

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

ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
COMPOSITES DE POLIMERO Y MICROPARTÍCULAS
DE ALEACIÓN CON MEMORIA MAGNÉTICA PARA
CONTROL MAGNÉTICO DE VIBRACIONES



Máster Universitario en
Ingeniería de Materiales y Fabricación

Trabajo Fin de Máster

Autor: Alberto Arrarás Vidaurre

Directores: Vicente Sánchez-Alarcos Gómez

Juan Jesús Beato López

Pamplona, 28 de Junio de 2017



Resumen

Las aleaciones con memoria de forma magnéticas presentan interesantes propiedades multifuncionales (memoria de forma, superelasticidad, magnetorresistencia y efecto magnetocalórico gigantes) que confieren a estos materiales un alto interés tecnológico para aplicaciones como actuadores/controladores, amortiguadores, sensores o refrigeradores magnéticos. En particular, la diferente capacidad de amortiguamiento de las diferentes fases estructurales y la posibilidad de inducir la transformación estructural mediante la aplicación de campo magnético abren la puerta al desarrollo de materiales útiles para control magnético de vibraciones. El principal inconveniente de estas aleaciones es, sin embargo, su elevada fragilidad. En el presente Trabajo de Fin de Máster se ha llevado a cabo la elaboración y posterior caracterización termo-magneto-mecánica (calorimetría DSC, magnetometría SQUID, ensayos mecánicos) de materiales compuestos a partir de micropartículas de aleaciones con memoria de forma magnética y diferentes polímeros (poliésteres polietilenoftalato y gliptal, resina epoxi y resina fotosensible). Dada la óptima dispersión del polvo que presenta y sus excelentes propiedades mecánicas, se ha demostrado que la resina fotosensible es la mejor opción como matriz para la elaboración de materiales compuestos para control magnético de vibraciones. La posibilidad de la inducción magnética del cambio de fase del material de refuerzo en los composites elaborados a partir de esta resina ha sido asimismo demostrada.

Palabras clave

Aleaciones con memoria de forma metamagnéticas, transformación martensítica, materiales compuestos, matriz polimérica, amortiguación.

ÍNDICE

1 INTRODUCCIÓN	5
1.1 Aleaciones con memoria de forma	5
1.1.1 La transformación martensítica.....	6
1.1.2 Propiedades de las aleaciones con memoria de forma.....	10
1.1.2.1 Efecto memoria de forma.....	10
1.1.2.2 Superelasticidad	11
1.1.2.3 Efecto memoria de forma magnética	12
1.1.2.4 Amortiguamiento mecánico.....	14
1.1.3 Aleación Ni-Co-Mn-In.....	14
1.1.3.1 Aleaciones Heusler	14
1.1.3.2 Fases de alta temperatura	16
1.1.3.3 Influencia de la composición	16
1.1.3.4 Influencia del orden atómico.....	17
1.2 Materiales compuestos	18
1.3 Objetivos	20
2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES	22
2.1 Preparación y elaboración	22
2.1.1 Corte de material.....	22
2.1.2 Lijado	23
2.1.3 Balanzas	24
2.1.4 Horno de arco.....	24
2.1.5 Horno vertical	26
2.1.6 Molienda mecánica	27
2.2 Caracterización de la aleación	27
2.2.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM)	28
2.2.2 Calorímetro diferencial de barrido (DSC)	29
2.2.3 Magnetómetro SQUID.....	31

2.2.4 Microscopio óptico	31
2.2.5 Difractómetro de Rayos X	32
2.3 Elaboración del material compuesto.....	34
2.3.1 Poliésteres polietilenoftalato y gliptal.....	34
2.3.2 Resina epoxi.....	36
2.3.3 Resina fotosensible	38
2.4 Ensayos mecánicos.....	39
3 RESULTADOS EXPERIMENTALES	41
3.1 Elaboración y caracterización de la aleación	41
3.1.1 Elaboración	41
3.1.2 Rectificado de la composición	43
3.1.3 Medidas magnéticas.....	46
3.1.4 Microscopía óptica.....	48
3.1.5 Difracción de Rayos X.....	52
3.2 Elaboración del material compuesto.....	53
3.2.1 Poliésteres polietilenoftalato y gliptal.....	54
3.2.2 Resina epoxi.....	55
3.2.3 Resina fotosensible	62
3.3 Ensayos mecánicos.....	67
4 CONCLUSIONES	69
5 BIBLIOGRAFÍA	70

1 INTRODUCCIÓN

En este trabajo se ha llevado a cabo la elaboración y caracterización de materiales compuestos de polímero y micropartículas de aleación con memoria de forma en base Ni-Co-Mn-In, orientados al desarrollo de dispositivos para amortiguación mecánica controlada magnéticamente. Para una mejor comprensión del mismo, se procederá a explicar los fundamentos básicos de este tipo de materiales.

1.1 ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA

Existen ciertos materiales que pueden responder a cambios en su entorno mediante variaciones reversibles y controladas de alguna de sus propiedades físicas. Se los conoce como “materiales inteligentes”. Dentro de este grupo de materiales se encuentran las aleaciones con memoria de forma, en inglés Shape Memory Alloys (SMA). Estas aleaciones se caracterizan por cambiar su forma al verse expuestas a estímulos externos tales como variaciones de temperatura, tensiones o campo magnético y por volver a su forma original al cesar dicho estímulo, llegando a poder producirse deformaciones de un 10%. El mecanismo gracias al que consigue esto es una transformación de fase estructural denominada transformación martensítica y que debido al carácter termoelástico de las SMA tienen unas propiedades tales como la memoria de forma o la superelasticidad. Todas estas características hacen que estos materiales tengan grandes posibilidades como elementos activos en dispositivos multifuncionales, por lo que han provocado un gran interés en distintos campos como la medicina, la electrónica o la ingeniería, donde se utilizan como sensores, controladores o actuadores.

Los primeros descubrimientos sobre las aleaciones con memoria de forma se realizaron en la década de 1930 cuando se descubrió el efecto de la superelasticidad en una aleación de Au-Cd [1] y cuando se observó en una aleación Cu-Zn cómo aparecía y desaparecía la fase martensita en función de la temperatura [2]. Fue en 1962 cuando se realizó el descubrimiento más importante, el desarrollo de una aleación de Ni-Ti llamada Nitinol (Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory) [3] que poseía un efecto memoria de forma con mayor magnitud además de unas propiedades mecánicas óptimas, permitiendo utilizar de manera práctica dispositivos basados en aleaciones con memoria de forma. Este descubrimiento desencadenó tanto el estudio de las propiedades de los materiales con memoria de forma como la búsqueda de otras aleaciones con estas propiedades. Sin embargo, a día de hoy el Nitinol sigue siendo la aleación con memoria de forma más empleada debido a sus excelentes propiedades mecánicas, así como a su biocompatibilidad y su elevada resistencia a la corrosión.

Conocemos como aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas (FSMA) a aquellas aleaciones que experimentan transformación martensítica termoelástica y además son ferromagnéticas, presentando por tanto una mezcla de propiedades

estructurales y magnéticas que les confiere unas características especiales. En estas aleaciones tiene lugar un fenómeno magneto-mecánico llamado memoria de forma magnética (Magnetic Shape Memory, MSM) que consiste en provocar una deformación macroscópica a temperaturas inferiores a la de Curie mediante la aplicación de un campo magnético externo, induciendo una redistribución de dominios cristalinos e incluso la transformación martensítica. Cabe también destacar el hecho de que las características magnéticas son diferentes en las fases estructurales de alta y de baja temperatura, permitiendo que cuando se está en las proximidades de la transformación martensítica se produzca un cambio de entropía magnética al aplicar un campo magnético, lo que puede resultar en un efecto magnetocalórico gigante (variación de la temperatura de un material cuando se le aplica a este un campo magnético).

