética de composites de piezoeléctrico cerámico PZT y aleación con memoria de forma magnética (material con respuesta magnetostrictiva gigante y bajo precio) orientados a la obtención de dispositivos multifuncionales de bajo coste. Una vez elaborado el material, se ha llevado a cabo el diseño, puesta en marcha y validación de un equipo de medida de efectos magnetoeléctricos directo e inverso basado en un sistema de doble bobina y electroimán. La respuesta magnetoeléctrica de los composites elaborados los convierte en una alternativa atractiva para el desarrollo de sensores/actuadores magnetoeléctricos de bajo coste.

Palabras clave: Efecto magnetoeléctrico, compuestos laminados, aleación con memoria de forma metamagnética, piezoeléctrico cerámico, sistema de medida.

ABSTRACT

The magnetoelectric composites have a high technological interest because of their good applicability in multifunctional gadgets like actuators, sensors or transducers. Up to now, the highest effects have been observed in laminar composites created by the union of a magnetostrictive alloy and a ceramic piezoelectric. The most used magnetostrictive material is Terfenol-D, which is an expensive rare-earth and iron alloy that requires large magnetic fields. In order to obtain low-cost multifunctional devices, the elaboration and thermomagnetic characterization of composites created by ceramic piezoelectric and magnetic shape memory alloy (material showing giant magnetostriction and low cost) have been elaborated and characterized in this TFG. On the other hand, a system of measurement of the magnetoelectric effect based on a double coil and electromagnet has been designed, started up and validated. The magnetoelectric response of the elaborated composites has been measured, and it confirms the validity of this material as multifunctional sensor or actuator.

Palabras clave: Magnetoelectric effect, laminated composites, metamagnetic shape memory alloys, ceramic piezoelectric, measurement system

1. INTRODUCCIÓN

El presente Trabajo se ha centrado en la elaboración y caracterización de un composite multifuncional de piezoeléctrico cerámico y aleación con memoria de forma magnética en base Ni-Mn-In-Co orientado al desarrollo de sensores magnetoeléctricos. A continuación, y para una mejor comprensión del trabajo, se presenta una introducción a las principales características y propiedades de los materiales y métodos empleados.

1.1. Aleaciones con memoria de forma

Las aleaciones con memoria de forma, SMA (del inglés, Shape Memory Alloys), son uno de los denominados “materiales inteligentes”, capaces de cambiar sus propiedades físicas y estructurales de un modo reversible y controlable en respuesta a un estímulo externo determinado. En particular, las SMA son unas aleaciones metálicas que se caracterizan por ser capaces de recuperar su forma macroscópica después de sufrir una deformación bajo la aplicación de tensión mecánica o de un campo magnético, obteniéndose deformaciones recuperables de hasta el 10%.

Este cambio que experimentan las SMA se debe a una transformación de fase estructural reversible denominada *transformación martensítica*, producida ante variaciones de temperatura, tensiones mecánicas o cambios magnéticos. Esta transformación también se produce en otros muchos materiales, pero en el caso concreto de las SMA tiene un carácter termo-elástico que las dota de propiedades termomecánicas únicas, tales como la pseudoelasticidad, la memoria de forma, la superelasticidad o la alta capacidad de absorción de vibraciones (amortiguamiento), entre otras [1-3], que hacen que estas aleaciones sean especialmente atractivas, por un lado por su posible aplicación práctica como sensores o actuadores y por otro lado por su aporte al estudio teórico de la física del estado sólido.

Las primeras observaciones del fenómeno de la memoria de forma tuvieron lugar a principios del siglo XX, cuando A. Ölander descubrió la superelasticidad en una aleación Au-Cd en 1932 [4]. Más tarde Greninger y Mooradian observaron en una aleación Cu-Zn [5] cómo ésta podía cambiar de fase y regresar a la fase original en la medida en que crecía o decrecía la temperatura. Todos estos estudios, teóricos y experimentales, culminaron con el descubrimiento realizado por Buehler y sus colaboradores en 1962, en el Naval Ordnance Laboratory, cuando desarrollaron una aleación de Níquel y Titanio que poseía unas excelentes propiedades mecánicas (capacidad de recuperación de grandes deformaciones y estabilidad ante el ciclado).

Esta aleación, bautizada como Nitinol [6], permitió el desarrollo de los primeros dispositivos prácticos basados en aleaciones con memoria de forma. De hecho, pese a que los años posteriores se han descubierto numerosas aleaciones que presentan transformación martensítica termo-elástica, las excelentes propiedades mecánicas del Nitinol, su bio-compatibilidad y su elevada resistencia a la corrosión hacen que todavía hoy siga siendo la aleación más comercializada y la más usada, en aplicaciones que van desde la medicina a la industria aeronáutica.

Por otra parte, a finales del siglo XX se descubrieron algunas aleaciones que presentaban transformación martensítica termoelástica entre fases ferromagnéticas (llamadas aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas, FSMA) que poseían características especiales como resultado del acoplamiento de sus propiedades estructurales y magnéticas. Por ejemplo, en diversas aleaciones cuya temperatura de transformación martensítica es inferior a la temperatura de Curie es posible llegar a una gran deformación macroscópica como consecuencia de la aplicación de un campo magnético externo, lo que abre la puerta al desarrollo de nuevos tipos de controladores o actuadores magnéticos capaces de trabajar a altas frecuencias y sin variación de la temperatura externa. Otra característica importante de las FSMA es la posibilidad de inducir la transformación martensítica mediante la aplicación de un campo magnético externo, lo que supone la aparición de un efecto magnetocalórico gigante y, por lo tanto, un potencial especialmente interesante para el desarrollo de sistemas de refrigeración magnética.

1.1.1. La transformación martensítica

La transformación martensítica es una transformación estructural sólido-sólido entre dos fases con diferente estructura cristalográfica, en la que no existe difusión atómica (es displaciva). Se trata de una transformación de primer orden que consiste básicamente en una deformación homogénea de red controlada por un mecanismo de cizalla de planos atómicos. Por el hecho de ser displaciva, no existe rotura de los enlaces atómicos durante la transformación, siendo los desplazamientos atómicos menores que las distancias interatómicas, de tal forma que la posición relativa de los átomos se mantiene tras la transformación [7]. Esto implica que la nueva fase tendrá la composición y el orden atómico de la fase inicial. Además, como no existe migración atómica, este tipo de transformaciones son independientes del tiempo y el movimiento de la interfase es muy rápido, estando limitado solo por la velocidad de propagación del sonido en el material. La transformación es función de la temperatura y no de la cantidad de tiempo a esa temperatura. Una característica importante debida

al carácter displacivo de la transformación martensítica es que puede producirse a muy bajas temperaturas, donde no es posible ningún proceso de difusión [8].

La transformación martensítica se produce entre dos fases sólidas, una fase de alta temperatura denominada austenita y otra fase de baja temperatura y de menor simetría cristalina, denominada martensita. Al ser de primer orden, absorbe o libera calor en su proceso (debido al cambio de entalpía) y lleva asociada una histéresis térmica, un cambio de volumen y la coexistencia de las dos fases en el rango de temperaturas en el que tiene lugar la transformación. En este tipo de transformaciones, como los desplazamientos atómicos son menores que la distancia interatómica, las interfases entre austenita y martensita son coherentes [9].

Desde el punto de vista cristalográfico, la transformación martensítica consta de dos procesos diferenciados: deformación homogénea de la red cristalina y cizalladura invariante de la nueva red. La deformación homogénea de la red cristalina es el proceso a través del cual pasamos de una estructura totalmente austenítica a una completamente martensítica mediante la cizalladura de determinados planos atómicos [10], como se observa en la figura 1.1a. Las deformaciones que se producen en este proceso pueden generar unas energías elásticas y superficiales en el entorno de la zona transformada que afectan a la transformación martensítica. Para acomodar la nueva estructura y minimizar las energías elásticas y superficiales producidas por las deformaciones se produce una deformación de la nueva red mediante una cizalladura invariante, esto es, un proceso de acomodación sin cambio de estructura, que puede producirse por dos mecanismos distintos; por deslizamiento o por maclado [11-12], tal y como se ilustra en la figura 1.1.

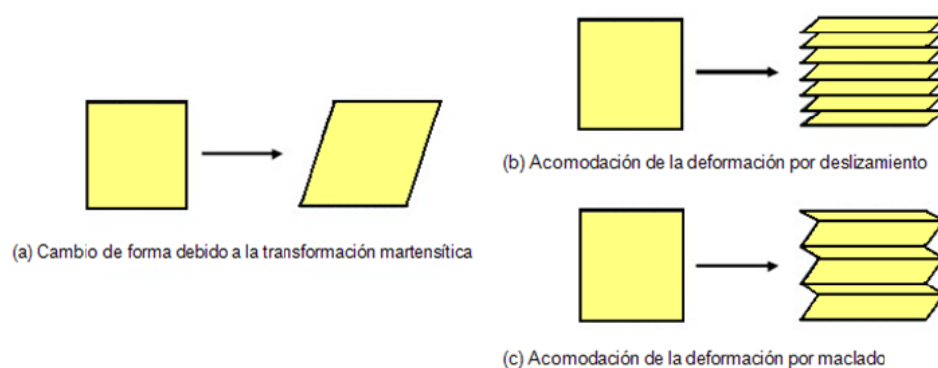


Figura 1.1: Representación de los dos mecanismos de acomodación.

En ambos casos, lo que se consigue es mantener la forma macroscópica del conjunto. La diferencia de estos dos mecanismos radica en que el deslizamiento es un proceso permanente debido a la rotura de enlaces, mientras que el maclado puede acumular

cambios de formas de un modo reversible. Para que el efecto memoria de forma tenga lugar en una aleación, la acomodación debe ser completamente reversible y, por lo tanto, el maclado será el proceso de acomodación predominante.

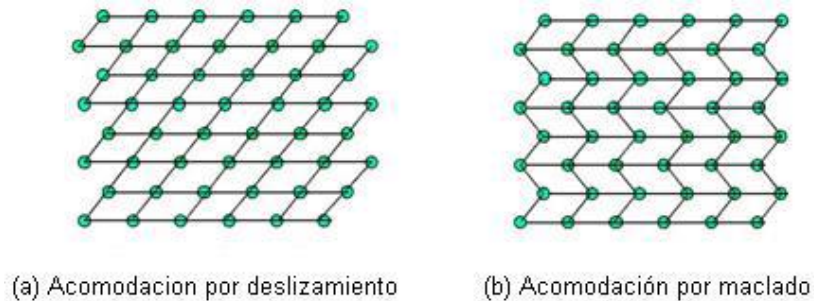


Figura 1.2: Representación de los dos mecanismos de acomodación. Deslizamiento (a), la microestructura es dañada irreversiblemente y maclado (b), la acomodación es reversible, en ambos casos no se alcanzan cambios de volumen sustanciales.

Las fronteras generadas por maclado tienen una energía muy baja y son relativamente móviles. Así, si se aplica un esfuerzo de cizalla externo a la estructura martensítica acomodada por maclado, las fronteras de macla se moverán en la dirección que se acomode mejor a la tensión aplicada (figura 1.3), de modo que las variantes orientadas más favorablemente respecto al esfuerzo aplicado crezcan a expensas de las demás. La consecuencia de mover una frontera de maclado es convertir una orientación o variante en otra. Esta variante será más favorablemente orientada a la tensión aplicada, y en el caso ideal se obtendrá una única variante si el esfuerzo externo aplicado es suficientemente grande. Este proceso se llama demaclado.

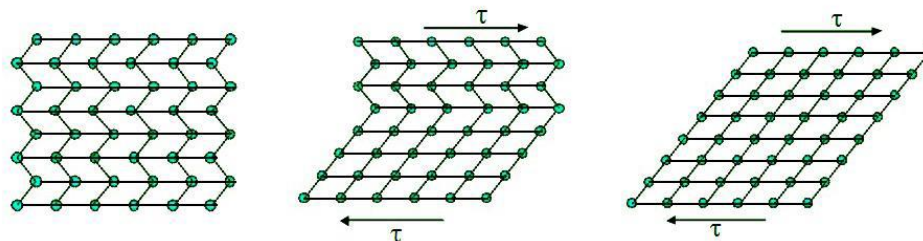


Figura 1.3: Representación del movimiento de las variantes del maclado en la dirección del esfuerzo externo aplicado.

Si la diferencia entre las redes cristalinas (parámetros de red) de las fases austenita y martensita son pequeñas y la acomodación de la nueva fase no produce

deformaciones irreversibles (la acomodación debe ser por maclado), la transformación martensítica se puede considerar como totalmente reversible. A esta transformación se le denomina transformación martensítica termoelástica, y se caracteriza por producirse mediante un crecimiento continuo de la fase martensítica durante el enfriamiento y por el hecho de que la acomodación de la nueva fase en el cristal no lleva consigo deformaciones plásticas irreversibles, por lo que se pueden considerar una transformación reversible y la estructura de la fase austenítica puede ser recuperada tras pasar a la fase martensítica mediante la transformación inversa. Esta transformación con carácter termoelástico es la que se da en las SMA [13].

El mecanismo de formación de la fase martensítica es nucleación y crecimiento. Al enfriar se forman placas de martensita en el seno de la fase austenítica, que continuarán nucleando y creciendo hasta que se detenga el enfriamiento. La transformación continuará al reanudar el enfriamiento. Al calentar, comenzará la transformación inversa desapareciendo las placas de martensita en orden inverso al de formación. De esta forma, se recupera la estructura austenítica original mediante la transformación inversa.

Desde un punto de vista macroscópico, la transformación directa (austenita a martensita) comienza al enfriar por debajo de una temperatura M_s (Martensite start) y finaliza a una temperatura M_f (Martensite finish), cuando toda la fase austenítica se ha transformado a fase martensítica. La transformación inversa ocurre en el calentamiento desde una temperatura A_s (Austenite start), donde empieza la formación de la fase austenítica, hasta una temperatura A_f (Austenite finish) donde toda la fase martensítica se ha transformado a fase austenítica. En la figura 1.6 se representa la fracción de fase transformada en función de la temperatura para una SMA, señalándose las distintas temperaturas de la transformación.

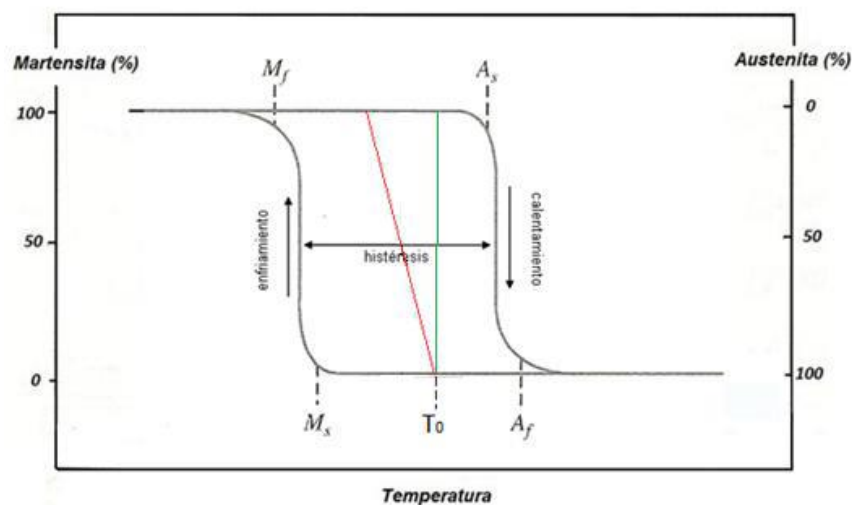


Figura 1.4: Fracción de fase martensítica formada en función de la temperatura. Se representan los siguientes casos: sin término elástico ni disipativo (en verde), con energía elástica pero sin término disipativo (en rojo), proceso real con términos elásticos y disipativos (en negro).

En la figura se ilustra las distintas rutas de transformación martensítica:

- a) Sin términos elásticos ni disipativos (en verde). La transformación tendría lugar a una temperatura exacta T_0 (temperatura de equilibrio).
- b) Sin términos disipativos pero con término elástico (en rojo). La transformación se producirá en un intervalo de temperatura, en vez de a una exacta, pero el camino de la directa y la inversa será el mismo. La presencia de términos elásticos hacen necesario un que se produzca un sobreenfriamiento/sobrecalentamiento para que la transformación pueda tener lugar.
- c) El caso real (en negro) donde además del incremento del intervalo de temperaturas en el que tiene lugar la transformación, producido por los términos elásticos, aparecerá una histéresis provocada por la pérdida de energía en los procesos disipativos.

Debido a la histéresis que posee la transformación martensítica, la transformación directa (austenita-martensita) e inversa (martensita-austenita) no se superponen. Se cumple que $A_s > M_f$ y que $A_f > M_s$. Normalmente el intervalo de temperaturas es entre 20-40 K para materiales con memoria de forma, aunque varía según la aleación y la microestructura.

1.1.2. Propiedades de las aleaciones con memoria de forma

Las aleaciones con memoria de forma poseen unas peculiares propiedades termo-magneto-calóricas debido a las características de la transformación martensítica termoelástica que experimentan. Entre ellas destacan el efecto memoria de forma, la superelasticidad, la deformación inducida por campo magnético y el efecto magnetocalórico.

1.1.2.1. Efecto memoria de forma

Aplicando un esfuerzo a la fase martensítica de una SMA, el material se deformará en el sentido del esfuerzo aplicado, debido a la deformación elástica de la martensita y al crecimiento de las variantes orientadas hacia dicho esfuerzo. Una vez producida la deformación, esta persistirá cuando se elimine la carga. Si, una vez deformado, el material se calienta hasta una temperatura mayor que A_f , se producirá la transformación martensítica inversa y con ella la recuperación de la estructura atómica original. Este proceso de recuperación de la forma estructural de un material deformado mediante el aumento de temperatura se denomina Efecto memoria de forma simple (SME) [9]. Si el material, una vez alcanzada la temperatura A_f , es enfriado

de nuevo por debajo de M_f , no sufrirá cambios (la memoria de forma sólo puede ser reactivada deformando la martensita otra vez). El Efecto memoria de forma se ilustra en la figura 1.5.