En 1996 se observó por primera vez una gran deformación inducida por un campo magnético en una aleación Ni-Mn-Ga próxima a la estequiometría Ni₂MnGa, obteniéndose deformaciones de hasta el 10%, 50 veces mayor que las obtenidas en los materiales magnetostrictivos típicos [4]. El principal inconveniente de estas aleaciones es, sin embargo, su elevada fragilidad, lo que ha provocado una intensa búsqueda de otras FSMA así como gran número de estudios sobre la influencia del dopaje con un cuarto elemento en las propiedades de las aleaciones. En este sentido, por ejemplo, se ha demostrado recientemente que la sustitución de Ni por Co o Fe ocasiona el aumento de la temperatura de Curie, el descenso de la temperatura de transformación y el aumento de la imanación de saturación [5], mejorándose considerablemente las propiedades magnetoestructurales. Respecto a la fragilidad, se ha intentado mejorar la respuesta mecánica mediante la adición de elementos dopantes afinadores de grano (Ti, Zr...), pero no se han obtenido mejoras significativas. Por otro lado, y como alternativa, recientemente se está investigando el empleo de estas aleaciones como material de refuerzo en materiales compuestos que presenten mejores propiedades mecánicas. En esta línea se han observado respuestas muy interesantes para aplicaciones en control de vibraciones, amortiguación o autoregeneración. A pesar de las grandes posibilidades de estos materiales compuestos, su estudio es todavía incompleto y algunas de sus potenciales aplicaciones no han sido exploradas hasta la fecha.

1.1.1 La transformación martensítica

La *transformación martensítica* se define como una transformación estructural sólido-sólido entre dos fases con diferente estructura cristalográfica. Esta transformación se caracteriza por ser de primer orden, displaciva (sin difusión atómica) y acompañada por una deformación homogénea de red controlada por un mecanismo de cizalla de planos atómicos. La transformación martensítica tiene lugar entre una fase de alta temperatura, llamada *austenita* y una fase de baja temperatura llamada *martensita* que posee una menor simetría cristalina.

Como la transformación es de primer orden lleva asociada un intercambio de calor (por lo tanto un cambio de entalpía), un cambio de volumen, histéresis térmica y la coexistencia de las fases de alta y baja temperatura en el intervalo de temperaturas en el que tiene lugar la transformación [6].

Que la transformación sea displaciva implica que los átomos se desplazan de manera coordinada distancias inferiores a las interatómicas para formar la nueva estructura [7]. Esto hace que no haya rotura de enlaces y por lo tanto la posición relativa de los átomos se mantiene, haciendo que se mantenga el grado de homogeneidad composicional y el orden atómico de la fase inicial. Como no se produce migración atómica, la transformación se produce de manera casi instantánea, limitada solo por la velocidad de propagación del sonido del material, por lo tanto estas transformaciones se consideran atérmicas, es decir, que son función de la temperatura y no del tiempo [8]. Otra característica debida al carácter displacivo de la transformación martensítica es que esta puede ocurrir a muy bajas temperaturas, donde no es posible ningún proceso de difusión [9].

Si observamos la transformación martensítica desde el punto de vista cristalográfico la podemos considerar como la superposición de dos procesos: una deformación homogénea de la red cristalina y una cizalladura invariante de los planos atómicos como se ve en la figura 1.1, si bien hay que tener en cuenta que aparecen energías elásticas y superficiales que pueden llegar a detener la transformación.

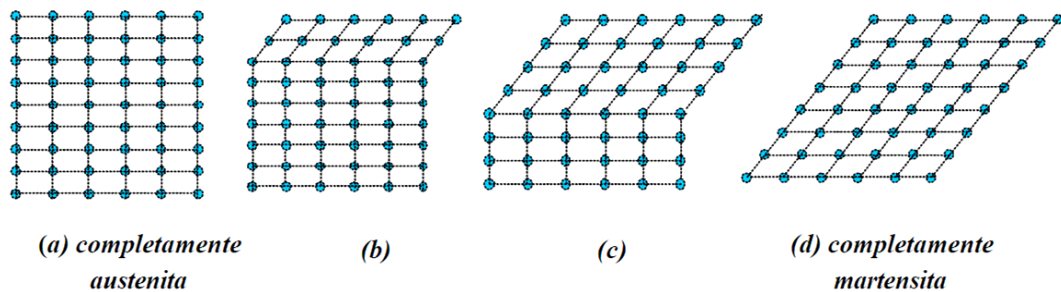


Figura 1.1: Representación de la transformación de la austenita (a) en martensita (d) mediante el desplazamiento de capas de átomos (b) y (c)

Estas deformaciones producirían una variación de forma y volumen que requerirían cierta energía. Para minimizar esta energía tiene lugar un proceso de acomodación que consiste en la deformación de la nueva red mediante un proceso de cizalladura invariante, que puede producirse por dos mecanismos: por deslizamiento o por maclado [10,11], cuyas representaciones se ven en la figura 1.2. Este proceso consigue mantener la forma macroscópica original de la austenita tras producirse la transformación martensítica.

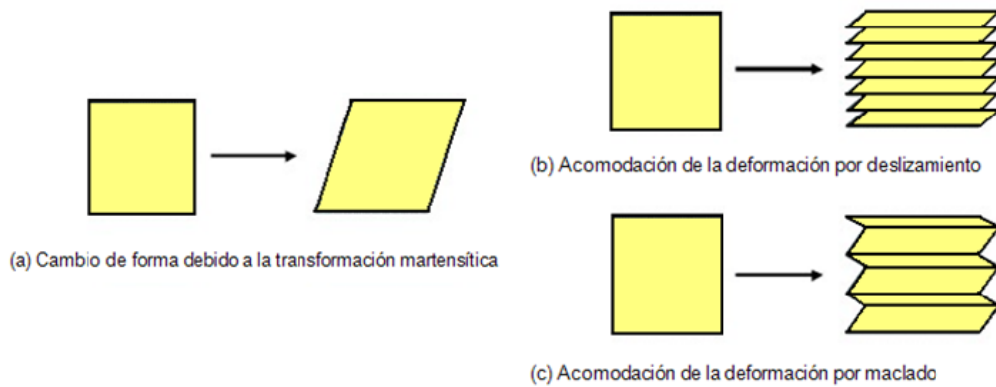


Figura 1.2: Representación esquemática de los proceso de acomodación por deslizamiento (b) y por maclado (c) de la transformación martensítica (a)

Ambos mecanismos se diferencian en que en el deslizamiento se producen roturas de enlaces, y por lo tanto no es un proceso reversible, mientras que en el caso del maclado no hay rotura de enlace, tal y como se ilustra en la figura 1.2. Para que tenga lugar la memoria de forma el proceso debe ser reversible por lo que el maclado debe ser el proceso predominante.