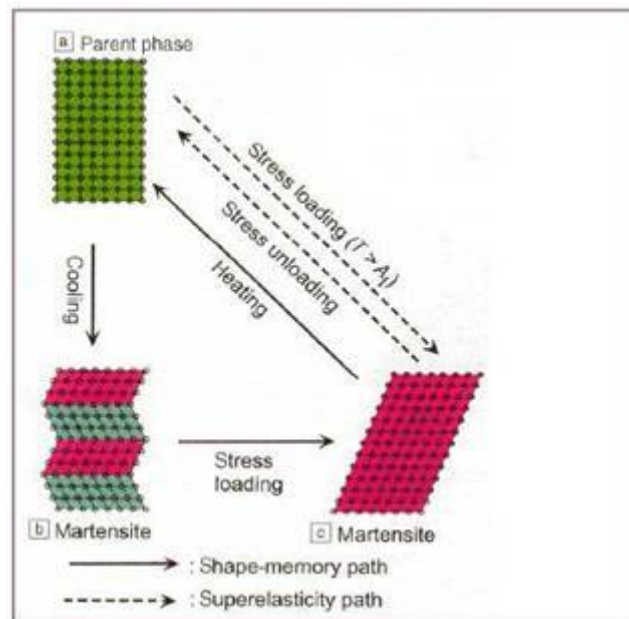


Figura 1.5: Representación atómica del efecto memoria de forma simple.

En el instante (a), a temperaturas mayores que A_f , el material se encuentra en la fase austenítica. Debido al descenso de la temperatura por debajo de M_s , se produce la transformación martensítica en la cual no existe un cambio de forma macroscópica, ya que se produce mediante un proceso de acomodación (b). Una vez alcanzada una temperatura menor que M_f , se aplica una tensión externa que deforma el material debido al crecimiento de las variantes orientadas favorablemente en el sentido del esfuerzo externo (c). Al retirar esta tensión existe una deformación residual que permanece constante en la estructura del material. Si se aumenta la temperatura por encima de A_f , se produce la transformación martensítica inversa con lo que desaparece la deformación del material y se recupera la estructura inicial (a).

1.1.2.2. Súperelasticidad

Se basa en la inducción de la transformación martensítica en la fase austenítica mediante la aplicación de un esfuerzo externo [14]. Esto es posible debido a que el trabajo realizado por la fuerza externa contribuye a la fuerza responsable de la transformación. De esta forma se posibilita que la transformación tenga lugar a temperaturas superiores a las que tiene lugar (M_s) si sólo es inducida por la temperatura. Una vez que el esfuerzo externo es retirado, se produce la transformación inversa desapareciendo la deformación y restaurándose la fase original (figura 1.6).

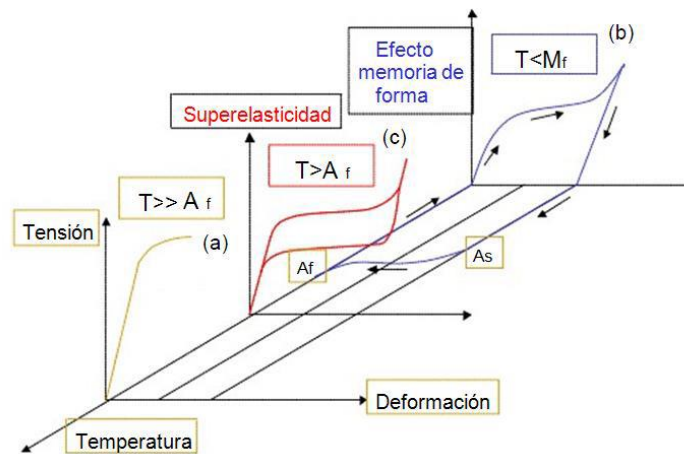


Figura 1.6: Diagrama tridimensional tensión-deformación-temperatura que muestra la deformación y el efecto memoria de forma de una SMA, deformada por debajo de M_f , por encima de A_f y por encima del límite elástico.

Observando la figura 1.6, en la curva (a) la temperatura está muy por encima de A_f , por tanto el material no pasara a la fase de baja temperatura y se comporta como un metal convencional que es tensionado hasta la rotura. En la curva (b) se ilustra el efecto memoria de forma: la aplicación de una tensión a una temperatura menor que M_f causa una gran deformación que es totalmente recuperada con un simple calentamiento por encima de A_f . La curva (c) representa el fenómeno de la superelasticidad: se produce cuando la aleación es deformada al aplicar tensión en fase austenita, formándose una fase martensita provisional (inestable). Cuando se retira la tensión, el material vuelve automáticamente a recuperar la deformación. En algunos materiales que exhiben esta propiedad se han llegado a conseguir deformaciones del 10%, mucho mayores que en los aceros.

1.1.2.3. Efecto memoria de forma magnética

En algunas aleaciones que poseen transformación martensítica termoelástica y además son ferromagnéticas es posible obtener una gran deformación macroscópica mediante la aplicación de un campo magnético, propiedad conocida como MFIS (Magnetic Field Induced Strain) [15]. Dada la correspondencia entre los dominios cristalográficos (variantes de martensita) y los dominios magnéticos, la aplicación de un campo magnético en la fase martensítica de estas aleaciones puede provocar una redistribución de variantes como consecuencia de la redistribución de dominios magnéticos. En particular, si la energía de anisotropía es elevada, las imanaciones estarán fuertemente fijadas a las orientaciones cristalográficas de cada variante. Si dicha energía de anisotropía es mayor que la energía de movimiento de las fronteras de cada variante, la aplicación de un campo magnético creará una presión en la frontera que provocará el crecimiento de las variantes orientadas en la dirección del campo magnético externo. Así, la redistribución de los dominios magnéticos conllevará

la redistribución de dominios cristalinos, lo que supone una deformación macroscópica del material, que permanecerá incluso después de retirar el campo aplicado.

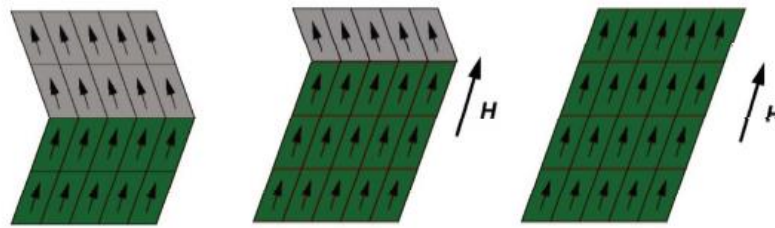


Figura 1.7: Representación de la reorientación de variantes de martensita a causa de la aplicación de un campo magnético (H), en el mismo sentido de este.

Esta propiedad del efecto de forma magnética tiene una principal ventaja frente a la memoria de forma que consiste en que se producen deformaciones con una respuesta mucho más rápida. Esto hace que sean más interesantes para el desarrollo de dispositivos a altas frecuencias. Además se ha demostrado que (con la aplicación de un campo magnético) es posible obtener deformaciones similares a las obtenidas mediante la memoria de forma tradicional.

1.1.3. Aleaciones Ni-Mn-In

En este apartado se procede a explicar las principales características de las aleaciones metamagnéticas Ni-Mn-In dado que en este trabajo se ha utilizado una aleación con la composición $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$.

1.1.3.1. Aleaciones Heusler

Las aleaciones Heusler son compuestos intermetálicos ternarios con una composición estequiométrica X_2YZ que presentan una estructura cristalina de tipo L21, como si fuese una superposición de cuatro redes fcc interpenetradas. Las aleaciones Heusler tienen como peculiaridad que pueden tener carácter ferromagnético aunque ninguno de los elementos de los que esté compuesto sea ferromagnético, lo que ha provocado que sean interesantes para el estudio fundamental del magnetismo desde su descubrimiento en 1903 por parte del alemán Fritz Heusler [16].

Dentro de este tipo de aleaciones tienen gran interés las formadas por Ni-Mn-X, en las cuales el momento magnético se encuentra principalmente en los átomos de Mn [17] y en menor medida en los de Ni. Se ha comprobado que en las aleaciones Heusler de proporciones X_2MnZ si el elemento X es Co o Ni hay un momento magnético entre dicho elemento y el Mn.

En función del elemento X estas aleaciones muestran diferentes propiedades magnéticas (figura 1.8). En estas aleaciones Ni-Mn-Ga, por ejemplo, la transformación martensítica tiene lugar típicamente entre fases ferromagnéticas, siendo el momento magnético mayor en la fase martensítica. En este tipo de martensita ferromagnética es donde se obtienen los grandes valores de MFIS anteriormente citados. Por otro lado, en el caso de aleaciones cuyo elemento X es Sn, Sb o In, la transformación tiene lugar entre una austenita ferromagnética y una martensita con menor momento magnético (paramagnética o magnetismo débil) [18,19,20]. Dado el cambio de imanación que se produce asociado a la transformación estructural, en estas aleaciones, llamadas metamagnéticas, la temperatura de transformación disminuye bajo la aplicación de un campo magnético, según la ecuación de Clasius-Clapeyron $\left(\frac{dT_M}{dH} = -\mu_0 \frac{\Delta M}{\Delta S}\right)$ para transiciones de primer orden. Esto hace posible inducir la transformación, y por lo tanto una deformación macroscópica, con campo magnético. Asimismo, el hecho de que las fases estructurales tengan diferentes características magnéticas da lugar en estas aleaciones a la aparición de un efecto magnetocalórico inverso gigante (disminución de la temperatura al aplicar campo magnético). Estas dos particularidades de las aleaciones metamagnéticas con memoria de forma las hace especialmente interesantes para su uso como sensores/actuadores así como para el desarrollo de dispositivos refrigeradores magnéticos.

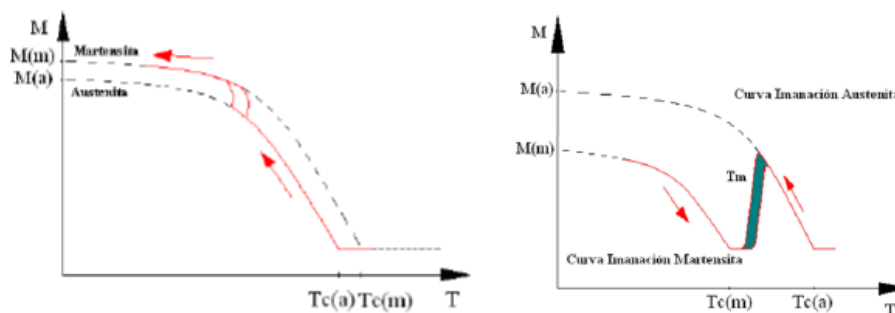


Figura 1.8: De izquierda a derecha, comportamiento magnético de aleaciones Ni-Mn-Ga y Ni-Mn-In, respectivamente.

Hasta la fecha, los mayores desplazamientos de la temperatura de transformación bajo campo magnético (así como los mayores efectos magnetocalóricos) se han observado en aleaciones cuaternarias Ni-Co-Mn-In, donde se han llegado a obtener descensos en la temperatura de transformación de hasta 60 K al aplicar campos de 6 Teslas. Es por ello por lo que se ha elegido este sistema a la hora de desarrollar el presente Trabajo.

1.1.3.3. Influencia de la composición

Tras numerosos estudios se ha demostrado que la transformación martensítica no tiene lugar solo cuando la aleación es estequiométrica, sino que también se da en aleaciones cercanas a ésta. De hecho, se ha comprobado que los distintos parámetros de la aleación varían según la composición. Por ejemplo, en el sistema Ni-Mn-In se ha

observado que conforme disminuye el porcentaje de Indio la temperatura de transformación aumenta [18].

Esta dependencia composicional puede ser establecida en función de la concentración de electrones en la banda de conducción. En 1999 se estableció de forma empírica la relación entre las temperaturas de transformación y el número de electrones por átomo (e/a) [21]. Para calcular esta relación, hay que tener en cuenta los electrones de las capas más externas, en el caso Ni ($3d^8 4s^2$) contribuye con 10 electrones, el Mn ($3d^5 4s^2$) lo hace con 7, el In ($5s^2 5p^1$) y el Co, que sustituye al Ni en la red, contribuye con 9 ($3d^7 4s^2$). El número de electrones por átomo se calcularán pues según la expresión siguiente:

$$e/a = \frac{10 \cdot (Ni_{at\%}) + 9 \cdot (Co_{at\%}) + 7 \cdot (Mn_{at\%}) + 3 \cdot (In_{at\%})}{(Ni_{at\%} + Co_{at\%} + Mn_{at\%} + In_{at\%})}$$

1.1.3.4. Influencia del orden atómico

Está demostrado que en las aleaciones Ni-Mn-In la variación del orden atómico implica una alteración de las temperaturas de transformación así como de las propiedades magnéticas [22]. Dicho orden atómico puede modificarse mediante la variación de la composición de la aleación o a través de diferentes tratamientos térmicos.

En general las aleaciones Heusler cristalizan en una estructura cúbica tipo, posteriormente se ordenan a una estructura B2 y luego a una $L2_1$ para alcanzar la estructura Heusler. Sin embargo, las aleaciones Ni-Mn-In solidifican directamente en la estructura B2 al ser la temperatura de ordenamiento de A2 a B2 superior a la temperatura de solidificación de la aleación. Al continuar enfriando la estructura se transforma en la $L2_1$ típica de las aleaciones Heusler a una temperatura que depende de la composición de la aleación.

En la figura 1.9 pueden verse los dos tipos de estructura en los que se puede encontrar la aleación en fase sólida; en el caso de la estructura B2 los átomos de Ni se sitúan en el centro y los átomos de Mn y In se sitúan indistintamente, mientras que en la estructura $L2_1$ tanto Ni como Mn y In tienen su posición establecida. Esto hace que el parámetro de red de la estructura $L2_1$ sea el doble que el de la estructura B2. En cuanto a los átomos de Co, estos se sitúan en el centro sustituyendo a los átomos de Ni [22,23,24,25].

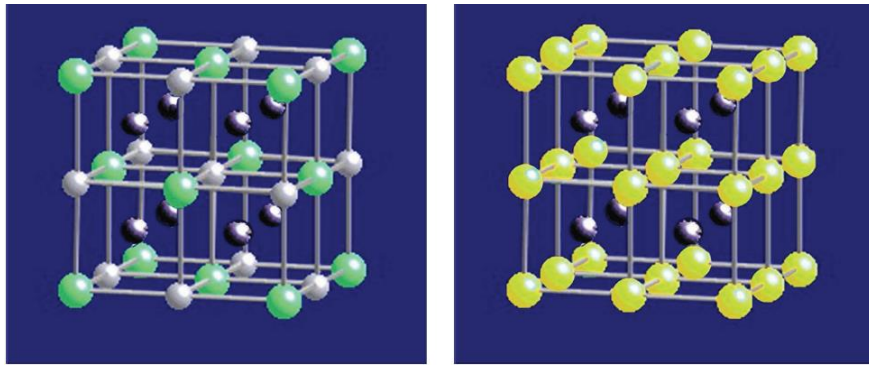


Figura 1.9: Ni_2MnIn con estructuras L2_1 donde los átomos de Ni, Mn y In tienen su posición fija, y B2, donde los átomos de Ni se sitúan en el centro y los átomos de Mn y In se sitúan indistintamente

El ordenamiento atómico perfecto a segundos vecinos, tipo L2_1 , solo se da cuando la aleación Ni_2MnIn es estequiométrica. El orden químico de las aleaciones Ni-Mn-In disminuye al alejarse de la estequiometría dando lugar a un cierto desorden atómico que puede afectar a las propiedades estructurales y magnéticas de dichas aleaciones.

Para una composición determinada, el orden atómico puede modificarse mediante tratamientos térmicos, típicamente de templado y recocido. En particular, conforme aumenta la temperatura de recocido disminuye el grado de orden atómico retenido tras el posterior templado. Con posteriores recocidos a temperaturas moderadas el orden atómico se recupera. Como se ha comentado en el apartado 1.4.2, cuando la aleación se solidifica adopta una estructura B2. En la figura 1.10 puede verse cómo al enfriar una aleación Ni-Mn-In desde el fundido aparece una transición a 973K en la que la aleación comienza a tener estructura L2_1 [22,25]. Al seguir enfriando aumenta el orden atómico hasta que este alcanza el 100% permitido por la estequiometría. Si se enfría lentamente el orden atómico se mantiene. En cambio, al enfriar bruscamente desde temperaturas altas parte del desorden atómico presente a esas temperaturas se retiene a bajas temperaturas. En este caso es necesario volver a calentar en torno a 573K para recuperar el grado de orden de equilibrio.

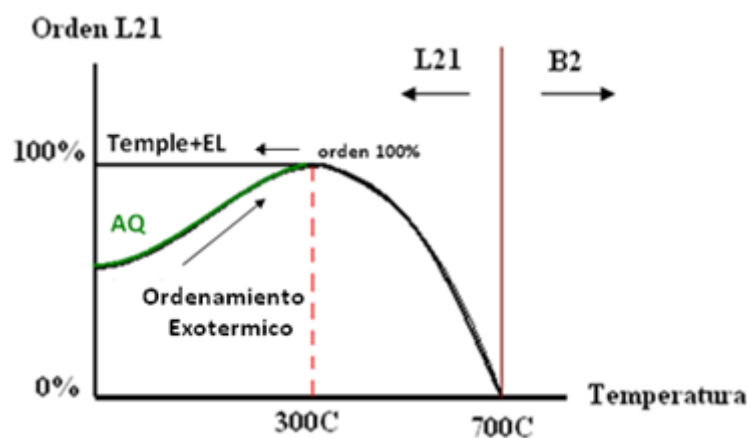


Figura 1.10: Representación del orden atómico según la temperatura y el tratamiento térmico. Con el proceso de templado (As Quench o AQ) disminuye el orden atómico, mientras que con el enfriamiento lento (Temple+EL) este se mantiene constante.

Diversos estudios han demostrado que la variación del orden atómico conlleva a una modificación de las propiedades estructurales y magnéticas del sistema Ni-Mn-In. Así, conforme aumenta el orden atómico de la estructura L21 disminuye la temperatura de transformación martensítica mientras que la temperatura de Curie aumenta [26,27]. En cuanto a las propiedades magnéticas, se ha comprobado que cuando los átomos de manganeso se sitúan en su correspondiente subred, el orden atómico aumenta, lo que afecta a la imanación debido a que aumenta el momento magnético al acoplarse ferromagnéticamente los átomos de Mn [26]. Ocurre lo contrario cuando los átomos de Mn se sitúan en la subred de In, al disminuir el orden atómico y acoplarse antiferromagnéticamente, produciendo una disminución del momento magnético y de la temperatura de Curie.

1.2. Piezoeléctricos

El efecto piezoeléctrico relaciona la tensión mecánica con el voltaje. Este fenómeno ocurre en ciertos materiales como: minerales, cerámicas y algunos polímeros. Estos materiales son capaces de producir una carga eléctrica en respuesta a un esfuerzo mecánico aplicado (efecto directo). También puede observarse el efecto inverso, en el que los materiales piezoeléctricos se deforman por la aplicación de un campo eléctrico.

En el efecto piezoeléctrico directo, la compresión y la expansión de un material genera cargas eléctricas opuestas sobre las caras respectivas de la muestra. En el efecto piezoeléctrico inverso, la aplicación de un voltaje a un material piezoeléctrico produce una cierta deformación. En el efecto directo, según en qué dirección se deforme el material el voltaje generado será positivo o negativo. Lo mismo ocurre para el efecto inverso, según sea el voltaje aplicado positivo o negativo se deformara en una u otra dirección.

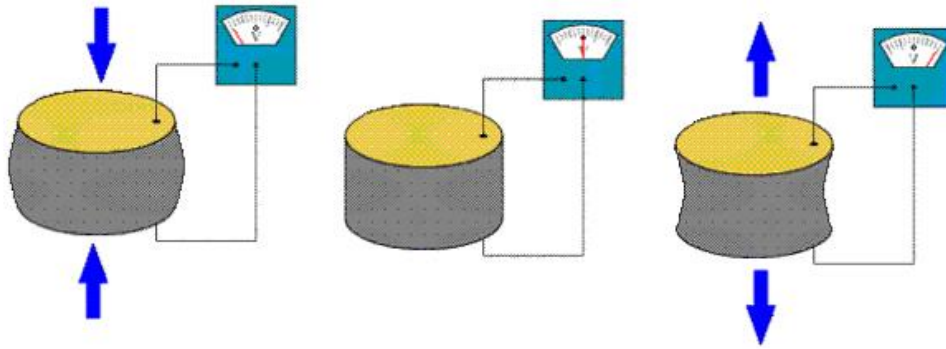


Figura 1.11: esquema del efecto piezoeléctrico directo e inverso.

Los materiales que presentan propiedades piezoeléctricas se dividen en dos grupos: los que presentan esas propiedades de forma natural y los que necesitan ser polarizados (que son los cerámicos piezoeléctricos). Los primeros tienen un efecto piezoeléctrico muy pequeño, por ese motivo se desarrollaron los segundos, con un efecto mucho mayor, de los cuales los más usados en industria son el titanato de bario (BaTiO_2), y una combinación de zirconato de plomo (PbZrO_3) y titanato de plomo (PbTiO_3). A esta combinación se le llama en la industria PZT (zirconato titanato de plomo).

Las principales aplicaciones de las cerámicas piezoeléctricas son: equipos médicos de imagen por ecografía, medidores de nivel y distancia por pulso-eco (los sensores de estacionamiento automotivos son ultrasónicos), equipos de limpieza por ultrasonidos, sensores de vibraciones y acelerómetro, máquinas de soldadura por ultrasonidos, transductores por ultrasonidos para ensayos no destructivos (END), actuadores y motores piezoeléctricos, etc...

1.3. Efecto magnetoeléctrico

En la mayoría de materiales la aplicación de un campo magnético externo produce una imanación. De manera similar, si aplicamos un campo eléctrico en un material puede aparecer una polarización de la carga, dando lugar a una respuesta eléctrica. En algunos materiales, sin embargo, puede ocurrir que estos efectos se crucen y que un campo magnético produzca una polarización eléctrica o que un campo eléctrico produzca una imanación. Es lo que se conoce como efecto magnetoeléctrico (ME).

El hecho de que en un mismo material o componente se relacionen los estímulos eléctricos con las respuestas magnéticas, y viceversa, resulta muy interesante para aplicaciones en almacenamiento de información, sensores, transductores, actuadores y sistemas de microondas, entre otras. Es por ello por lo que los materiales magnetoeléctricos están siendo ampliamente estudiados durante las últimas décadas

[28-32]. Sin embargo, el acoplamiento magnetoeléctrico obtenido en materiales de una sola fase es generalmente muy débil (además de muy costoso), lo que limita considerablemente la aplicabilidad industrial. En este sentido, en los últimos años se están investigando activamente el uso de compuestos laminados, cuyo acoplamiento magnetoeléctrico es varios órdenes de magnitud mayor que el de los materiales monofásicos. Los efectos ME en estos compuestos laminados se originan a partir del acoplamiento elástico entre capas piezoeléctricas y magnetostrictivas, y pueden clasificarse generalmente en efecto ME directo (DME) y efecto inverso ME (CME). El efecto DME es una respuesta de polarización eléctrica de un material a un campo magnético aplicado, mientras que el efecto CME es una respuesta magnética de un material a un campo eléctrico aplicado. El principio de trabajo para el efecto CME en estos compuestos es el siguiente: cuando se aplica un campo eléctrico de corriente alterna a los materiales piezoeléctricos, el efecto piezoeléctrico inverso conduce a una fuerza mecánica que transfiere a la capa magnética induciendo la variación de la imanación.

En los últimos años, el Terfenol-D ha sido el material más utilizado como capa magnética en compuestos laminados ME dada su excelente respuesta magnetostrictiva [33-37]. Se trata de una aleación de hierro y tierras raras que, sin embargo, presenta varios inconvenientes, como son fragilidad intrínseca, un alto coste y la necesidad de altos campos magnéticos para proporcionar efectos magnetoeléctricos considerables.

Tal y como se ha comentado anteriormente, las aleaciones de memoria de forma ferromagnéticas son una clase de materiales multifuncionales que muestran simultáneamente efecto de memoria ferromagnética y de forma. Dado que el campo magnético puede inducir la transformación martensítica (MT) o la redistribución de las variantes martensita, se puede observar una gran deformación inducida por campo magnético en estas aleaciones. Como efecto inverso, la tensión mecánica puede afectar también a la estructura de estas aleaciones, lo que puede conducir al cambio de imanación como consecuencia del acoplamiento entre la estructura y el magnetismo. Por todo ello, la elaboración de composites laminados formados por capas de aleación con memoria de forma magnética y piezoeléctrico, en los que bien la transformación martensítica inducida por tensión o bien el reordenamiento de variantes de martensita se utilice para obtener los cambios magnéticos, se presenta como una interesante alternativa para la obtención de ME altos (figura 1.12).



Figura 1.12: Ilustración de un composite laminar que combina el efecto magnético de la FSMA y el efecto eléctrico del PZT.

Hasta donde sabemos, sólo hay dos trabajos previos publicados sobre este tipo de composites basados en FSMA's, en los que, de hecho, se han obtenido respuestas magnetoeléctricas muy elevadas. Y ello a pesar de que la aleación empleada en esos casos, NiMnSnCo, no es la que presenta mayor desplazamiento de la temperatura de transformación martensítica con campo magnético aplicado ni el mayor momento magnético en austenita. De hecho, según lo comentado en el apartado 1.1.3, dentro de las aleaciones con memoria de forma, las mayores respuestas magnetoestructurales obtenidas hasta la fecha se han observado en aleaciones Ni-Mn-In dopadas con Co. Teniendo esto en cuenta, sería de esperar que el uso de estas aleaciones como material magnetostrictivo en composites laminados diese lugar a los mayores efectos magnetoeléctricos.

1.4. Objetivos

En base a lo expuesto anteriormente, el principal objetivo del presente Trabajo es la elaboración de dispositivos multifuncionales de bajo coste con respuesta magnetoeléctrica (tipo actuadores, sensores o transductores) basados en compuestos de láminas de aleación con memoria de forma metamagnética y cerámico piezoeléctrico.

Los objetivos particulares de este Trabajo son los siguientes:

- Elaboración de la aleación a partir de elementos puros (debido a que estas no son comerciales) siguiendo la fórmula $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$
- Caracterización y optimización microestructural y magnética de la aleación elaborada
- Elaboración del compuesto magnetoeléctrico
- Diseño y puesta en marcha de un sistema de medida de los efectos magnetoeléctricos directo e inverso
- Validación del sistema y análisis de la respuesta del composite

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Para llevar a cabo los objetivos descritos anteriormente, se han empleado las técnicas y los equipos que se van a presentar a continuación.

2.1. Preparación

Todas las aleaciones estudiadas en este proyecto han sido elaboradas en el laboratorio de Materiales del Departamento de Física de la Universidad Pública de Navarra, situado en el edificio de los Acebos.

2.1.1. Sierras

El primer paso es realizar la aleación partiendo de elementos puros, preparados y cortados en sus justas proporciones para obtener la composición deseada. Para el corte de los elementos puros así como para la muestra, una vez homogenizada, se han utilizado dos tipos de sierra, una Buehler Isomet Low speed Saw y una Buehler Isomet 1000 Precision Saw, como queda ilustrado en la figura 2.1. La primera es más lenta pero tiene una anchura de disco de corte menor, consiguiendo cortes más finos y precisos, con poca pérdida de material. Esta utiliza agua como refrigerante, mientras que la Buehler Isomet 1000 Precision Saw utiliza aceite.



Figura 2.1: Sierras Buehler Isomet Low speed Saw y Buehler Isomet 1000 Precision Saw, respectivamente.

2.1.2. Horno de arco eléctrico

Para la elaboración de la aleación se ha utilizado un horno de arco, modelo Edmund Bühler MAM-1. Es un dispositivo que produce un arco eléctrico mediante la transferencia de electrones entre un electrodo móvil y el material a fundir en una cámara con un gas inerte (argón). Se coloca en contacto el ánodo con el cátodo hasta que se produce el arco eléctrico, puede alcanzar temperaturas de 3700K, provocando la fusión de los elementos puros situados en el crisol.

El proceso a seguir para su correcta utilización es el siguiente: Se introducen los metales en la pletina (detalle de la figura 2.2) y se cierra herméticamente, una campana de cristal nos permite seguir viendo el interior. A continuación es necesario hacer vacío e introducir Argón (a presión de 1,5 bar) para conseguir una atmosfera inerte y evitar problemas de oxidación. El proceso es repetido tres veces para eliminar todo el aire. A continuación, se manipula el cátodo mediante un “joystick” hasta hacer contacto con el ánodo haciendo que salte el arco eléctrico, retirándose inmediatamente para no dañar el ánodo. Se atacan los trozos de los metales con el arco hasta conseguir su fusión. (Posiblemente, no se consiga la homogeneidad requerida en una primera fusión, por lo que será necesario realizar varias fusiones). Se abre la pletina del arco, introduciendo aire para poder abrirla, se recolocan los fragmentos de los metales y se realiza de nuevo el proceso para que poco a poco los trozos de los metales se vayan fundiendo mejor y la fusión sea todo lo homogénea posible.



Figura 2.2: A la izquierda, horno de arco empleado en la elaboración de la aleación. A la derecha, fotografía de la pastilla elaborada tras uno de los procesos de fusión.

2.1.3. Horno vertical

Como en el horno de arco el enfriamiento es direccional y no homogéneo, no se consigue una homogenización total. Para ello, es necesario someter la muestra a tratamientos térmicos de alta temperatura en el horno vertical.

El horno vertical consta de un tubo vertical de cuarzo, en el cual se introducen las pastillas enrolladas en alambre de hilo Kanthal. El hilo Kanthal es un hilo de aleaciones de la familia Fe-Cr-Al, y tiene una gran resistencia a las altas temperaturas, por lo que es muy usado en este tipo de aplicaciones. El alambre se sujeta y cuelga de un pasador en la parte superior del tubo. En la parte inferior el horno tiene un arrollamiento eléctrico que se calienta al pasar la corriente eléctrica por el efecto Joule y a su vez, calienta la pieza situada a su misma altura colgando del hilo Kanthal. En la figura 2.3 se aprecia una fotografía del horno vertical disponible en el laboratorio.

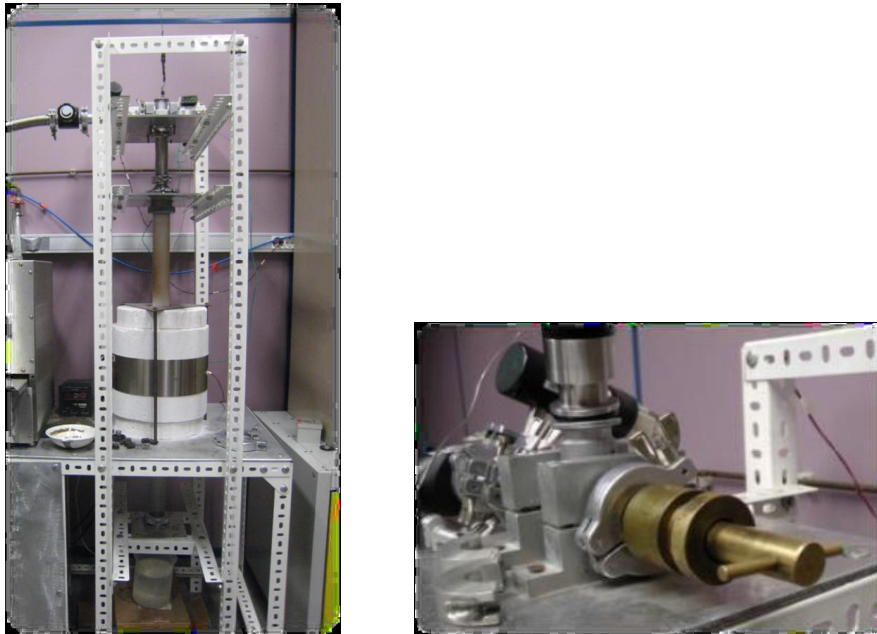


Figura 2.3: A la izquierda, horno vertical empleado en la realización de tratamientos térmicos en la aleación. A la derecha, detalle del mecanismo del pasador que sujeta la aleación que cuelga del hilo Kanthal.

2.2. Caracterización

A continuación se presentaran las diferentes técnicas utilizadas en el presente trabajo, de caracterización microestructural y magnética de la aleación.

2.2.1. Análisis micriestructural

El estudio microestructural de la aleación ha sido realizado mediante un Microscopio Electrónico de Barrido, perteneciente al Servicio de Apoyo a la Investigación (SAI).

El microscopio electrónico de barrido JSM-5610LV estima el porcentaje atómico de cada elemento en la aleación creada, con lo que se puede conocer con exactitud la composición de las muestras. También se pueden obtener imágenes de muy alta resolución. Este equipo se encuentra en el Servicio de apoyo a la Investigación (S.A.I.), en el edificio El Sario dentro del campus de la Universidad Pública de Navarra.



Figura 2.4: *Microscopio electrónico de barrido JSM-5610LV del Servicio de Apoyo a la Investigación (S.A.I).*

El funcionamiento del microscopio se basa en la incidencia sobre la muestra con un haz de electrones acelerados, que va barriendo la superficie a analizar. Un detector capta la cantidad de electrones emitidos por la muestra, y forma imágenes con las variaciones de contraste. Este tipo de microscopio, cuenta con una gran ventaja con respecto a los microscopios ópticos convencionales ya que tiene una gran profundidad de campo la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

2.2.2. Análisis termo-magnético

Durante el desarrollo del proyecto de investigación sobre la FSMA se han utilizado dos principales técnicas para caracterizar la aleación de forma térmica y magnética, a) Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) y b) Magnetómetro SQUID.

2.2.2.1. Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC)

El calorímetro diferencial de barrido (DSC) modelo TAQ100, es el principal equipo que se ha utilizado para el análisis térmico-magnético de la aleación. Este dispositivo de análisis termo-magnético posee dos termopares muy sensibles con un portamuestras cada uno o PANS (idénticos, de igual masa, para no alterar la medida), uno completamente vacío y el otro donde se colocará la muestra a analizar. El calorímetro suministra calor a ambos PANS y hace una comparativa entre el PANS vacío y el que contiene la muestra, midiendo la diferencia de potencia calorífica aplicada entre los dos termopares para que no exista diferencia de temperaturas entre ellos y varíe de forma constante. Esta comparativa se realiza en una rampa de calentamiento y otra de enfriamiento, en este caso de 10 K por minuto, y es capaz de realizarlos a temperaturas desde 183 K hasta 673 K. Además, es necesaria la utilización de un gas inerte (Nitrógeno a 1 bar), para evitar la oxidación de la aleación durante el proceso.

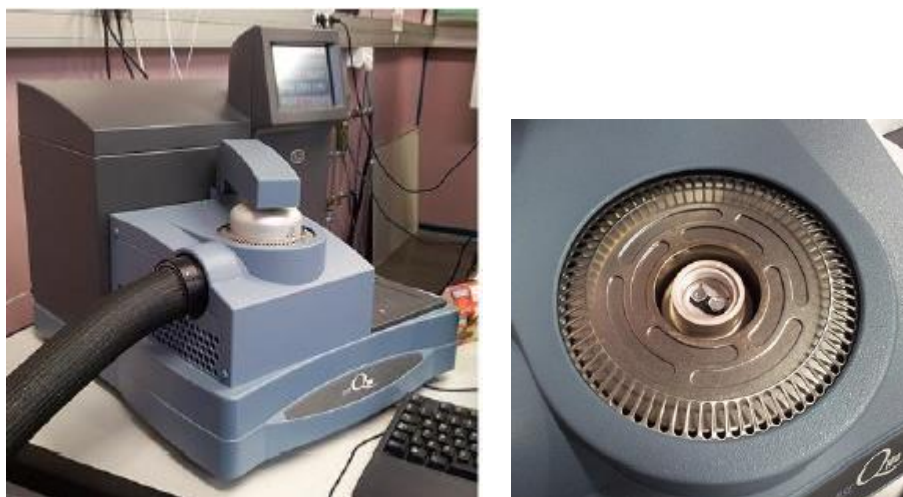


Figura 2.5: Calorímetro diferencial de barrido TAQ 100.

El software empleado para manejar el DSC se llama “Q Series”, y sus resultados se representan en otro programa llamado “Universal Analysis”. En la figura 2.6 se puede ver una imagen del DSC.

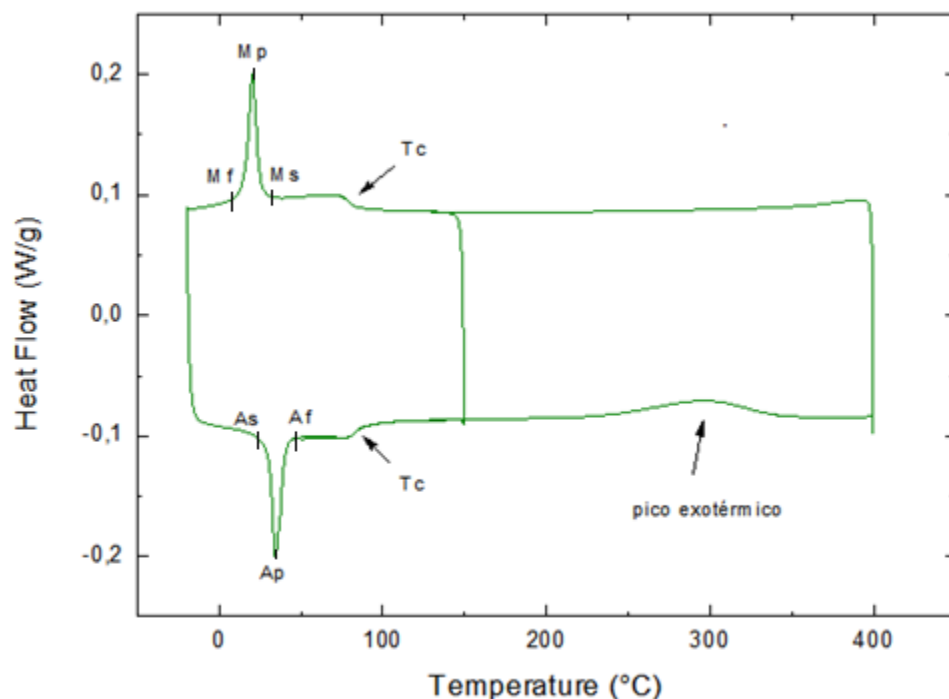


Figura 2.6: Termograma de un análisis DSC donde se muestran los parámetros que se pueden obtener con este dispositivo.