Si observamos la figura 1.3 podemos ver que la frontera de macla es un plano especular, esto quiere decir que si nos situamos en la frontera una dirección es simétrica respecto a la otra, los átomos situados en esa frontera tienen el mismo número y tipo de enlaces en ambas direcciones. Estas fronteras tienen como propiedad que poseen una energía muy baja y tienen cierta movilidad, por lo que la relativa estabilidad de la fase martensítica no se ve fuertemente afectada por el número o la localización de esas fronteras.

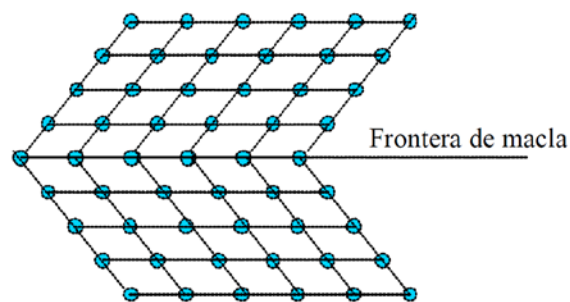


Figura 1.3: Representación esquemática de una frontera de maclado, donde los átomos de la frontera tienen los mismos números y tipos de enlaces a cada lado, siendo éste un plano especular.

Si a una estructura acomodada por maclado se le aplica una tensión suficiente para mover las fronteras de maclado (como en la figura 1.4), el resultado será que un dominio cristalográfico (llamados variantes) se convertirá en otro con la orientación más favorable a la tensión aplicada. En una situación ideal se produciría una sola variante, proceso llamado *demaclado*. La elevada movilidad de las fronteras de macla

confiere a la fase martensítica una ductilidad mucho mayor que la que presenta la fase austenítica.

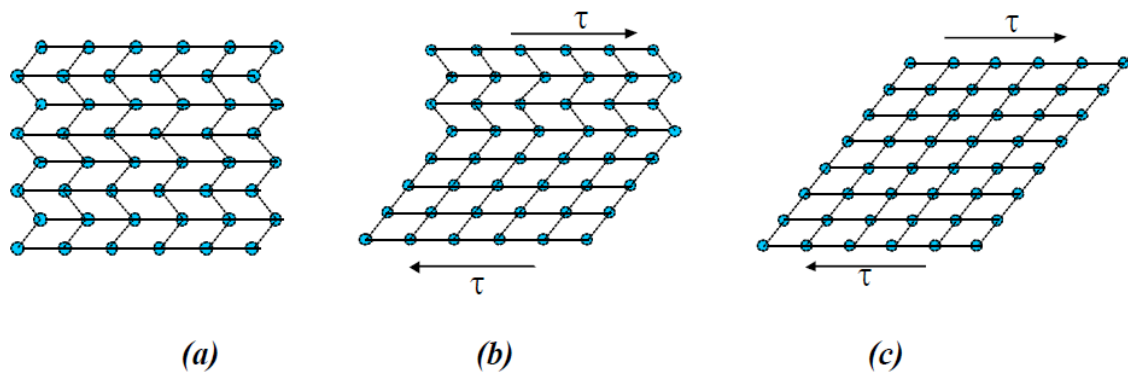


Figura 1.4: Movimiento de las fronteras de maclado debido a una tensión cortante. En (a) se encuentra la martensita en reposo, en (b) se le aplica un esfuerzo cortante y se comienzan a mover las variantes y en (c) todas las variantes se han movido quedando como resultado una única variante.

Se dice que una transformación martensítica es termoelástica cuando se produce con un crecimiento continuo de la fase martensítica durante el enfriamiento y la acomodación no produce deformaciones plásticas irreversibles, siendo por lo tanto totalmente reversible. Esta transformación se forma por nucleación; mientras se enfría van creándose placas de martensita y si se calienta se produce el proceso inverso desapareciendo las placas en el orden contrario al de su creación hasta obtener la estructura de la austenita original.

Que sea termoelástica implica que haya un estado de equilibrio para cada temperatura y esfuerzo aplicado en el intervalo de temperaturas en el que se extiende la transformación. Este equilibrio viene definido por el balance local de las fuerzas que actúan sobre las interfases que separan las dos fases, martensita y austenita. Todo esto es en el caso ideal, pero en realidad se producen ciertos mecanismos de disipación que crean una histéresis, como la relajación elástica debida a la acomodación y a la interacción entre los dominios de la fase martensítica.

Como se ilustra en la figura 1.5, la transformación tiene lugar en un rango de temperaturas. La transformación de austenita a martensita (transformación directa) comienza a una temperatura M_s y termina a una temperatura M_f , y la transformación de martensita a austenita (transformación inversa) comienza a A_s y termina en A_f , cumpliéndose siempre que $A_s > M_f$ y que $A_f > M_s$. Esta histéresis suele tener una magnitud de entre 20 y 40 grados.

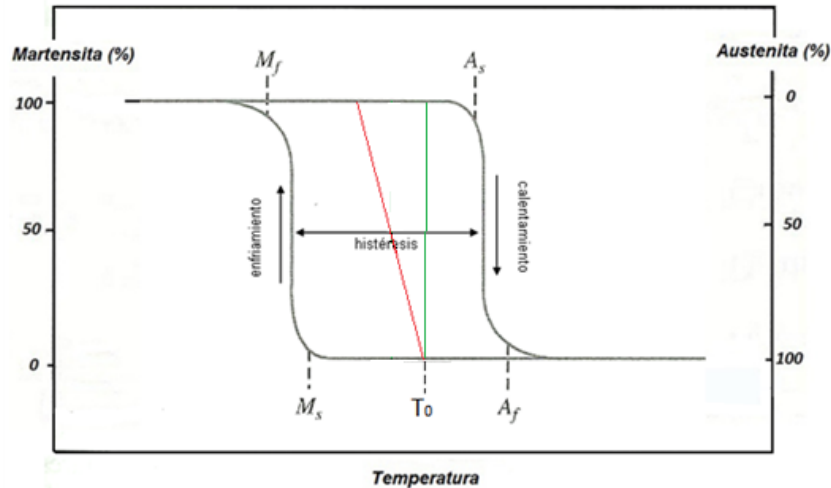


Figura 1.5: Fracción de transformación en función de la temperatura en una SMA en sus tres casos: sin términos elásticos ni disipativos (verde), con energía elástica pero sin término disipativo (rojo) y con ambos términos (negro)

En la figura 1.5 también podemos observar los tres casos posibles de transformación. En primer lugar el caso ideal (línea verde), sin términos elásticos ni disipativos, donde la transformación tendría lugar en una temperatura exacta T_0 . El segundo caso (línea roja), el término elástico hace que la transformación se produzca en un intervalo, siendo el camino de la transformación directa el mismo que el de la inversa. El tercer caso (línea negra), es el caso real, en el que hay tanto término elástico como disipativo, que provoca una histéresis y hace que el camino de las transformaciones sea distinto.

1.1.2 Propiedades de las aleaciones con memoria de forma

Las aleaciones con memoria de forma poseen unas propiedades termo-magneto-mecánicas peculiares que las diferencian del resto de materiales, debido a las características de la transformación martensítica. Algunas de estas propiedades son el efecto de memoria de forma, la superelasticidad y el efecto de memoria de forma magnética.