Como ilustra la figura 2.6 mediante el DSC se puede obtener la temperatura de austenita start (AS) y finish (AF), temperatura de martensita start (MS) y finish (MF), temperatura del pico de transformación martensítica en la rampa de enfriamiento (Martensitic peak, MP) y en la de calentamiento (Austenitic peak, AP), entalpías específicas de los picos de la transformación martensítica (ΔH), histéresis térmica entre estos picos (AP - MP) y temperatura de Curie (Tc).

2.2.2.2. Magnetómetro SQUID

Para determinar las propiedades magnéticas de la aleación elaborada se ha empleado un magnetómetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*). En concreto, se ha utilizado el modelo SQUID Quantum Design MPMS XL-7. En la figura 2.7 puede verse una imagen del magnetómetro empleado.



Figura 2.7: Magnetómetro SQUID Quantum Design MPMS XL-7. A la izquierda, el criostato. A la derecha, el controlador de temperatura.

Con este equipo es posible caracterizar la imanación y la susceptibilidad magnética de pequeñas muestras de materiales magnéticos en un amplio rango de temperaturas (2K a 400K) y de campos magnéticos (0 a 7T).

Con el magnetómetro se ha medido la dependencia de la imanación de la muestra con la temperatura, aplicando campos magnéticos bajo (100 Oe), medio (10 KOe) y alto (60 KOe). Los resultados obtenidos a bajo campo se utilizan para comparar los resultados obtenidos del análisis de calorimetría diferencial de barrido, mientras que los obtenidos a alto campo magnético permiten deducir desplazamiento de la curva de imanación del material a analizar.

2.2.3. Análisis electro-magnético

Con el fin de elaborar un sistema de medida electromagnético se han utilizado diferentes dispositivos:

2.2.3.1 Electroimán

Las FSMA poseen características especiales como resultado del acoplamiento de sus propiedades estructurales y magnéticas. Por ello, en estas aleaciones es posible desplazar la transformación martensítica mediante un campo magnético externo. Para crear dicho campo magnético se ha empleado un electroimán, de la marca Applied Magnetics Laboratory. En la figura 2.8 puede verse una imagen del electroimán utilizado.

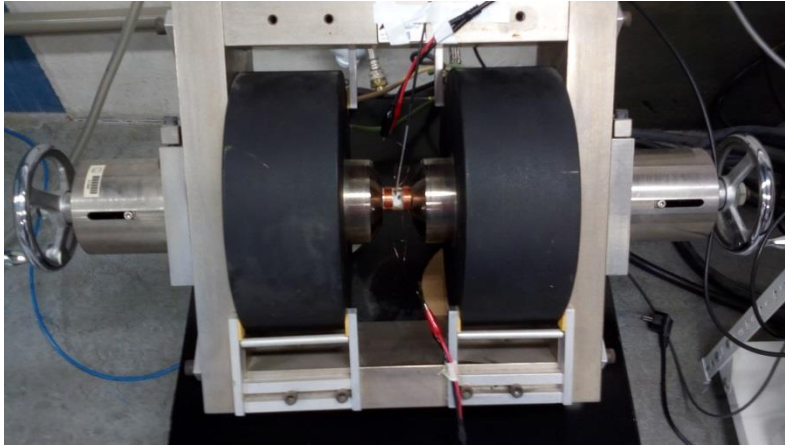


Figura 2.8: Electroimán de campo constante de la marca applied magnetics laboratory.

En base a la bibliografía [29] debería ser necesario aplicar un campo magnético externo de entre 0,6 y 1 Tesla. Para saber con qué configuración (distancia entre bobinas, voltaje...) del electroimán se puede conseguir esa intensidad de campo, se realiza la siguiente caracterización del electroimán variando distancia de las bobinas y el voltaje la figura 2.9.

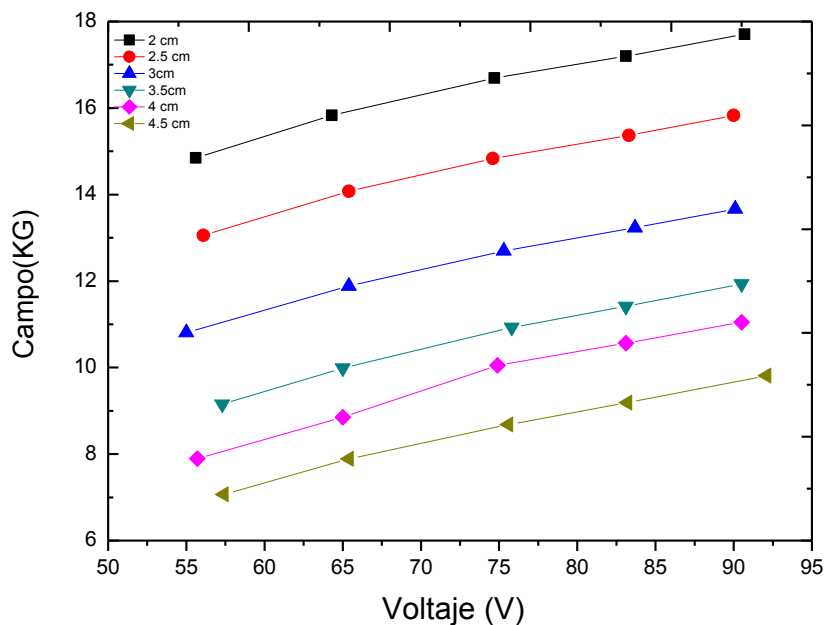


Figura 2.9: Caracterización del electroimán, intensidad del campo magnético frente al voltaje y según la distancia de las bobinas.

2.2.3.2. Lock-in Amplificador

Para realizar las mediciones en los ensayos experimentales se ha usado el amplificador lock-in SR830 DSP. Este amplificador, es capaz de registrar señales eléctricas débiles filtrándolas de las interferencias creadas por el ruido y los cables, y proporciona mediciones de alta resolución.



Figura 2.10: imagen del Lock-in Amplifier modelo SR830 DSP utilizado para las mediciones, el rango de frecuencia es de 1 mHz to 102.4 kHz

2.2.3.3. Generador de Funciones

El generador de funciones es un equipo capaz de generar señales variables con frecuencias exactas para ser aplicadas posteriormente sobre el circuito bajo prueba. A parte de la honda sinusoidal, se pueden elegir diferentes señales: puede generar tensión delta, rectangular dientes de sierra o señal de impulsos. Además, también se puede ajustar diferentes parámetros de onda como por ejemplo amplitud, simetría y desplazamiento de señal.



Figura 2.11: Imagen del Generador de Funciones modelo DS345 utilizado para realizar las mediciones.

2.2.3.4. Multímetro

El multímetro utilizado en este proyecto es del fabricante hp modelo 34401A. El multímetro es un instrumento eléctrico que sirve para medir directamente magnitudes eléctricas activas, como corrientes y potenciales (tensiones), o pasivas: resistencias, capacidades y otras. Las medidas pueden realizarse para corriente continua o alterna.

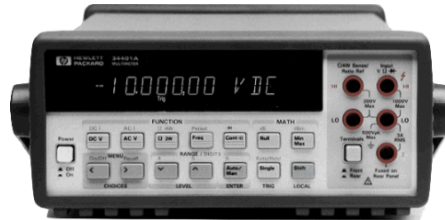


Figura 2.12: Imagen del multímetro modelo 34401A, utilizado para realizar las mediciones.

2.2.3.5. Amplificador

La función del amplificador es incrementar la tensión de la señal que se le aplica a su entrada; obteniéndose la señal aumentada a la salida. El amplificador utilizado en este proyecto tiene un ancho de banda de hasta 100 KHz.



Figura 2.13: Imagen del Amplificador modelo Leybold 52261, utilizado para realizar las mediciones.

3. ELABORACIÓN Y RESULTADOS

En este apartado se describen los procesos realizados para la obtención y optimización de la aleación, la elaboración del composite, diseño y montaje del circuito eléctrico-magnético y el análisis de la respuesta obtenida.

3.1. Elaboración y optimización de la aleación

El primer objetivo de este de este proyecto es la realización de la aleación con la que se va a trabajar. Es una aleación compuesta de Níquel (Ni), Manganeso (Mn), Indio (In) y Cobalto (Co), que va a ser elaborada en el laboratorio, debido a que no se encuentra disponible en el mercado. Por lo que, se parte de los materiales puros por separado para su posterior fusión.

La muestra que se pretende conseguir tiene una composición en porcentaje atómico de Ni (45%), Mn (37%), In (13%), Co (5%). Elegida por su mayor desplazamiento de la transformación martensítica al aplicar un campo magnético externo. La elaboración de la muestra se va a realizar en base a los gramos de cada material. Para ello se debe hallar la relación de pesos a partir del porcentaje de cada elemento y su correspondiente masa molecular (Ni: 58,69 g/mol; Mn: 54,94 g/mol; In: 114,82 g/mol; Co: 58,93 g/mol).

<i>Elemento</i>	<i>Relación de peso</i>
Ni	$0,45 \times 58,69 = 26,412 \text{ g}$
Mn	$0,37 \times 54,94 = 20,328 \text{ g}$
In	$0,13 \times 114,82 = 14,967 \text{ g}$
Co	$0,05 \times 58,93 = 2,947 \text{ g}$

Tabla 3.1: Relación de pesos necesarios para elaborar la aleación con el porcentaje atómico deseado.

Una vez hallada la relación de pesos, se procede a cortar los elementos. Se coge como referencia el Ni, ya que es elemento más difícil de cortar, se cortara aproximadamente 5,5-6 gramos. La proporción de los otros elementos se hallara proporcionalmente en función de la muestra obtenida de níquel. Por tanto se corta el níquel con ayuda de una sierra Buehler Isomet 1000 Precisión Saw refrigerada con aceite, y se obtiene una porción de níquel de 5.8837g, que se toma como referencia. A continuación se

calculan las cantidades proporcionales de Manganeso, Indio y Cobalto mediante sencillas reglas de tres y se obtienen los pesos teóricos de cada elemento. Estos son los cálculos y los datos reales medidos de cada material:

Elemento	Proporción teórica	Medida real
Ni	5883,7 mg	5883,7 mg
Mn	4733,8 mg	4733,5 mg
In	3585,3 mg	3585,0 mg
Co	691,9 mg	691,6 mg

Tabla 3.2: Datos de la masa teórica de cada elemento y de la masa real utilizada en el proyecto.

Una vez obtenido el peso aproximado al ideal de cada uno de los elementos (3ª columna de la tabla 3.2), se procede a su fusión para formar la aleación deseada mediante el horno de arco. El proceso de fusión para la formación de la pastilla es progresivo, por lo que se tendrá que repetir varias veces. En este caso el proceso de fusión se ha realizado nueve veces consecutivas hasta que la muestra ha adquirido un buen aspecto.

Antes de fundir el manganeso, éste debe ser liberado de todo el óxido que tiene (normalmente se encuentra en forma de copos, y tiene una gran cantidad de óxido en su superficie). Para limpiarlo se sometió a un lijado y a un ataque químico con una solución ácida de ácido nítrico (HNO₃) y agua (H₂O).

Con objeto de aumentar la homogeneidad composicional de la aleación, ésta se somete a un tratamiento térmico de recocido en el horno vertical, a 1173 K durante 24 horas. Tras el recocido, se temple la muestra en agua a 273 K para retener desorden atómico y así obtener altas temperaturas de transformación martensítica, ya que interesa que la temperatura de transformación sea entorno a ambiente.

Tras realizar el homogeneizado en el horno vertical se realiza un primer análisis en el DSC, ya que es una forma relativamente rápida y sencilla de comprobar los puntos característicos de la aleación. Se corta una pequeña muestra (173,138 mg) y se le realiza un análisis abarcando un gran intervalo de temperaturas (entre 193 K y 673 K), ya que no se sabe cuál va a ser el resultado. Aunque, por estudios anteriores se sabe que esta aleación tiene la transformación martensítica entorno a la temperatura ambiente.

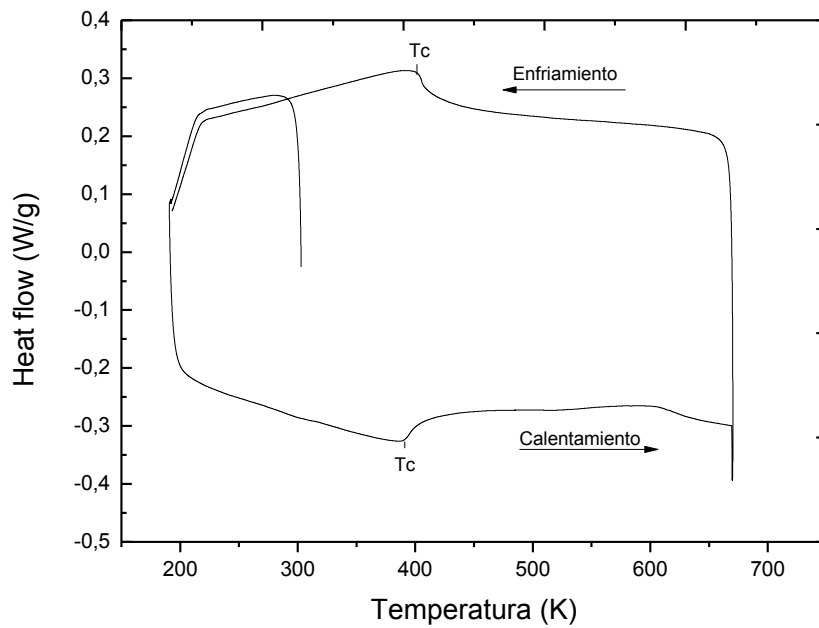


Figura 3.1: Termograma de la aleación recién templada. No se aprecia homogeneidad.

En el termograma se observa que, al enfriar y al calentar, se produce una inflexión en la curva en torno a 383 K. Esta inflexión no presenta histéresis, por lo que podría estar asociada a la transición magnética de segundo orden.

No se aprecian picos que pudieran asociarse a la transformación martensítica. En estas aleaciones la temperatura de transformación es fuertemente dependiente de la composición, por lo que puede haberse evaporado material en el proceso de fundido.

Para ver si el proceso de fusión había sido correcto y las cantidades de elementos eran las adecuadas, se corta un disco y se realiza un microanálisis composicional mediante el Microscopio Electrónico de Barrido, donde se examina la composición de la aleación. El resultado del microanálisis se muestra en la tabla 3.3:

ELEMENTO	CONCENTRACIÓN (at%)	% Peso
Ni	43,22	38,73
Mn	36,75	30,8
In	14,61	25,6
Co	5,42	4,87

Tabla3.3: Resultados del microanálisis composicional de la aleación, obtenido mediante el microscopio electrónico de barrido.

Atendiendo a los resultados, se observa que la composición real de la disrepa de la ideal. De hecho, la cantidad de níquel es inferior a la que se pretendía obtener, lo que ha podido causar el desplazamiento de las temperaturas de transformación por debajo de 193 K, al ser el níquel el elemento que más e/a aporta.

Dado que no se aprecian indicios de transformación martensítica en la aleación en el rango de temperaturas 193 K a 673 K, se decide rectificar la aleación añadiendo Ni. El níquel aumenta el número de electrones en la última capa, con esto se espera desplazar la transformación martensítica a temperaturas más altas.

A la hora de añadir Ni, se calculan las masas de cada elemento en la aleación partiendo los porcentajes obtenidos del microanálisis y de la masa total de la aleación (13,555 g). La masa de cada elemento es:

	Mn	Co	Ni	In
Masa (g)	4,18	0,66	5,25	3,47

Tabla 3.4: masa de los elementos de la aleación.

Como era de esperar el peso del Ni ha disminuido desde 5,88 g hasta 5,25g por lo que se decide añadir 0,55 g de Ni a la aleación.

El proceso de rectificación es similar a los procesos de elaboración de la aleación en horno de arco eléctrico, con la salvedad de que para realizar la rectificación solamente han sido necesarios dos procesos de fusión.

Esta aleación rectificada se somete a un tratamiento térmico en el horno vertical después de los procesos de fusión en el horno de arco eléctrico, consistente en un calentamiento hasta 1173 K durante una hora y media y un posterior temple en agua a 273 K.

Se corta una muestra de la aleación templada y se realiza un nuevo análisis DSC, para evaluar la presencia de transformación martensítica. En la figura 3.2 se muestra el termograma obtenido tras el análisis.

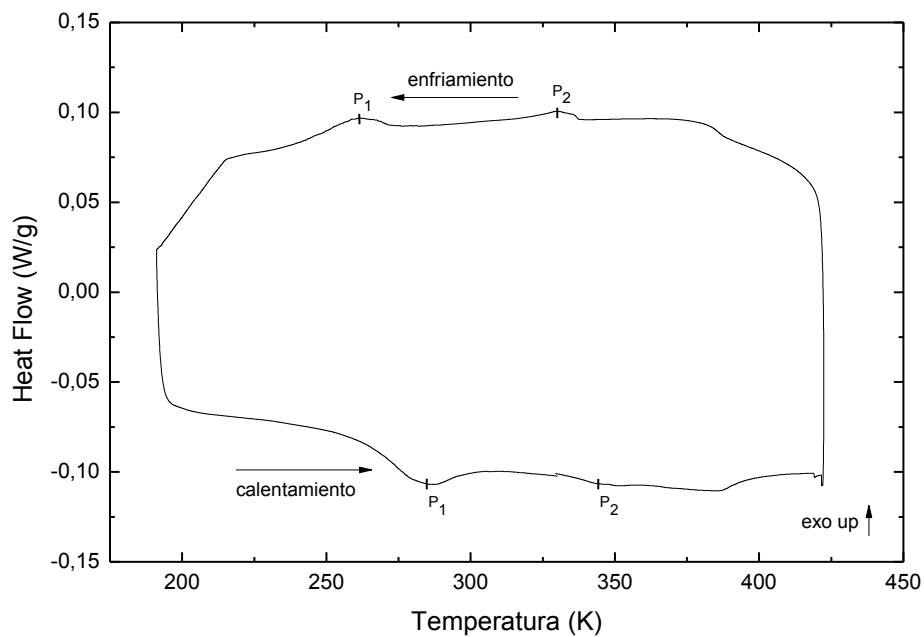


Figura 3.2: Termograma de la aleación recién templada. No se aprecia homogeneidad.

Como se puede apreciar en la figura, durante el calentamiento aparecen dos picos (P1 y P2) poco pronunciados de transformación, en torno a 285 K y 343 K. Al enfriar la muestra de nuevo aparecen dos picos similares, apreciándose así la histéresis en la muestra. El hecho de que exista este efecto de histéresis nos indica que en la muestra se ha producido una transformación de primer orden como podría ser la transformación martensítica. Dado que la temperatura de transformación martensítica depende de la composición de la muestra, el hecho de que haya dos picos de transformación es achacable a la dispersión composicional de la muestra elaborada. Es por tanto necesario tratar de homogeneizar más la muestra obtenida para que sea óptima.

Con el fin de obtener una muestra homogénea se decide refundir la muestra en el horno de arco eléctrico por dos veces. Tras el refundido y el lijado de la muestra, se le vuelve a aplicar un tratamiento de homogenización en el horno vertical durante dos horas a 1223 K templando finalmente la muestra a 273 K.

Una vez llevada a cabo esta segunda homogenización se corta un trozo de muestra de 52.9 g con el fin de analizarlo en DSC y comprobar si la aleación obtenida es válida para su estudio. El termograma obtenido se muestra en la figura 3.3.

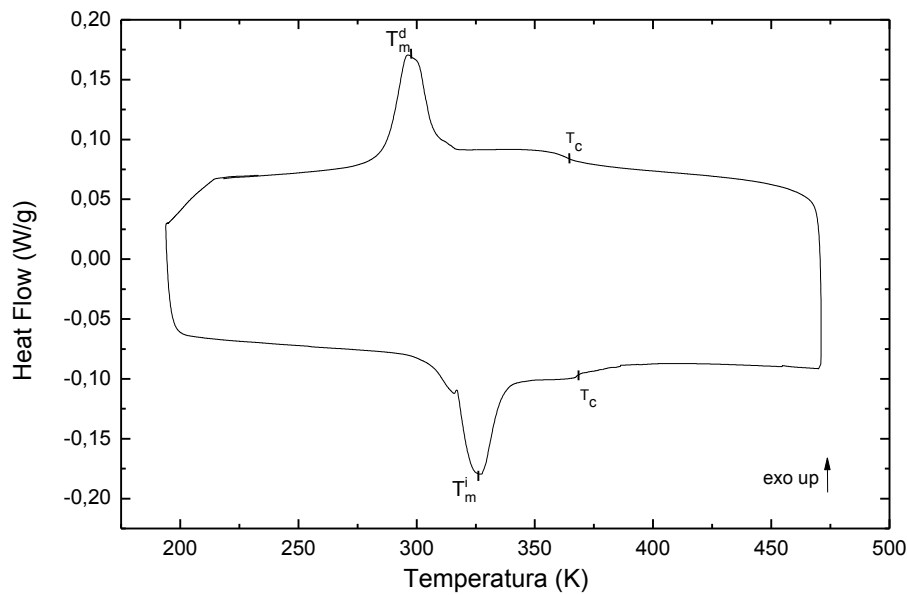


Figura 3.3: Termograma DSC de la muestra definitiva homogenizada homogenizada a 1123 K durante 2 horas y templada desde 1223 K .

Finalmente, tras varias rectificaciones se obtiene una aleación adecuada para la elaboración del composite. En el termograma de la figura 3.3 se observa que durante la fase de calentamiento, se produce un pico a una temperatura de 325 K. Al enfriar aparece otro pico de anchura similar a una temperatura de 295 K y que presenta histéresis con respecto al pico del calentamiento. Se trata por tanto de una transformación de primer orden que achacaremos a que tiene lugar una transformación martensítica. El hecho de que los picos sean bastante estrechos y pronunciados, abarcando en torno a 20 K, sugiere que la aleación tiene un alto grado de homogeneidad.

Análisis magnético

Las propiedades magnéticas de la aleación elaborada se han analizado mediante un magnetómetro SQUID. Este análisis mostrara la imanación de la muestra (apartado 2.2.2.2). Sabiendo que la aleación con memoria de forma magnética cambia su carácter magnético según cambia su estructura atómica, se puede determinar cuándo empieza y termina la transformación martensítica así como otros puntos característicos.

Las medidas de magnetometría permiten corroborar los datos obtenidos en DSC, es decir, comprobar que realmente los puntos característicos de los termogramas (temperatura de Curie, picos de transformación de fase) corresponden a tales

fenómenos y ocurren a la misma temperatura. Además, permite conocer el desplazamiento de la transformación martensítica, fenómeno necesario para el efecto magnetoeléctrico (ME) que se desea conseguir en este trabajo.

Se han llevado a cabo medidas de la imanación del material a bajo campo (100 Oe), campo mediano (10 KOe) y alto campo (60 KOe) en función de la temperatura T (K).

En la figura 3.4 se representa la variación de la imanación de la aleación con la temperatura, realizada a bajo campo magnético, de 100 Oe. Enfriando desde 400 K la aleación es paramagnética, siendo el valor de imanación de la muestra nulo. Conforme desciende la temperatura se produce un aumento brusco de la imanación asociado al ordenamiento magnético que tiene lugar a la temperatura de Curie, por debajo de la cual la muestra es ferromagnética ($T_c=373$ K). Seguimos enfriando y se produce un descenso brusco de la imanación debido a la transformación martensítica a una fase con menor momento magnético. Durante el calentamiento la fase martensítica se transforma en fase austenítica, observándose una histéresis, puesto que se trata de una transformación de primer orden.

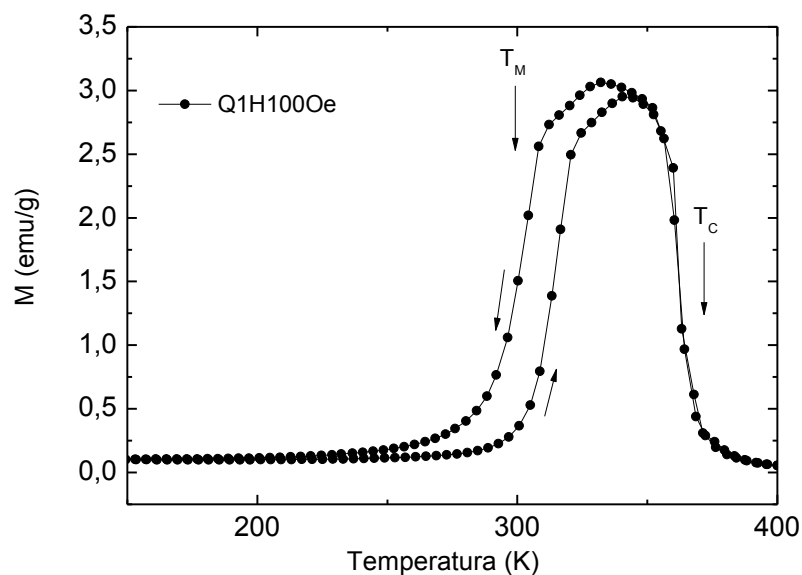


Figura 3.4: Variación de la imanación con la temperatura, bajo un campo pequeño.

En la siguiente figura puede verse una comparativa de las gráficas obtenidas en DSC y las obtenidas en el SQUID. Se puede observar, tal y como se había supuesto, que la inflexión en la línea de base que se observa en torno a 365 K en el termograma del DSC corresponde temperatura de Curie (transición magnética para-ferro). También se puede comprobar cómo los picos de transformación de la gráfica DSC coinciden con las transformaciones evidenciadas por las medidas magnéticas del SQUID.

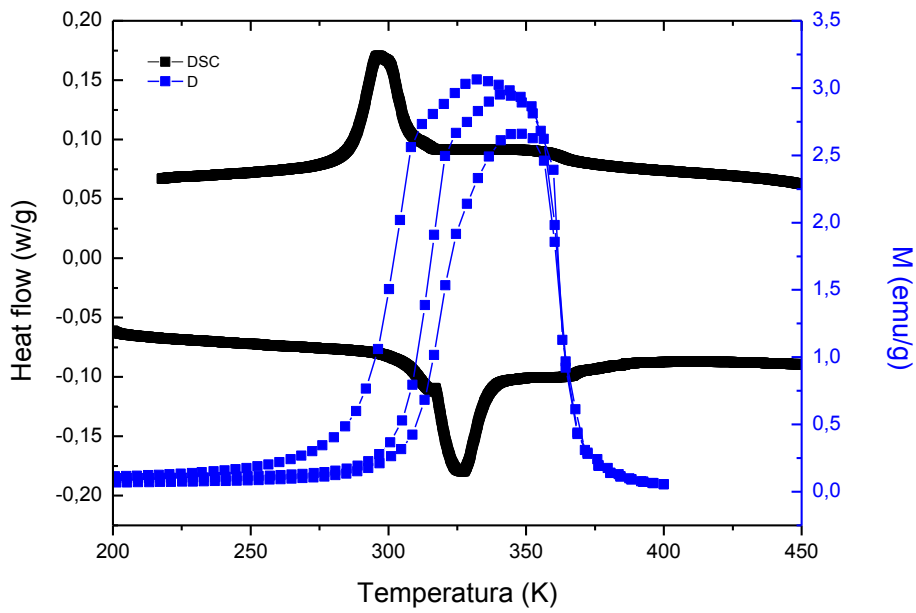


Figura 3.5: comparativa de grafica obtenida del DSC y del SQUID a bajo campo.

En la figura 3.6 se muestra la curva de imanación de la aleación a bajo campo (100 Oe), campo mediano (10 KOe) y alto campo (60 KOe) en función de la temperatura T (K). Gracias a esta grafica se puede observar cómo se traslada la transformación martensítica a través de la temperatura en función del campo aplicado.

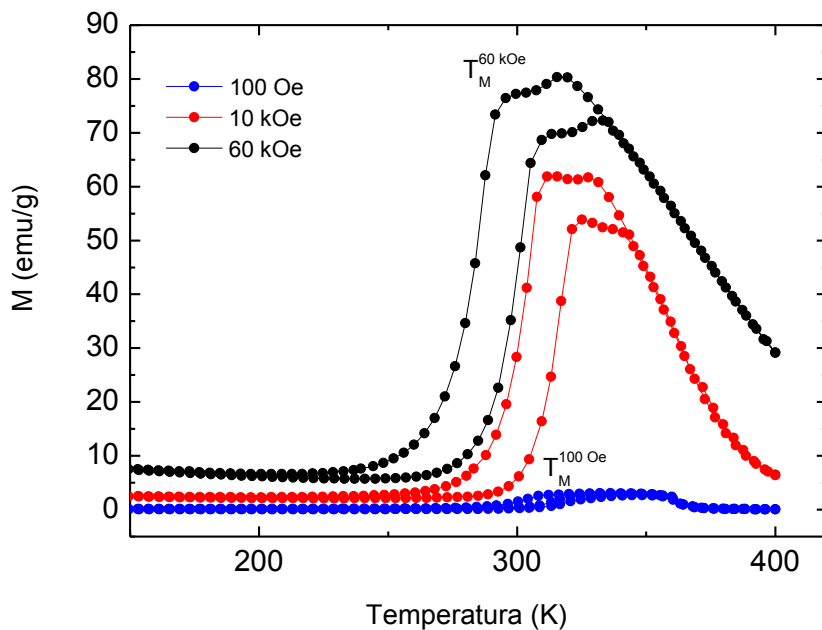


Figura 3.6: Variación de la imanación con la temperatura, bajo diferentes campos magnéticos.

En la figura 3.7 se ha representado una comparativa de las curvas de imanación a alto y bajo campo (en diferentes escalas). A una temperatura ambiente de 293 K y con un campo magnético prácticamente nulo (100 Oe) la muestra se encuentra en fase martensítica. Al aumentar el campo hasta 60 KOe se puede observar como la curva de imanación se desplaza hacia temperaturas más bajas y se consigue pasar de una estructura martensítica a austenítica en la temperatura ambiente.

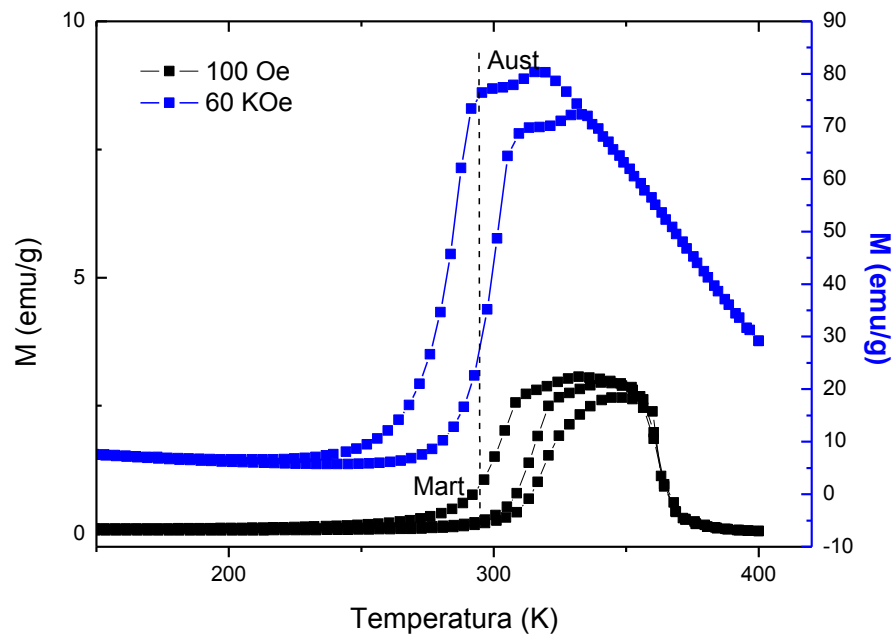


Figura 3.7: Detalle de la comparativa de la imanación de la muestra en función de la temperatura a alto y bajo campo magnético.

En base a los resultados del análisis magnético y a la bibliografía [29], se piensa que aplicando un campo magnético constante (H_{bias}) de 1 Tesla debe ser suficiente para trasladar la curva de imanación e inducir parte de la transformación martensítica a temperatura ambiente.

3.2. Elaboración del composite

Una vez validada la idoneidad de la aleación, se procede a elaborar el composite de aleación y piezoeléctrico.

Para la lámina de la SMA (aleación con memoria de forma) se realiza un corte con una sierra de diamante a la aleación previamente preparada. Para la lámina de piezoeléctrico se ha optado por una lámina comercial del fabricante thorlabs, referencia PL5FB. Las láminas de piezoeléctrico y de la aleación tienen unas dimensiones de 5x5mm y un espesor de 0,5 y 1.1 mm respectivamente.

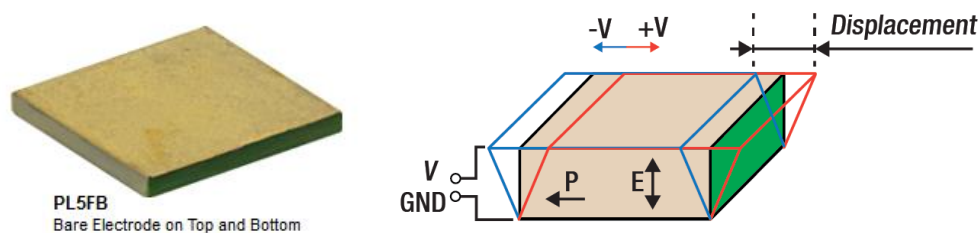


Figura 3.8: a) Lámina de piezoeléctrico del fabricante thorlabs, referencia PL5FB. b) esquema del mecanismo de deformación de cizalla del piezoeléctrico, la cara de color verde indica la dirección de la deformación lateral.

Para elaborar el composite, es importante unir las dos láminas de la mejor manera posible para transmitir las tensiones mecánicas, teniendo en cuenta que el piezoeléctrico se deforma mediante un mecanismo de cizalla y en la dirección de la cara verde figura 3.8.b). Mediante un adhesivo (en este caso loctite), ya que, el fabricante del piezoeléctrico recomienda usar resina epoxi o loctite, se unen las láminas de la aleación y el piezoeléctrico. Los componentes del material compuesto no deben disolverse ni fusionarse entre ellos, es decir, los materiales deben poderse identificar por medios físicos, ya que el composite debe ser heterogéneo. Para las conexiones eléctricas, se ha soldado, con estaño, hilo de cobre de 0,4 mm de diámetro en los dos electrodos del piezoeléctrico, situados en las dos mayores caras.

Para que con el movimiento de deformación del piezoelectrico, la aleación no se desplace y se transmitan las tensiones mecánicas lo mejor posible, se ha sujeto el composite mediante dos láminas de plástico a modo de aprieto con dos tornillos de latón, con el fin de simular un empotramiento de las dos caras de composite figura 3.9.b).

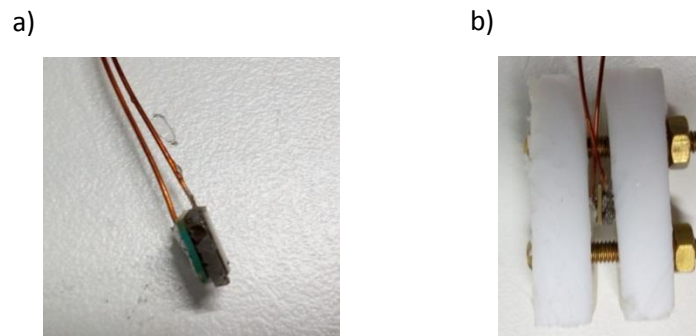


Figura 3.9: a) Vista lateral del composite multifuncional con las conexiones eléctricas. b) Composite multifuncional sujeto mediante dos láminas de plástico a modo de aprieto

3.3. Diseño y puesta en marcha del sistema de medida del composite magnetoeléctrico

En base a la bibliografía [38,39], se elabora un sistema magneto-eléctrico para medir el efecto magnético directo DME (direct magnetolectric effects) y el inverso CME (converse magnetolectric effects). En la figura 3.10 se representa esquemáticamente el circuito electromagnético a utilizar para la toma de datos y mediciones.