1.1.2.1 Efecto memoria de forma

Si a una aleación con memoria de forma que se encuentra en fase martensítica se le aplica un esfuerzo mecánico, ésta quedará deformada al cesar el esfuerzo. Al calentar el material por encima de A_f se producirá la transformación inversa y este recuperará la forma original que tenía cuando estaba en fase austenítica, siempre y cuando no se produzca una deformación plástica y la transformación martensítica sea totalmente

reversible. Este proceso de recuperación de la forma original mediante el calentamiento de un material deformado recibe el nombre de *Efecto memoria de forma simple* (SME) [6].

En la figura 1.6 se puede observar este efecto con mayor claridad. En primer lugar el material se encuentra en la fase austenita para enfriarse y convertirse en martensita. A continuación se le aplica una tensión quedando como resultado una martensita deformada al cesar dicha tensión. Finalmente al aumentar la temperatura por encima de A_f , vuelve a la fase austenita y recupera su forma original.

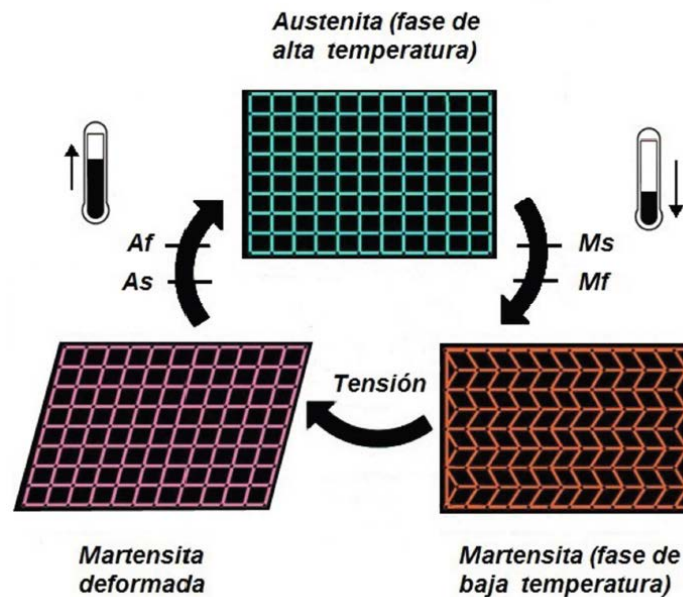


Figura 1.6: Representación del efecto memoria de forma simple (SME)

Como la formación de núcleos de martensita en la aleación se produce de forma no homogénea, la creación de sitios preferenciales de nucleación como defectos de red o precipitados puede llegar a determinar la secuencia de aparición de la martensita. Puede llegar a controlarse la creación de estos centros de nucleación y por lo tanto el proceso de transformación martensítica tanto en el enfriamiento como en el calentamiento, mediante una serie de procesos denominados *procesos de educación o entrenamiento*. Todo este proceso es conocido como *Efecto de memoria de forma doble* (TWSME).

1.1.2.2 Superelasticidad

La superelasticidad consiste en la inducción de una transformación martensítica a temperaturas superiores a A_f mediante la aplicación de un esfuerzo externo [12]. Esto es posible porque dicho esfuerzo contribuye de forma adicional a la fuerza que hace posible la transformación martensítica, haciendo que esta tenga lugar a temperaturas

superiores a las habituales. Una vez cesa el esfuerzo, el material vuelve a transformarse en austenita y a su forma original al ser esta transformación totalmente reversible.

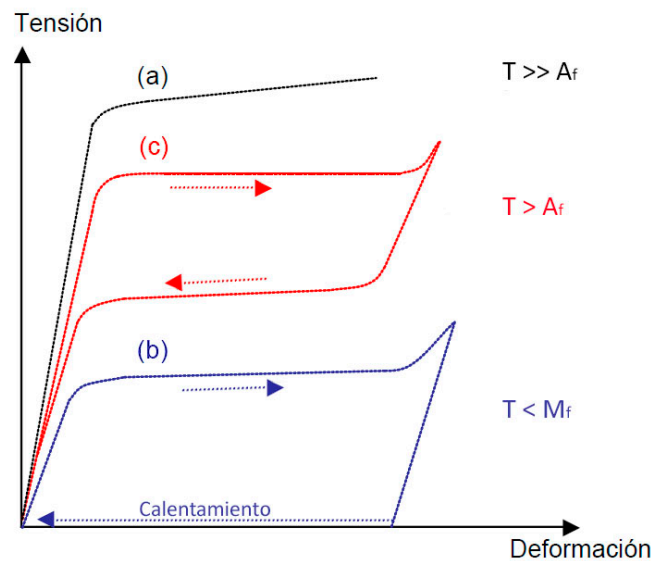


Figura 1.7: Comparativa de la deformación inducida por tensión: (a) el comportamiento normal de un material, (b) el efecto memoria de forma y (c) el efecto de la superelasticidad.

En la figura 1.7 se representa una gráfica tensión-deformación con una comparativa de los distintos efectos según la temperatura de una aleación con memoria de forma. En (a) la temperatura de la aleación es mucho mayor que A_f y por lo tanto el material no transforma y se comporta como un material convencional, recuperando la deformación al cesar la tensión en régimen elástico. En (b) se representa el efecto memoria de forma a temperaturas inferiores a M_f , donde el material requiere de un calentamiento para volver a su forma original. En (c) se observa el efecto de la superelasticidad, que se da a temperaturas ligeramente superiores a A_f y transformándose en martensita en el proceso, volviendo a su forma original al cesar el esfuerzo.

De esta forma se puede llegar a formar un monocristal y obtener deformaciones que llegan a un 10%, valor muy superior al de otros materiales que no poseen esta característica [13].

1.1.2.3 Efecto de memoria de forma magnética

El acoplamiento de las propiedades estructurales y magnéticas de las aleaciones que presentan transformación martensítica y son también ferromagnéticas tiene como resultado la aparición de una estructura de dominios magnéticos ligada a la estructura de variantes. Esto hace que si se aplica un campo magnético en la fase martensítica de estas aleaciones se puede provocar una redistribución de variantes como consecuencia de la

redistribución de los dominios magnéticos, produciendo un cambio de forma que se mantiene una vez cesado el campo magnético, tal como se ilustra en la figura 1.8. Esta propiedad es conocida como *deformación inducida por campo magnético* (MFIS) [4] y como sólo se da en las martensitas termoelásticas ferromagnéticas, tendrá lugar a temperaturas inferiores a A_s y a la de la temperatura de Curie T_c . Tiene la peculiaridad de que, si el campo magnético es lo suficientemente grande, se pueden inducir transformaciones martensíticas mediante la aplicación de un campo magnético a temperaturas superiores a M_s .