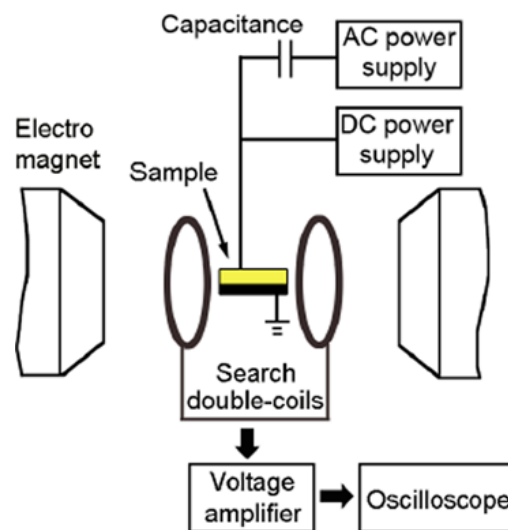


Figura 3.10: Figura esquemática del montaje magneto-eléctrico.

Por un lado, se configurará el circuito para medir el CME. Para ello, se aplica una señal alterna al piezoeléctrico, con esto se consigue deformar el piezoeléctrico y este transmite una tensión mecánica a la muestra. Por el efecto de memoria de forma magnética, esta cambiará de forma e inducirá un campo magnético variable que generará una fuerza electromotriz en las bobinas. Esta fuerza electromotriz será registrada con un multímetro.

Por otro lado, se configurará el circuito para medir el DME. Para ello, se aplica una señal alterna a las bobinas, con esto se induce un campo magnético variable con el que se pretende deformar la lámina de la aleación, por el efecto de memoria de forma magnética. Esta, al deformarse aplica una tensión mecánica al piezoeléctrico y este genera una diferencia de potencial que será registrado con un multímetro.

Para las mediciones y tomas de datos, se ha realizado el montaje con los siguientes aparatos eléctricos y magnéticos. Este circuito electromagnético consta de un generador de funciones, un amplificador de señal, dos multímetros, un electroimán

para generar un campo constante y dos bobinas de 500 vueltas para generar un campo alterno.

Se decide realizar los ensayos a una distancia entre bobinas del electroimán de 35 mm, ya que a esa distancia el electroimán genera un campo magnético constante, de intensidad superior a 10 KOe (figura 2.8), necesario para inducir la T_m . Además, es una separación adecuada para introducir el composite (con todo su montaje) entre las dos bobinas del electroimán.

En la siguiente figura se muestra el montaje realizado para realizar las diferentes pruebas.

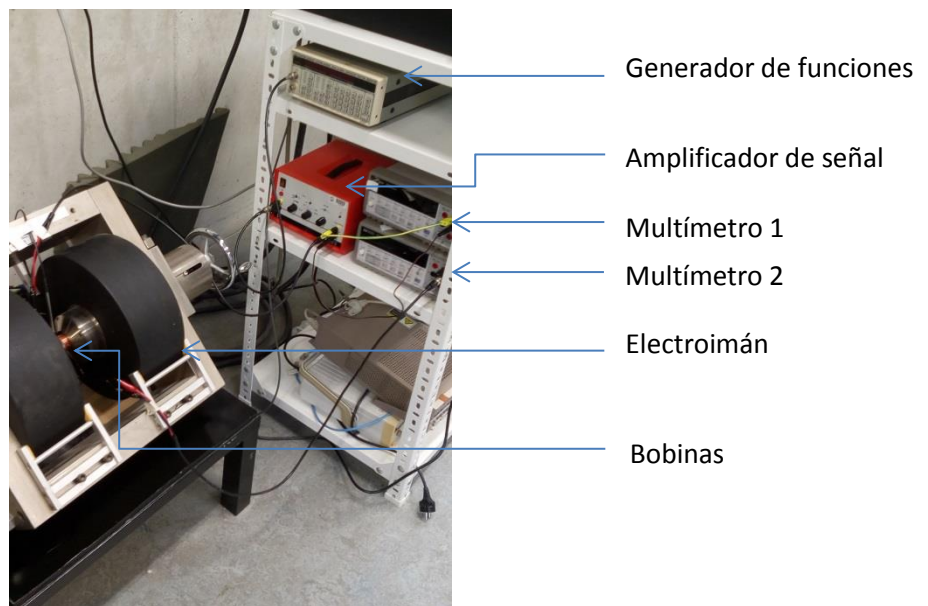


Figura 3.11: imagen del circuito con todos los equipos usados para realizar los ensayos experimentales.

3.3.1. Elaboración de las bobinas

Tanto para generar un campo magnético alterno que excite la FSMA (DME) como para recoger la respuesta magnética de la aleación (CME) se ha usado un sistema de bobinas. El diseño de las bobinas se ha realizado a partir de simulaciones realizadas por el método de elementos finitos, que han ayudado a concretar las dimensiones y características de las bobinas.

La configuración óptima (al menos como sensor), es aquella en la que el diámetro de las bobinas es igual a distancia entre bobinas por la raíz de dos [40]. El Voltaje inducido en las bobinas por el campo magnético que genera la muestra excitada eléctricamente seguiría esta relación.

$$v = \frac{d\phi}{dt} = 2N\omega \frac{\mu_0 m}{3\sqrt{3}a}$$

Donde ϕ es el flujo, t el tiempo, N el número de espiras en una de las bobinas (el factor 2 se coloca porque hay dos bobinas conectadas en serie), ω la frecuencia angular (2π *frecuencia en hercios), m el momento magnético, a la distancia de la bobina hasta el punto central donde está la muestra. μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío. Se supone que el campo magnético va en la dirección z únicamente (el eje de las bobinas).

Las bobinas deben generar un campo alterno H_{ac} de pequeño valor de 0 a 10 Oe. La tensión inducida en la muestra puede estar en el orden de 0,5 V (también medida con un amplificador de voltaje) [40].

Generando campos magnéticos con bobinas:

Simulaciones preliminares con elementos finitos 2D indican que generar con dos bobinas en serie un campo magnético alterno axial del orden de 2 Oe en la muestra, es posible con bobinas del orden de 100 vueltas (por bobina, hay dos) y cable de 100 micrómetros de diámetro alimentado con una señal de 100 mA pico-pico. En una muestra de 5mm de lado el campo es bastante uniforme (depende de cómo se pongan las bobinas) con diferencias menores del 10% siguiendo las recomendaciones de tamaño. Un bobinado así tendría una sección real de unos 2x3 mm, por lo que no es muy aparatoso. De hecho, puede hacerse más grande para lograr más campo con más espiras, sin embargo hay poco espacio, por lo que debe tenerse cuidado. Además, bobinas muy grandes tendrán mucha resistencia y demandaran un voltaje de alimentación que la fuente de corriente que las alimenta podría no poder

proporcionar. Por ello, parece razonable generar campos alternos de 10 Oe sin requerir equipos más potentes que los disponibles.

Una de las razones por las que sucede esto es que no podemos generar grandes densidades de corriente con un generador de corriente de 105 mA pico-pico. En un cable de 100 micrometros de diámetro eso equivale a unos $1,6 \text{ A/mm}^2$, que no está mal pero debería elevarse a 2 A/mm^2 (nunca debería superarse 4 A/mm^2 por que aparecen problemas de temperatura). Cables más delgados también ayudarían, pero bobinar hilos de cobre de menos de 100 micras no es habitual.

Finalmente, con todas estas consideraciones para crear un campo de unos 10 Oe se decidió fabricar don bobinas con cable de 0.1 mm de diámetro y 500 vueltas.

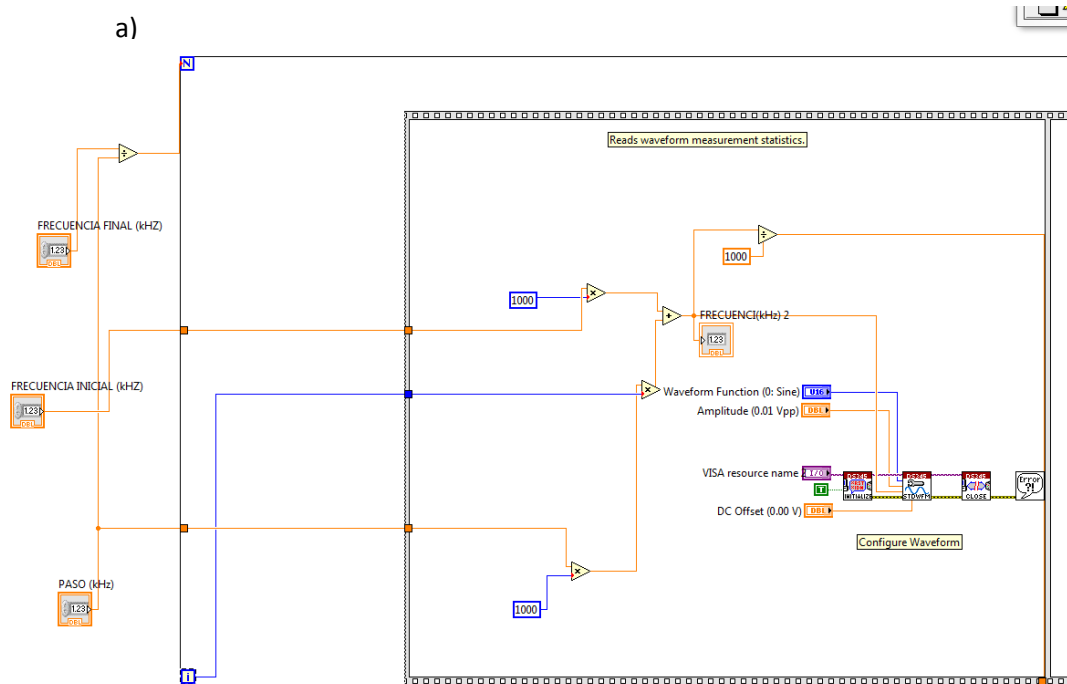


Figura 3.12: Bobinas de 500 vueltas cada una conectadas en serie situadas en un soporte de cartón.

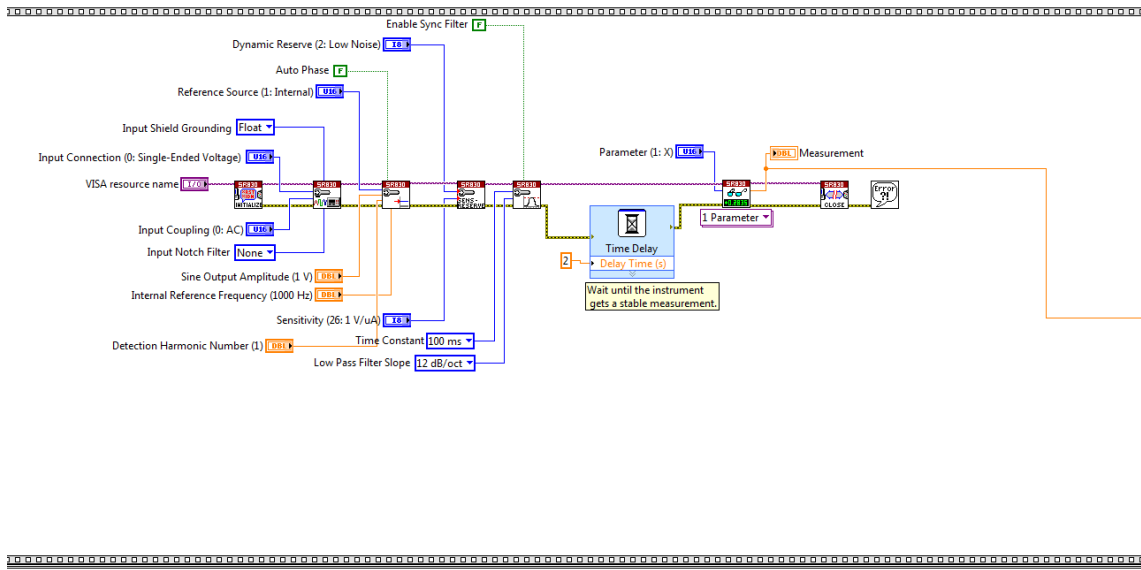
3.3.2. Sistema de control

Para realizar la toma de datos sistemáticamente y de forma secuencial se decide automatizar el proceso controlando los equipos mediante un ordenador. Los equipos se comunican con el ordenador mediante un programa de Labview que se ha modificado ligeramente para este ensayo, ya que, este estaba diseñado para una aplicación similar.

En la figura 3.13 está representado el programa de labview mediante el diagrama de bloques. a) en esta primera parte está representado el primer módulo del programa, este controla el generador de funciones para crear la señal que interese. b) el segundo módulo del programa controla el lock-in y registra la señal recibida por el lock-in. c) el tercer y último módulo del programa, crea un fichero con los datos registrados y los guarda. Para que este proceso se repita tantas veces como uno quiera, los tres módulos se has introducido en un bloque for.



b)



c)

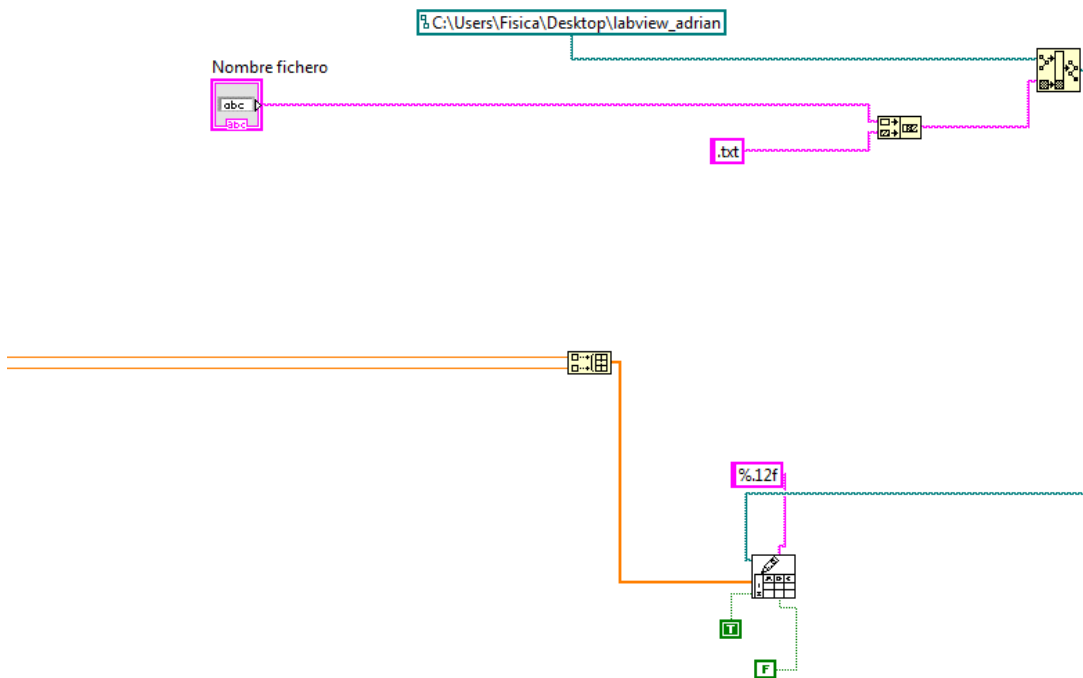


Figura 3.13: Módulos del programa de labview representado por diagrama de bloques.

3.4. Ensayos experimentales

Una vez configurados y conectados todos los equipos ente si, se procede a realizar las correspondientes medidas. En un principio se tomaron las medidas manualmente Inicialmente para concluir de manera rápida una aproximación de con que configuración y posición de la muestra se registran los mejores resultados y así centrarse en esa configuración. Para esta primera toma de datos, mediante el generador de funciones se ha ido variando la frecuencia y la amplitud manualmente de la señal generada. Estos barridos, se han realizado para la configuración CME (converse magnetolectric effect) y en cada una de esas configuraciones la muestra se ha colocado en las posiciones de la figura 3.14.

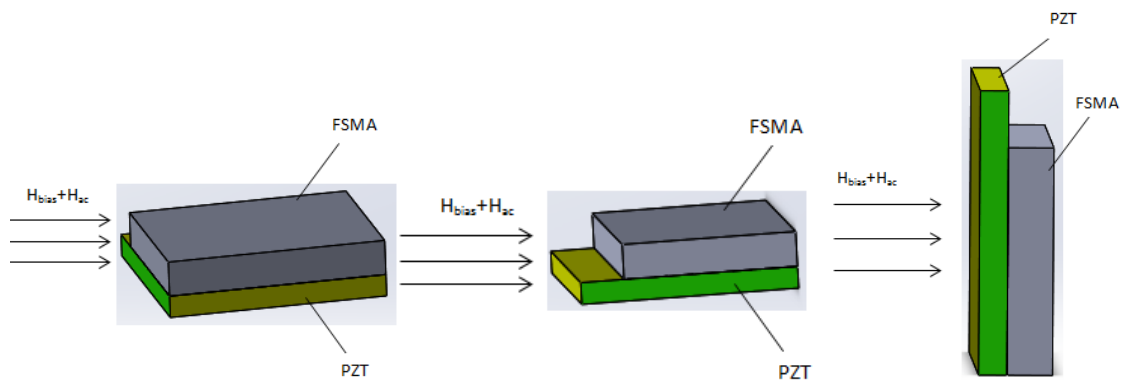


Figura 3.14: esquema de las diferentes posiciones de la muestra respecto al campo magnético.

Por el momento, los resultados obtenidos en todas estas pruebas no han sido satisfactorios, ya que, en ninguna de las diferentes configuraciones se han registrado respuestas distinguibles del ruido.

Llegados a este punto, se decide revisar uno por uno los componentes del circuito electromagnético. En esta revisión exhaustiva, se ha visto que todos los equipos funcionan correctamente salvo el amplificador. Al conectar el amplificador a un osciloscopio se ha visto como la señal que ha estado emitiendo no tenía una frecuencia ni amplitud correctamente definidas. Además, tras realizar un un barrido de frecuencias y se ha visto que el ancho de banda del amplificador es hasta 100 KHz, a partir de esa frecuencia el amplificador reduce la señal y deja de funcionar correctamente.

Sabido esto, se decide sustituir el amplificador defectuoso por uno de iguales características pero en buenas condiciones, y automatizar el proceso de toma de datos, controlando los equipos mediante un ordenador comunicado con los equipos mediante un programa de Labview.

En la siguiente imagen se muestra el montaje definitivo con las mejoras introducidas respecto al primer montaje:

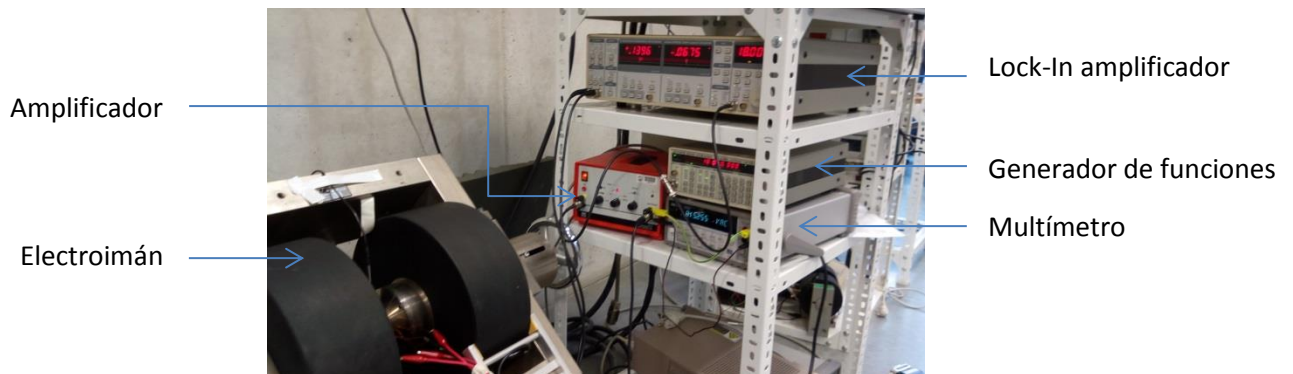


Figura 3.15: imagen del montaje definitivo, con todos los equipos usados para realizar los ensayos experimentales.

A la hora de realizar las medidas hay una limitación importante ya que la amplitud amplificada por el amplificador decrece gradualmente al aumentar la frecuencia de la señal; a partir de 100 kHz la señal que emite el amplificador es de mala calidad y no es capaz de ampliarla. Por ello, para los ensayos se harán barridos de la señal emitida, en frecuencia, desde 1 kHz hasta 100 kHz. Por su parte, el campo H_{bias} se mantendrá constante y la amplitud de la señal emitida también se mantendrá constante, si bien hay que tener en cuenta que la amplitud final siempre va a ser algo menor que la inicial, ya que ésta decrece gradualmente con la frecuencia, debido al amplificador.

Para los ensayos con la nueva configuración se han realizado las mismas mediciones que antes pero eliminando las de DME. A continuación se han plasmado todos los datos obtenidos en los diferentes ensayos experimentales.

1) Primer ensayo

Para este primer ensayo, el composite se ha colocado en la posición que aparece en la figura 3.16 respecto del campo H_{bias} . En esta posición se han realizado nueve análisis, tres a diferentes campos H_{bias} (1.1 T, 0.8 T y 0.6 T) y cada uno de ellos se ha realizado con tres diferentes amplitudes de onda con la que se excita al piezoeléctrico de (20 V, 15 V y 10 V). En cada uno de estos análisis se ha realizado un barrido de frecuencia desde 0 hasta 100 KHz.

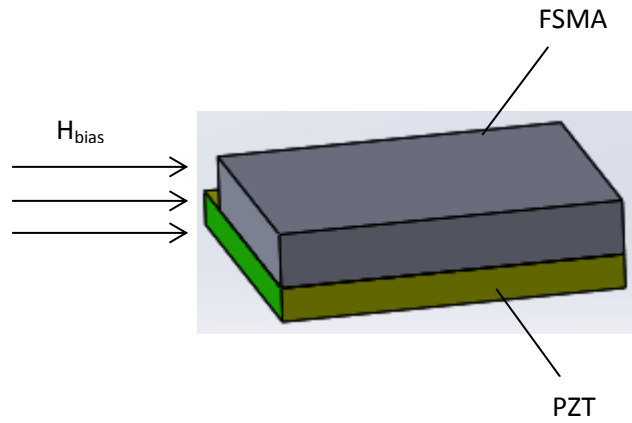
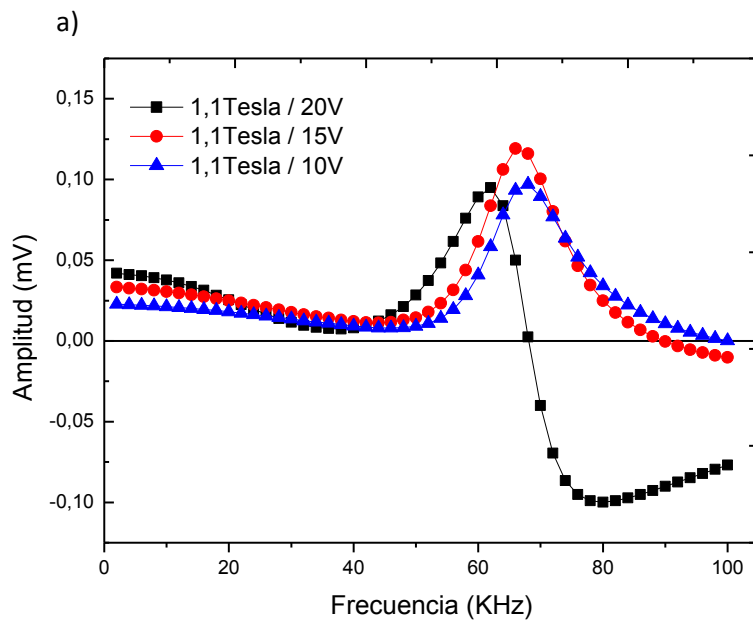


Figura 3.16: Posición del composite respecto del campo magnético.

A continuación se representan los datos registrados mediante diferentes graficas según el campo H_{bias} en el que se han realizado los ensayos:



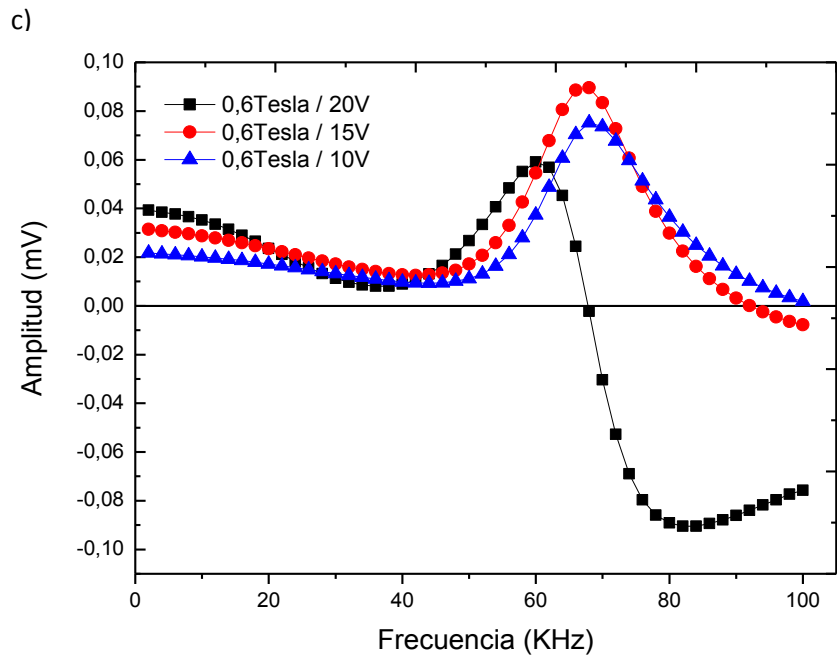
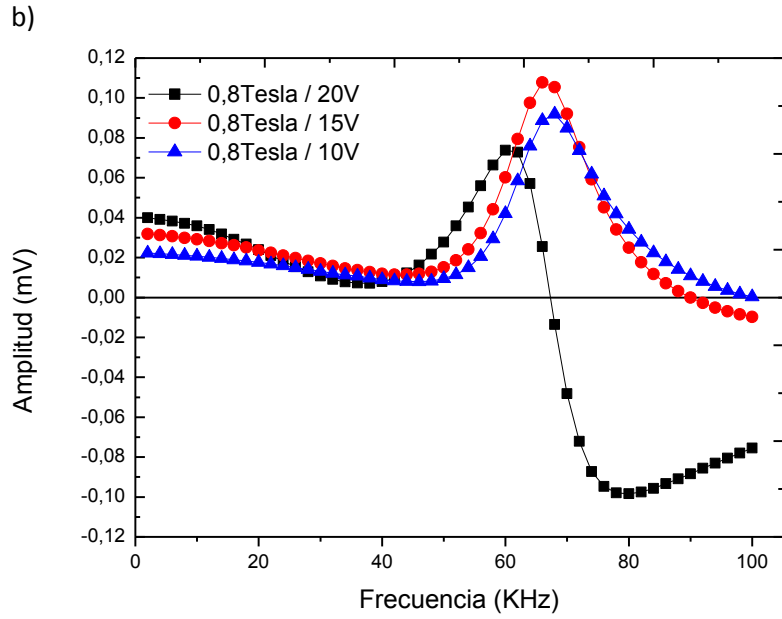


Figura 3.17: Respuesta registrada del sistema al excitar el piezoeléctrico con diferentes amplitudes en un campo H_{bias} de (a) 1.1 T, (b) 0.8 T y (c) 0.6 teslas.

En los gráficos de las tres figuras anteriores se muestra lo respuesta registrada del sistema al excitar el piezoeléctrico con diferentes amplitudes en diferentes campos H_{bias} . Las tres gráficas tienen una tendencia similar, con un pico a 60 KHz cuando se excita al piezoeléctrico con una onda de amplitud 20 V rms. Cuando se excita con una

amplitud de 15 y 10 V rms aparece otro pico de mayor amplitud en 70 KHz cuando se excita con una amplitud de 15 y 10 V rms. Estos picos se encuentran en la frecuencia de resonancia electromecánica. También, puede verse que las medidas tomadas al excitar con 10 y 15 voltios tienen la misma tendencia entre sí, mientras que las medidas realizadas con 20 Voltios tienen una tendencia parecida entre ellas pero diferente al resto.

Para dar una visión más general del ensayo, en la figura 3.18 se representan todas las medidas tomadas:

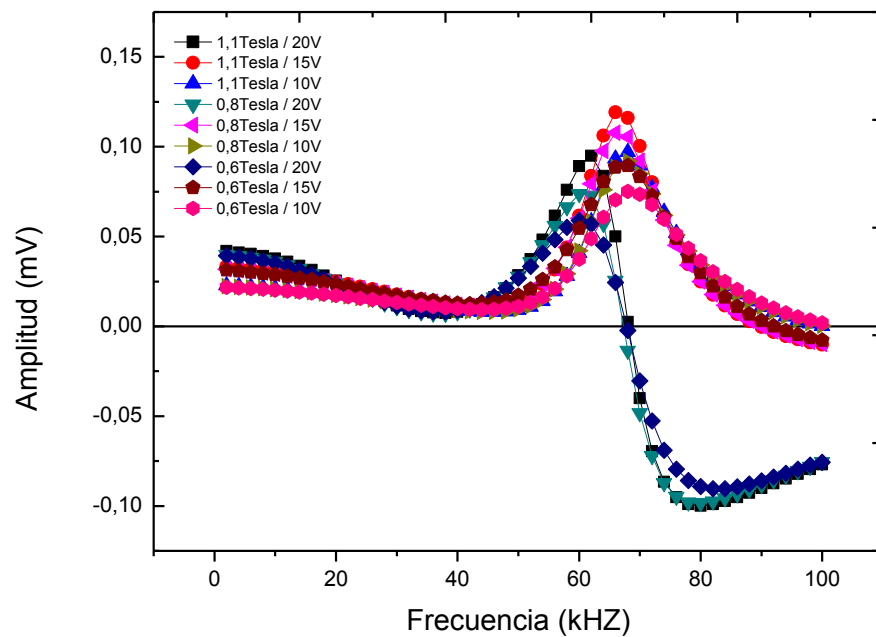


Figura 3.18: Comparativa de los ensayos realizados a diferentes campos magnéticos (H_{bias}) y a diferentes voltajes.

Tal y como hemos comentado, se constatan dos respuestas diferentes en función del campo bias aplicado, siendo muy parecida la frecuencia de resonancia, en cualquier caso. Por otro lado, se observa con más claridad cómo al aumentar el campo H_{bias} aumenta ligeramente la amplitud de respuesta registrada. Esto está de acuerdo con el hecho de que, como se puede inferir a partir de las medidas de imanación a alto campo, cuanto mayor sea el campo H_{bias} más transformación martensítica se inducirá y mayor será el efecto de memoria magnética.

2) Segundo ensayo

Para este segundo ensayo el composite se ha colocado en la posición que aparece en la figura 3.19 respecto del campo H_{bias} . Al igual que en el caso anterior, en esta posición se han realizado nueve análisis, tres a diferentes campos H_{bias} (1.1 T, 0.8 T y 0.6 T) y cada uno de ellos se ha realizado con tres diferentes amplitudes de onda con la que se excita al piezoeléctrico de (20 V, 15 V y 10 V). En cada uno de estos análisis se ha realizado un barrido de frecuencia desde 0 hasta 100 KHz.

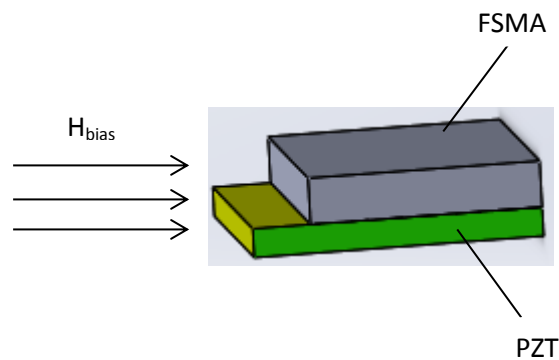
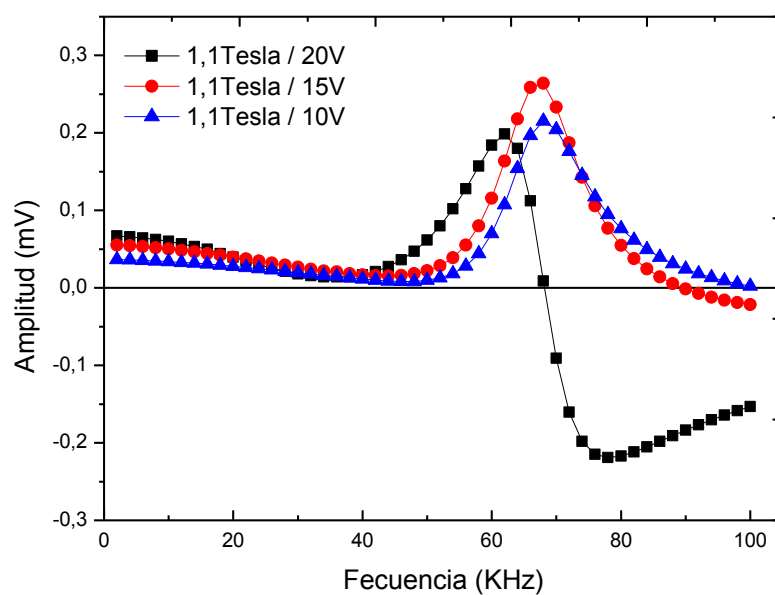


Figura 3.19: Posición del composite respecto del campo magnético.

A continuación se representan los datos registrados mediante diferentes graficas según el campo H_{bias} en el que se han realizado los ensayos:



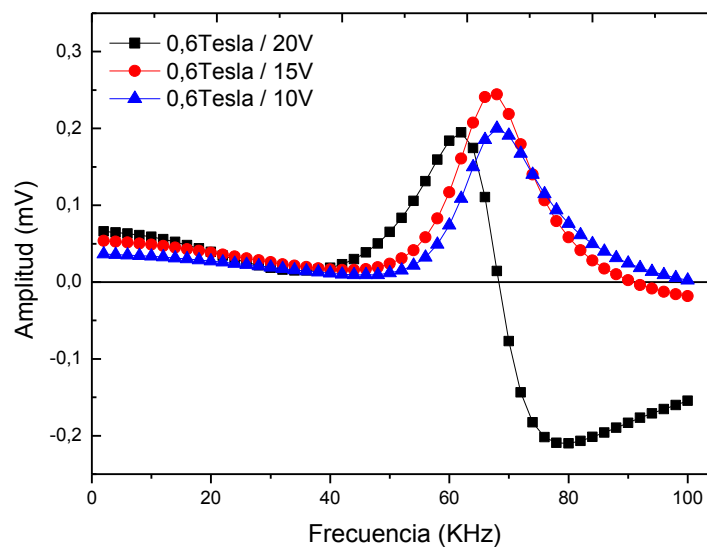
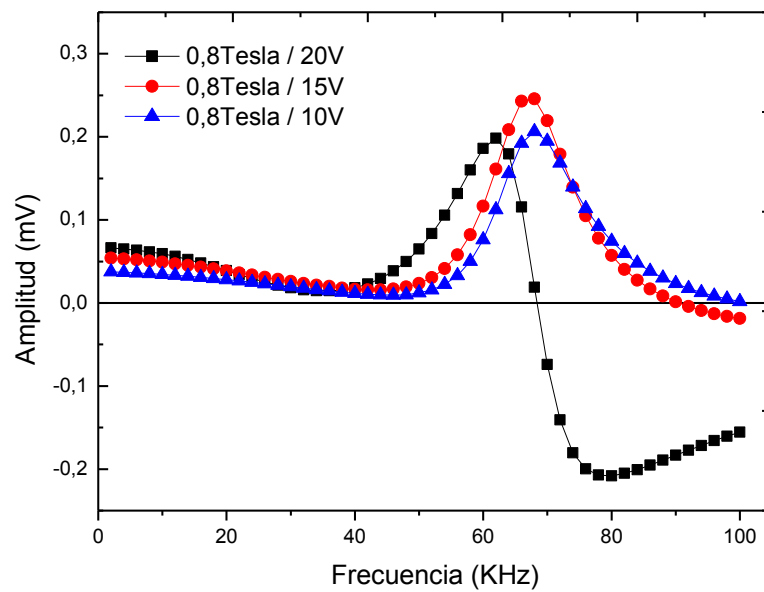


Figura 3.20: Respuesta registrada del sistema al excitar el piezoeléctrico con diferentes amplitudes en un campo H_{bias} de (a) 1.1 T, (b) 0.8 T y (c) 0.6 teslas.

En los gráficos de las tres figuras anteriores se muestra a respuesta registrada del sistema al excitar el piezoeléctrico con diferentes amplitudes, en diferentes campos H_{bias} . Las tres gráficas tienen una tendencia similar, con un pico a 60 KHz cuando se excita al piezoeléctrico con una onda de amplitud 20 V rms. Cuando se excita con una amplitud de 15 y 10 V rms aparece otro pico de mayor amplitud en 70 KHz. Estos picos

se encuentran en la frecuencia de resonancia electromecánica. También, puede verse que las medidas tomadas al excitar con 10 y 15 voltios tienen la misma tendencia entre sí, mientras que las medidas realizadas con 20 Voltios tienen una tendencia parecida entre ellas pero diferente al resto.