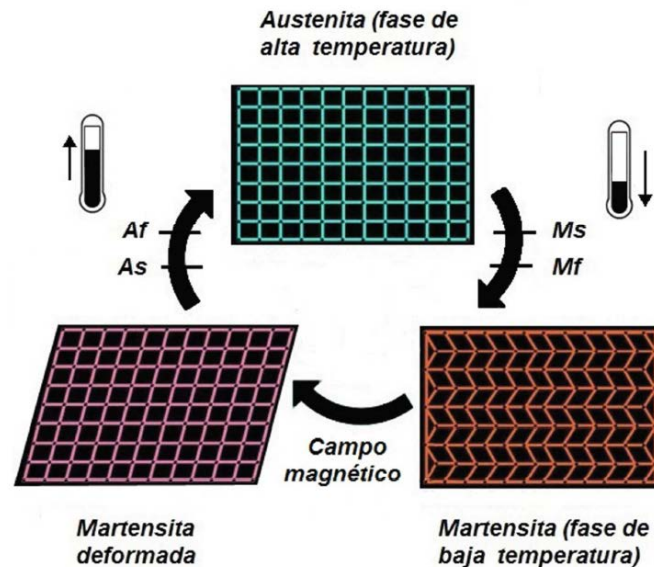


Figura 1.8: Representación de la propiedad MFIS. Similar al SME, pero en este caso la deformación es causada por un campo magnético

Cuando a un material ferromagnético se le aplica un campo magnético externo, la imanación tiende a rotar desde unas direcciones llamadas *direcciones de fácil imanación* a la dirección del campo magnético externo, como se puede apreciar en la figura 1.9. Cuanto mayor sea la imanación de saturación, mayor será esta tendencia a rotar. También es importante la energía de anisotropía, ya que si esta es alta las imanaciones estarán fuertemente fijadas a las orientaciones cristalográficas de cada variante, cambiando la dirección de fácil imanación. De esta forma, cuando se aplica un campo magnético se crea una diferencia de energía en la frontera entre variantes provocando una presión que hará que se reorienten las variantes en la dirección de dicho campo magnético. Para que esto sea posible, la tensión debe ser mayor que la tensión de demaclado, que es la tensión crítica que debe superarse para que se den movimientos en los límites de macla. En el caso de que la anisotropía sea baja, al aplicar un campo magnético no se dará una reorientación de variantes sino que solamente rotará la imanación.

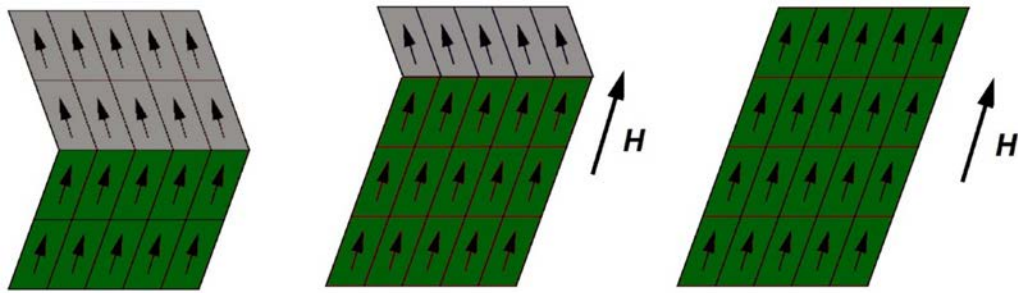


Figura 1.9: Representación de la reorientación de las variantes de la martensita a causa de un campo magnético (H) en el sentido de este.

La principal ventaja del efecto de forma magnética frente a la memoria de forma es 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 [14]. La primera observación experimental de este efecto tuvo lugar en 1996 en una aleación Ni-Mn-Ga [4].

1.1.2.4 Amortiguamiento mecánico

Tal y como se ha comentado, la movilidad de las fronteras de macla (y, por lo tanto, entre variantes) es muy elevada en martensita, siendo por lo tanto su límite elástico muy bajo. Esto hace que esta fase sea capaz de absorber grandes deformaciones mecánicas sin llegar a fractura. Dada esta elevada capacidad de amortiguamiento de las martensitas termoelásticas, su uso es habitual en elementos vibratorios estructurales, como por ejemplo los empleados para disminuir el efecto de los terremotos.

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 $\text{Ni}_{44}\text{Co}_5\text{Mn}_{36}\text{In}_{15}$.

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 L_{21} , consiste en 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 [15,16].

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 [17,18]. 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 [19].

En función del elemento X estas aleaciones muestran diferentes propiedades magnéticas, tal como se muestra en la figura 1.10. 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) [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 ($\frac{dT_M}{dH} = -\mu_0 \frac{\Delta M}{\Delta S}$) 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.

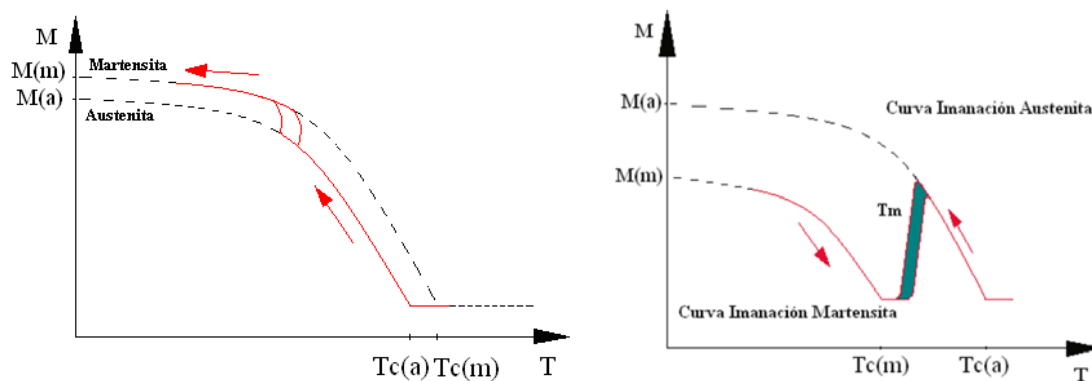


Figura 1.10: Imanación en función de la temperatura en sus fases de martensita y austenita de una aleación Ni-Mn-Ga (izquierda) y de una aleación de Ni-Mn-In (derecha).

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 T. Es por ello por lo que se ha elegido este sistema a la hora de desarrollar el presente Trabajo.

1.1.3.2 Fases de alta temperatura

En general las aleaciones Heusler cristalizan desde el fundido en una estructura cúbica tipo B2 con orden atómico a primeros vecinos, ordenándose posteriormente al enfriarse a una estructura $L2_1$ con orden atómico a segundos vecinos. 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 1.11 se pueden ver 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 Co [21,22,23,24].

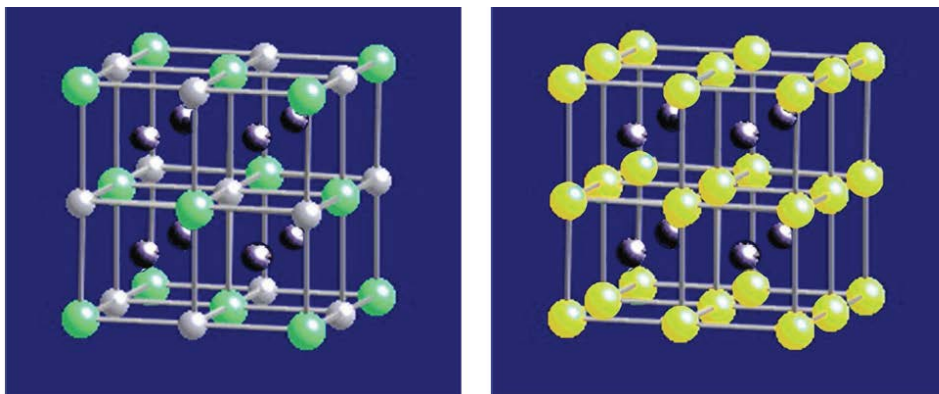


Figura 1.11: Ni_2MnIn con estructuras $L2_1$ donde los átomos de Ni, Mn y In tienen su posición fija, y B2, donde los átomos de Ni se sitúan en el centro y los átomos de Mn y In se sitúan indistintamente

1.1.3.3 Influencia de la composición

Tras numerosos estudios se ha demostrado que la transformación martensítica no tiene lugar sólo cuando la aleación es estequiométrica, sino que también se da en aleaciones cercanas a ésta [25]. 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 In la temperatura de transformación aumenta [21] y que también varía la temperatura de Curie [20,26].