Para dar una visión más general del ensayo, en la figura 3.21 se representan todas las medidas tomadas:

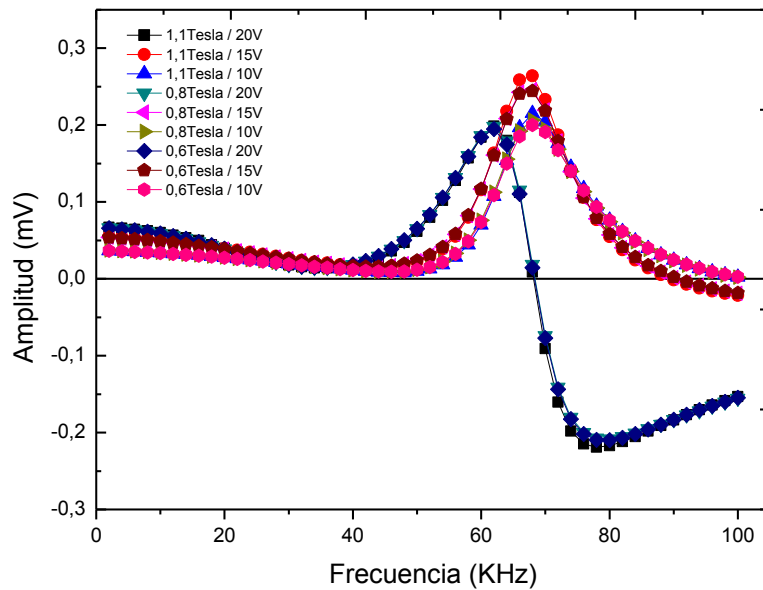


Figura 3.21: Comparativa de los ensayos realizados a diferentes campos magnéticos (H_{bias}) y a diferentes voltajes.

Comparando los resultados obtenidos en ambas posiciones, hay que decir que en esta segunda posición la respuesta que da el composite es de mayor amplitud que en la posición primera, pero ambas tienen una tendencia similar, siendo en ambos casos el pico con más amplitud el que se registra al excitar al piezoeléctrico con una señal de 15 V rms de amplitud y en un campo magnético de 1,1 Tesla.

3) Tercer ensayo

Para este tercer ensayo, el composite se ha colocado en la posición que aparece en la figura 3.22 respecto del campo H_{bias} . Al igual que en los casos anteriores, en esta posición se han realizado nueve análisis, tres a diferentes campos H_{bias} (1.1 T, 0.8 T y 0.6 T) y cada uno de ellos se ha realizado con tres diferentes amplitudes de onda con la que se excita al piezoeléctrico de (20 V, 15 V y 10 V). En cada uno de estos análisis se ha realizado un barrido de frecuencia desde 0 hasta 100 KHz.

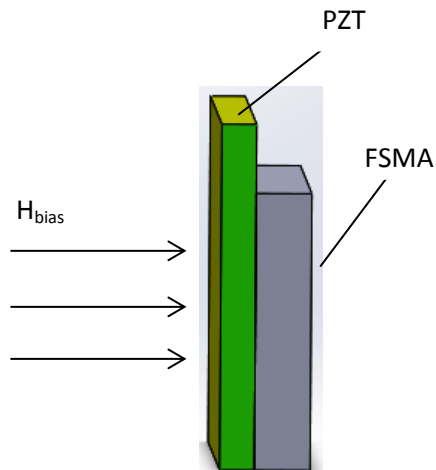
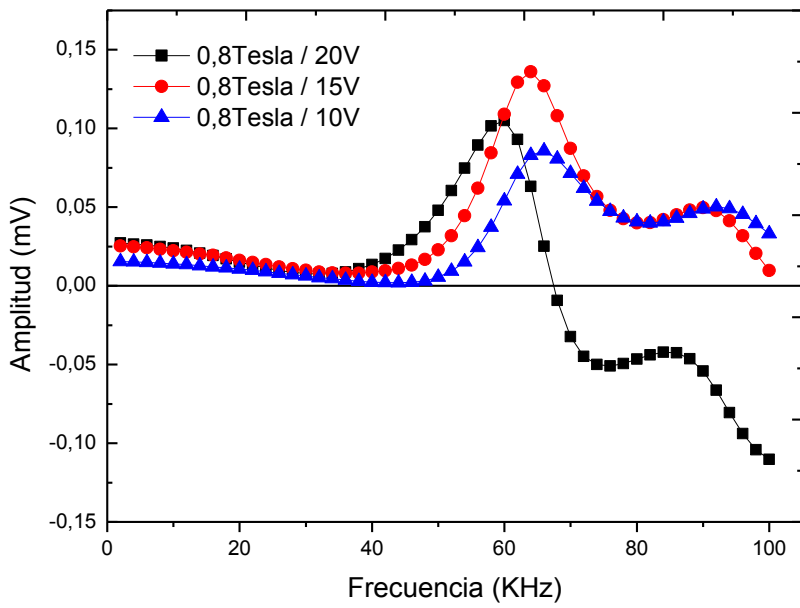
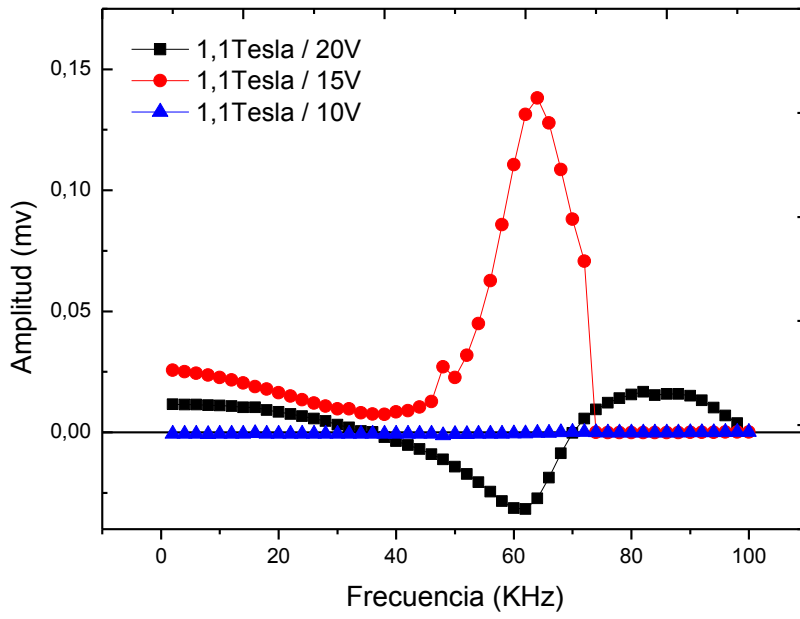


Figura 3.22: Posición del composite respecto del campo magnético.

A continuación se representan los datos registrados mediante diferentes graficas según el campo H_{bias} en el que se han realizado los ensayos:



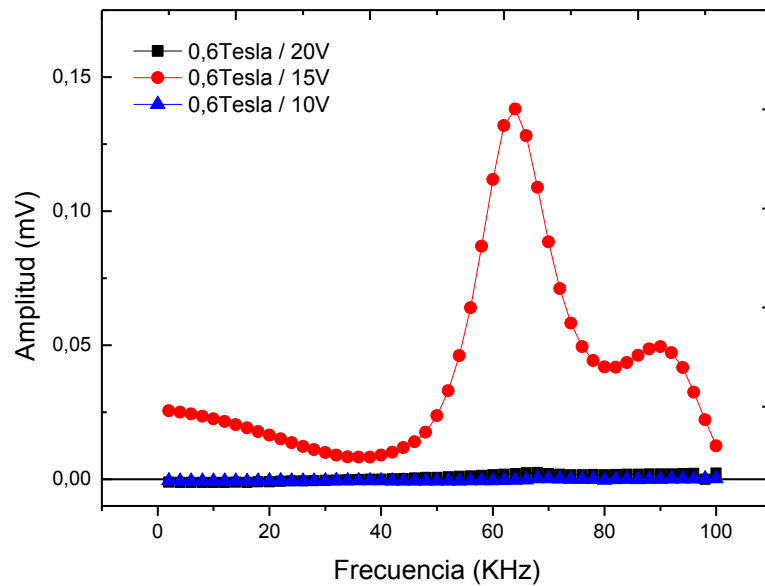


Figura 3.23: respuesta registrada del Sistema al excitar el piezoeléctrico con diferentes amplitudes en un campo H_{bias} de (a) 1.1 T, (b) 0.8 T y (c) 0.6 teslas.

En las gráficas de las tres figuras anteriores se muestra la respuesta registrada del sistema al excitar el piezoeléctrico con diferentes amplitudes, en diferentes campos H_{bias} . En este caso no se puede decir que las tres graficas tienen una tendencia similar. Pero sí que se observa un pico de resonancia en torno a 60-70 KHz como en los dos anteriores casos.

Debido a que cada grafica tiene una tendencia diferente y a que hay casos en los que las señales registradas son despreciables, se puede concluir que en esta posición del composite el sistema no funciona muy correctamente.

En el siguiente grafico se representan todas las medidas tomadas para una visión más general del ensayo realizado:

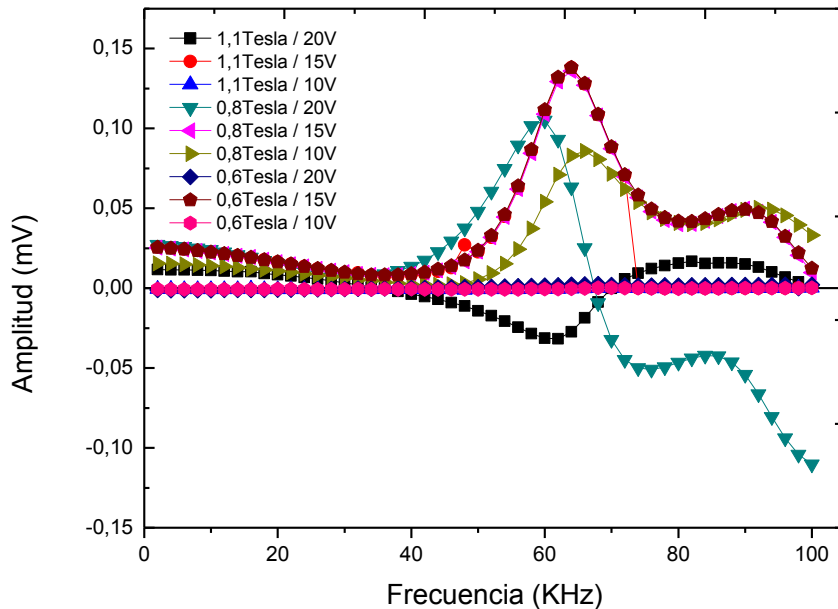


Figura 3.30: Comparativa de los ensayos realizados a diferentes campos magnéticos (H_{bias}) y a diferentes voltajes.

Atendiendo a la anterior figura, además de lo comentado para las tres anteriores gráficas, también se observa con más claridad como al aumentar el campo H_{bias} la amplitud del pico máximo no varía y es de 0,15 mV, en los tres campos H_{bias} el máximo pico se consigue con 15 V rms y 65 KHz.

Comparando los resultados obtenidos en las tres posiciones, se puede decir que la segunda posición es la posición óptima, ya que en esa posición se registra una respuesta casi el doble de intensa que las otras posiciones. A falta de estudios más exhaustivos, parece ser que el modo óptimo de excitar el composite es con una señal de 15 V de amplitud, frecuencia de 70 KHz y en un campo magnético de 1,1 Tesla, ya que en los ensayos realizados es con esa configuración con se obtiene la que mayor amplitud de respuesta.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha elaborado y estudiado un composite multifuncional de un piezoeléctrico cerámico y aleación con memoria de forma magnética del sistema Ni-Mn-In-Co. Las principales conclusiones obtenidas son:

- **Elaboración de aleación metamagnética con memoria de forma**
 - A partir de elementos puros se ha conseguido elaborar una aleación $\text{Ni}_{44}\text{Co}_5\text{Mn}_{36}\text{In}_{15}$ no comercial que presenta transformación martensítica en torno a temperatura ambiente.
 - La posterior caracterización microestructural y magnética de la aleación elaborada confirma su carácter metamagnético y su funcionalidad potencial.
- **Elaboración de material compuesto**
 - A partir de una lámina de la aleación elaborada y un lámina de material piezoeléctrico PZT se ha elaborado un composite bicapa magnetoeléctrico. A falta de un estudio más exhaustivo sobre la correlación entre la unión de las dos laminas y la transmisión de las tensiones, se puede concluir que el material elaborado presenta un buen comportamiento magnetomécanico.
- **Diseño y puesta en marcha de un sistema de medida simultánea de los efectos magnetoeléctricos directo e inverso**
 - Se ha diseñado, montado y validado un sistema electro-magnético compuesto de un electroimán, una bobina pequeña y de campo variable, un generador de señal, un amplificador de señal y un receptor de señal. Con este montaje se ha podido estudiar la respuesta del compuesto a excitaciones magnéticas y eléctricas.
 - Se ha demostrado que los compuestos de piezoeléctrico cerámico y aleación con memoria de forma magnética presentan efecto magnetoeléctrico, potencialmente útil para dispositivos en aplicaciones como sensores, actuadores o transductores de bajo coste, que funcionen con campos magnéticos y a altas frecuencias.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] L.C. Chang, T.A. Read, *Trans. AIME*. 191 (1951) 47.
- [2] G. Kurdjumov, Khandros, *V.J. of Metal*. 449 (1959) 7.
- [3] C.M. Wayman, *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, ed. T.W. Duering, K.N. Melton, D. Stockel, C.M. Wayman, Butterwoth-Heinemann Ltd. 1990.
- [4] A. Olander, *Z. Kristall*. 83 (1932) 145.
- [5] A.B. Greninger, *Nature* 141 (1938), p. 38.
- [6] W.J. Buehler, F.E. Wang, *Ocean. Eng.* (1967) 105.
- [7] Z. Nishiyama, *Martensitic Transformations*, ed. M.Fine, M. Meshi, y C. Wayman, Academic Press, 1978.
- [8] C.M. Wayman, *Introduction to crystallography of martensitic transformations*. New York: MacMillan 1964.
- [9] K. Otsuka, C.M. Wayman, *Shape Memory Materials*, ed. K. Otsuka y C.M. Wayman, Cambridge University Press 1999.
- [10] C.M. Wayman, *Progress in Materials Science* 36, (1992) p. 203-224.
- [11] A.L. Roytburd, *Mater. Scie. Eng. A* 127 (1990) 229.
- [12] A.L. Roytburd, *J. Phys. IV France* C8 (1995) C8.
- [13] A. Planes, L.Manosa, *Sol. Stat. Phys.* 55 (2001) 159.
- [14] J.R. Patel, M. Cohen, *Acta Metall.* 1 (1953) 531.
- [15] K. Ullakko, J.H. Huang, C. Kanter, R.C. O'Handley, V.V. Kokorin, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 1966.
- [16] F. Heusler, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*5 (1903) 219.
- [17] H. Hosoda, T. Sugimoto, K. Ohkubo, S. Miura, T. Mori, S. Miyazaki, *Int. J. Appl. Elect. Mech.* Vol. 12 (2000), p.9.
- [18] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 174413.

- [19] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, *Phys. Rev. B* 72 (2006) 14412.
- [20] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, *Mater Sci. Eng.* A438-440 (2006) 911.
- [21] V. A. Chernenko, *Scripta Mater.* 40 (1999) 523.
- [22] V. Recarte, J.I. Pérez-Landazábal, V. Sánchez-Alarcos, J.A. Rodríguez-Velamazán, *Acta Mater* 60 (2012) 1937.
- [23] V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J.I. Pérez-Landazábal, G.J. Cuello, *Acta Materialia* 55 (2007) 3883.
- [24] V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J.I. Pérez-Landazábal, Eduard Cesari and J.A. Rodríguez-Velamazán, *Entropy* 2014, 16, 2756-2767.
- [25] V. Recarte, J.I. Pérez-Landazábal, V. Sánchez-Alarcos, *Journal of Alloys and Compounds* 536S (2012) S308-S311.
- [26] J. Enkovara, O. Heczko, A. Ayuela and R.M. Nieminen: *Phys. Rev. B* Vol. 67 (2003), p.212405.
- [27] Kustov S, Corró ML, Pons J, Cesari E, *ApplPhysLett* 2009; 94:191901.
- [28] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott, *Nature (London)* 442 (2006) 759.
- [29] N.A. Spaldin, M. Fiebig, *Science* 309 (2005) 391.
- [30] W. Eerenstein, M. Wioral, J.L. Prieto, J.F. Scott, N.D. Mathur, *Nat. Mater.* 6 (2007) 348.
- [31] J. Lou, M. Liu, D. Reed, Y.H. Ren, N.X. Sun, *Adv. Mater.* 21 (2009) 4711.
- [32] C.W. Nan, M.I. Bichurin, S.X. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 031101.
- [33] S.X. Dong, J.Y. Zhai, Z.P. Xing, J.F. Li, D. Viehland, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 022915.
- [34] H. Greve, E. Woltermann, R. Jahns, S. Marauska, B. Wagner, R. Knöchel, M. Wuttig, E. Quandt, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 152503.
- [35] M. Zeng, S.W. Or, H.L.W. Chan, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 182503.
- [36] Y.J. Wang, C.M. Leung, S.W. Or, X.Y. Zhao, H.S. Luo, *J. Alloys Compd.* 487 (2009) 450.

[37] S.Y. Chen, Y.X. Zheng, Q.Y. Ye, H.C. Xuan, Q.Q. Cao, Y. Deng, D.H. Wang, Y.W. Du, Z.G. Huang, J. Alloys Compd. 509 (2011) 8885.

[38] S. Y. Chen, Q. Y. Ye, W. Miao, D. H. Wang, J. G. Wan, J.-M. Liu, Y. W. Du, Z. G. Huang, and S. Q. Zhou, Journal of Applied Physic 107, 09D901 (2010).

[39] Jian-Ping Zhou^{1, a)}, Yang-Yang Guo¹, Zengzhe Xi², Peng Liu¹, Shuyu Lin¹ Appl. Phys. Lett. 93, 152501 (2008)

[40] Jian-Ping Zhou, Xian-Zhi Chen, Li Lv, Cheng Liu, Peng Liu Appl. Phys. A 21 January 2011