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) [25]. Para calcular esta relación, hay que tener en cuenta los electrones de las capas más externas, en el caso Ni ($3d^84s^2$) contribuye con 10 electrones, el Mn ($3d^54s^2$) lo hace con 7, el In ($5s^25p^1$) y el Co, que sustituye al Ni en la red, contribuye con 9 ($3d^74s^2$). 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

Se ha 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 [21]. Dicho orden atómico puede modificarse mediante la variación de la composición de la aleación o a través de diferentes tratamientos térmicos.

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 recocido y templado. 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 anteriormente, cuando la aleación se solidifica adopta una estructura B2. En la figura 1.12 se puede ver cómo al enfriar una aleación Ni-Mn-In desde el fundido aparece una transición a 973 K en la que la aleación comienza a tener estructura $L2_1$. 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 573 K para recuperar el grado de orden de equilibrio.

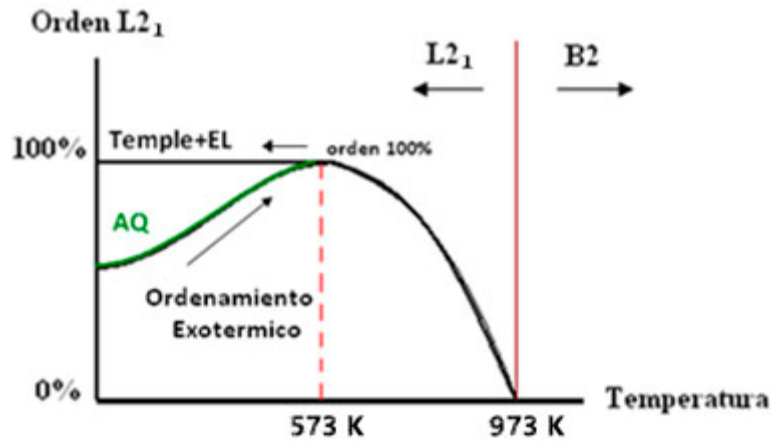


Figura 1.12: Representación del orden atómico según la temperatura y el tratamiento térmico. Con el proceso de templado (As Quench o AQ) disminuye el orden atómico, mientras que con el enfriamiento lento (Temple+EL) este se mantiene constante.

Diversos estudios han demostrado que la variación del orden atómico conlleva una modificación de las propiedades estructurales y magnéticas del sistema Ni-Mn-In. Así, conforme aumenta el orden atómico de la estructura $L2_1$ disminuye la temperatura de transformación martensítica mientras que la temperatura de Curie aumenta [21,26]. 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 [27]. 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 MATERIALES COMPUESTOS

El objetivo de un material compuesto es combinar las propiedades de varios materiales diferentes para que las carencias de un material sean sustituidas por los beneficios del otro. En el caso particular de las aleaciones con memoria de forma, el principal inconveniente, y por tanto la principal limitación a la hora de su uso industrial, es su elevada fragilidad. La elaboración de materiales compuestos a partir de aleaciones con memoria de forma embebidas en matrices con mejores propiedades mecánicas se presenta, por lo tanto, como una interesante ruta alternativa al desarrollo de dispositivos estructurales multifuncionales basados en estas aleaciones. En este caso, las aleaciones se emplean como material activo y de refuerzo mientras que los materiales elegidos para la matriz proporcionan las prestaciones mecánicas [28].

Los primeros materiales compuestos con aleaciones con memoria de forma comenzaron a finales de la década de 1980, cuando se embebieron fibras de Nitinol en

una matriz polimérica [29]. Los primeros compuestos se centraron en transformar hilos de SMA sin deformar de martensita a austenita para aprovechar el incremento del módulo elástico, siendo útil en vibraciones, amortiguación y control estructural. También se diseñaron para inducir contracciones al calentar hilos deformados para que vuelvan a su forma original de austenita obteniendo así un cambio en el módulo elástico que permitiese conseguir un mayor control sobre vibraciones, amortiguamiento y características estructurales [30,31,32].

Posteriormente se utilizó el efecto de memoria de forma para incrementar el límite elástico efectivo de compuestos con matriz metálica gracias a las fuerzas internas asociadas a la recuperación térmica [33], y se utilizó una matriz polimérica reforzada con NiTi para disminuir las tensiones máximas de tracción en recipientes a presión [34]. A lo largo de los años se han ido realizando estudios buscando nuevas aplicaciones, como la utilización como dispositivos de supervisión de la salud [35] o la eliminación de daños y endurecimiento del hormigón [36].

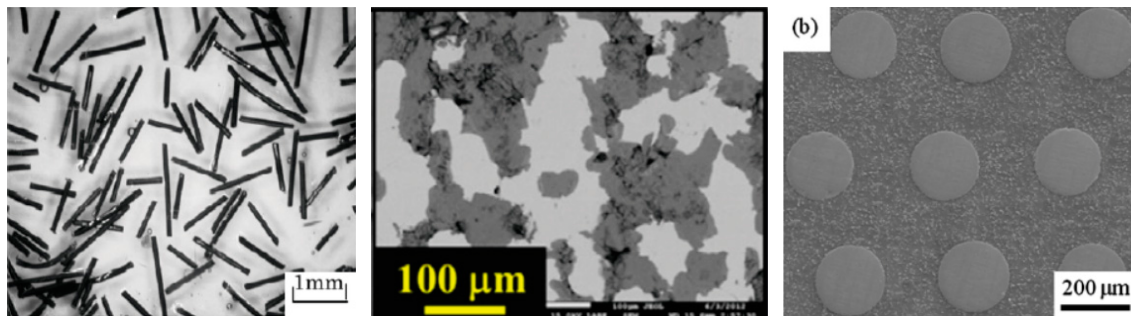


Figura 1.13: Ejemplos de materiales compuestos con aleaciones con memoria de forma como material de refuerzo y distintas matrices: polímero (izquierda) [37], cerámica (centro) [38] y metal (derecha) [39].

Como se puede ver en la figura 1.13, se han realizado estudios con distintos tipos de material utilizados como matriz, tales como polímeros, metales, cerámicas e incluso las propias aleaciones con memoria de forma [28]:

- En el caso de matrices poliméricas se han utilizado principalmente resinas epoxi, aunque también se han realizado estudios empleando poliéster, poliuretano, silicona o poliamida, entre otros, destacando como material de refuerzo NiTi, NiTiCu y NiMnGa. Estos compuestos son los mayormente estudiados y son utilizados principalmente como actuadores, amortiguamiento mejorado o control de vibraciones.
- El principal material utilizado en los compuestos con matriz metálica consiste en el aluminio aunque también se han utilizado otros como magnesio, hierro o cobre, siendo NiTi el principal material de refuerzo utilizado en todos los caso. Los principales efectos del empleo de SMA en estos materiales consiste en un incremento del límite elástico y un aumento del amortiguamiento.

- En cuanto a las matrices cerámicas se utilizan principalmente piezoeléctricos como PZT y PMN-PT siendo NiTi, el principal material de refuerzo. Con el empleo de SMA se consigue que la cerámica mejore su ductilidad, hecho de interés dada la fragilidad de dicho material.
- También se han realizado estudios que emplean las aleaciones con memoria de forma como matriz, utilizando principalmente NiTi, reforzado con TiC, W, Mg o Fe entre otros. La principal aplicación de estos materiales compuestos consisten en implantes biomédicos.

En el caso de composites para aplicaciones de amortiguación, el límite elástico del material se puede modificar mediante la inducción de la transformación martensítica, esto es, cambiando la fase de la aleación de austenita a martensita (y viceversa). Hasta la fecha, dicha inducción de la transformación se ha realizado de forma térmica, esto es, calentando/enfriando el material. Los principales inconvenientes de dicho método son (i) la necesidad de conexiones para hacer circular una corriente o (ii) la lentitud de la respuesta y la limitada conductividad térmica si se emplea un sistema calefactor/refrigerador sin contacto. Esto inconvenientes podrían evitarse si el material de refuerzo es una aleación con memoria de forma metamagnética, ya que en este caso la posibilidad de inducir magnéticamente la transformación martensítica permitiría una variación controlada, rápida y sin contacto del módulo elástico, y por tanto de la capacidad de amortiguamiento del composite. Sin embargo, esta vía no ha sido explorada hasta la fecha.

1.3 OBJETIVOS

En base a lo expuesto anteriormente, el objetivo principal del presente trabajo es la elaboración y caracterización de materiales compuestos de polímero y micropartículas de aleación con memoria de forma en base Ni-Co-Mn-In, orientados al desarrollo de dispositivos para amortiguación mecánica controlada magnéticamente. Las aleaciones Ni-Co-Mn-In son las FSMA que presentan un mayor desplazamiento de la temperatura de transformación bajo la aplicación de un campo magnético, haciendo más fácil la inducción magnética de la transformación y, por lo tanto, el cambio de fase (y con él el de capacidad de amortiguamiento). Por otro lado, en base a la bibliografía, el uso de una matriz polimérica ha de dotar al composite de unas excelentes propiedades mecánicas.

Los objetivos particulares de este proyecto son los siguientes:

- Elaboración de una aleación metamagnética con memoria de forma en base Ni-Mn-In-Co a partir de elementos puros. Se trata de un primer paso fundamental ya que no hay aleaciones comerciales.

- Caracterización y optimización microestructural y magnética de la aleación mediante técnicas tales como calorimetría, microscopía óptica, difracción de rayos X y magnetometría.
- Síntesis de matrices poliméricas en base a diferentes polímeros: los poliésteres polietilénftalato y gliptal, una resina epoxi y una resina fotosensible.
- Optimización de las rutas de elaboración del material compuesto
- Caracterización del amortiguamiento de los materiales elaborados a partir de ensayos mecánicos. Comparación con la bibliografía.

2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este trabajo se han empleado distintas técnicas y equipamientos. En este apartado se va a proceder a explicar tanto su funcionamiento como para qué han sido utilizados. Salvo el microscopio electrónico de barrido, todos los elementos que se van a describir se encuentran en el Laboratorio de Materiales del Departamento de Física o en el Laboratorio del Departamento de Química, ambos en el edificio de los Acebos de la Universidad Pública de Navarra.

2.1 PREPARACIÓN Y ELABORACIÓN

La muestra que se ha estudiado no está comercializada por lo que ha tenido que ser elaborada partiendo de elementos puros. Se ha elegido una composición $\text{Ni}_{44}\text{Co}_5\text{Mn}_{36}\text{In}_{15}$ ya que hasta la fecha es la que presenta una mayor inducción de la temperatura de transformación con campo magnético. A continuación se explica el equipo necesario para dicho cometido.

2.1.1 Corte de material

Como el material del que partimos consiste en elementos puros, estos no vienen dados en las medidas exactas que son requeridas, por lo que requieren ser cortados. Para ello se han empleado dos tipos de sierras: una Buehler Isomet 1000 Precision Saw y una Buehler Isomet Low Speed Saw, en la figura 2.1.



Figura 2.1: Fotografía de las dos sierras: Buehler Isomet 1000 Precision Saw (izquierda) y Buehler Isomet Low Speed Saw (derecha)

La Buehler Isomet 1000 Precision Saw es una sierra refrigerada por aceite que alcanza hasta 1000 revoluciones por minuto. Una vez sujeto el material a cortar se puede ajustar la distancia mediante una rueda, se cierra la tapa y se selecciona la velocidad a la que girará el disco de corte. Se comienza a unas bajas revoluciones por

minuto (en nuestro caso 150), se acciona la sierra y tras unos segundos en los que se ha producido una hendidura aumentamos la velocidad hasta las 800 rpm hasta que se realiza el corte. El principal inconveniente de esta sierra es que se pierde material lo que no la hace apropiada para el corte de trozos pequeños, de hecho, esta sierra la hemos utilizado principalmente para el corte del níquel ya que debido a su dureza y a que es el elemento del que necesitamos mayor masa, lo utilizamos como referencia para obtener los demás elementos y por lo tanto así no necesitamos realizar un corte preciso.

La Buehler Isomet Low Speed Saw consta de un disco con filo de diamante o de corindón refrigerado por agua que llega hasta 10 rpm. Con ella se pueden realizar cortes de material más pequeño que con la otra sierra pero su velocidad es muy inferior. Una vez se sujeta el material y se ha ajustado la distancia a la que se va a cortar, se empieza cortando a bajas revoluciones y se va aumentando pasando de 1 rpm a 10 rpm, para luego ir añadiendo peso que debe ser retirado cuando el corte está llegando a su fin. Hemos utilizado esta sierra para el corte de Co, ya que se necesita pequeña cantidad que no llega al gramo y su dureza hace que no sea posible su corte de manera manual. Aunque esta sierra es la idónea para el corte del lingote elaborado para obtener muestras para su posterior análisis, durante la realización del trabajo no estuvo plenamente disponible por lo que se utilizó para ello la otra sierra.

Para realizar el corte de ciertos elementos como el In, el Mn o para cortar pequeños trozos de las rodajas antes mencionadas, se ha utilizado la parte cortante de unos alicates cubiertos con papel para evitar la pérdida de muestra. Esto es posible debido a la fragilidad de los materiales estudiados.

2.1.2 Lijado

Para disminuir el óxido de los materiales y para un buen contacto térmico se han empleado unas lijas Buehler cuya rugosidad es medida por el número de granos por unidad de superficie de la lija. Teníamos disponible lijas de 400, 600, 1200 y 2500. En concreto estas lijas se han utilizado para limpiar el Mn puro antes de introducirlo en el horno, ya que presentaba gran cantidad de óxido superficial (para ayudar a esta limpieza también se sumergió el Mn en ácido). También se utilizó después de sacar las muestras de los hornos para eliminar el óxido y las impurezas que pudiera haber en la superficie.

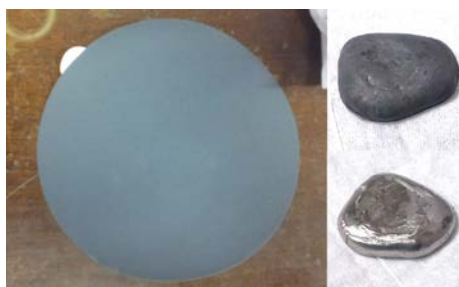


Figura 2.2: Fotografía de una de las lijas utilizadas (izquierda) y una comparativa de la pastilla obtenida tras la fusión antes (arriba a la derecha) y después (abajo a la derecha) de lijar.

El lijado se lubrica con agua para que no se levante polvo y se emplean guantes para evitar el contacto directo. El proceso no es automático debido a que al tratarse de muestras pequeñas la utilización de una lijadora automática consumiría las muestras y por lo tanto se debe hacer de manera manual.

2.1.3 Balanzas

Para determinar la masa se han utilizado dos balanzas. En primer lugar se ha empleado una Precisa XT 120A que mide en gramos y tiene una precisión de décimas de miligramo. Esta balanza se ha utilizado para pesar todos los elementos, salvo el Co, a la hora de realizar cada muestra y además para pesar los dos componentes de las resinas epoxi como se explica en el apartado 2.3.2. También se ha empleado una microbalanza Mettler Toledo MX5 que mide en miligramos y tiene una precisión de micras. Se ha utilizado para pesar el Co y las muestras que se analizan en el DSC, debido a que estas muestras son mucho más pequeñas que las anteriores y se requiere mayor precisión.



Figura 2.3: Fotografía de la báscula Mettler Toledo MX5 (izquierda) y la Precisa XT 120A (derecha) utilizadas.

2.1.4 Horno de arco

La fusión de los materiales puros se ha llevado a cabo en un horno de arco Edmund Bühler MAM-1. Éste basa su funcionamiento en la producción de un arco eléctrico bajo una atmósfera inerte de argón alcanzando temperaturas superiores a los 3000 K. El horno está alimentado por argón a una presión de 1.5 bar y está refrigerado por agua. Antes de empezar a utilizarlo hay que prepararlo, para ello es preciso que el habitáculo este completamente limpio, sin restos de anteriores usos y la superficie en la que se depositan las muestras esté lijada y limpia. Una vez hecho esto se coloca el material en el soporte, colocando en la parte inferior el Mn e intentando que los demás materiales lo cubran por completo. Esto es debido a que el Mn es más difícil de fundir y si no se cubre saltará con facilidad. Al cubrirlo conseguiremos que todos los materiales formen un conjunto unido que facilitará los posteriores fundidos.



Figura 2.4: Fotografía del horno de arco utilizado.

A continuación se coloca la plataforma en el horno dejándola perfectamente cerrada y se procede a purgar la cámara. Para ello se enciende la bomba de vacío y una vez realizado el vacío se llenará la cámara con argón hasta una presión de 0.2 bar. Se repite el proceso tres veces, se deja argón a la presión ya indicada y se puede comenzar a fundir. Manejamos una palanca que contiene un electrodo con el que se controla la zona de la muestra a la que se ataca intentando calentar toda la muestra a la vez, mientras que con una rueda se controla la potencia. Dicha potencia se comienza a aplicar a bajos niveles para ir aumentando y luego disminuyendo antes de apagar el horno.

Una vez terminada la fusión, se debe dejar enfriar hasta temperatura ambiente y se purga hasta dejar aire a presión atmosférica. Debido a que se alcanzan altas temperaturas no se puede utilizar el horno durante largos periodos de tiempo por lo que se deben realizar varias fusiones. Cuando la pastilla esta homogénea se lija entre fundido y fundido para limpiar la superficie de la muestra de impurezas y de óxido que hayan podido quedar.



Figura 2.5: Comparativa del estado de la aleación antes de introducir en el horno con los elementos puros (izquierda), la aleación en el horno (centro) y la aleación al final del proceso tras varias fundidas y lijada (derecha).

2.1.5 Horno vertical

Los tratamientos térmicos a los que han sido sometidas las muestras han sido realizados por un horno vertical diseñado en la propia Universidad Pública de Navarra. Con este horno se han realizado dos tratamientos distintos:

- Homogeneizado. Consiste en recocer la aleación en el horno a alta temperatura durante varias horas para tratar que los átomos difundan, distribuyéndose de manera homogénea. Una vez terminado este proceso se dejará que la muestra se enfríe lentamente hasta la temperatura ambiente.
- Templado. Recocido a alta temperatura en el horno durante 30 minutos seguido de un templado en agua con hielo a una temperatura de 273 K. Teniendo en cuenta la dependencia de la temperatura de transformación con el orden atómico (como se indicó en el apartado 1.1.3.4), el objetivo de este tratamiento consiste en que a temperatura ambiente se mantenga el orden atómico presente a la temperatura de recocido, haciendo que aumenten las temperaturas de transformación y de esta forma sea posible obtener la aleación en fase martensítica a temperatura ambiente.

El horno vertical está formado por un tubo vertical de cuarzo que consta en su parte central de un arrollamiento por el que circula corriente eléctrica, que calienta su interior, cubierto por un material aislante. La muestra se introduce por la parte superior del tubo y se sujeta con un hilo de Kanthal (una aleación de Fe, Cr y Al que soporta altas temperaturas) a un pasador. El horno consta de dos termopares: uno situado en el arrollamiento para controlar su temperatura y otro que se coloca desde la parte superior del tubo y que proporciona la temperatura de interior del tubo y por lo tanto de la muestra.

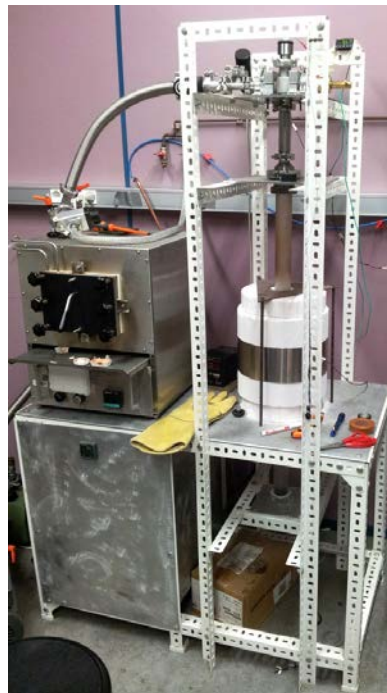


Figura 2.6: Fotografía del horno vertical.

Una vez colocada la muestra y el termopar, se cierra el tubo herméticamente. Para evitar que la muestra se oxide se hace vacío mediante una bomba hasta obtener una presión de $3 \cdot 10^{-2}$ mbar y se llena con argón a $2 \cdot 10^1$ mbar, realizando este proceso hasta en tres ocasiones.

Una vez terminado y apagado el horno, bajando la temperatura indicada de este por debajo de la ambiente, tenemos dos posibilidades dependiendo del tratamiento que se esté utilizando. Para la homogeneización se deja enfriar la muestra lentamente sin sacarla del horno hasta que este se enfríe. Para el templado se coloca un recipiente con agua con hielo debajo del horno, se abre este por la parte inferior y se tira del pasador, haciendo que la muestra caiga en el agua y se enfríe rápidamente, consiguiendo así retener la fase cristalográfica presente a la temperatura de recocido.

2.1.6 Molienda mecánica

Para utilizar la aleación elaborada como material de refuerzo en el material compuesto ésta se pulverizó mediante un mortero de ágata. El objetivo la reducción del tamaño de partícula de la aleación es facilitar su dispersión en la matriz evitar la decantación. Sin embargo, la molienda tiene el inconveniente de que si las partículas son demasiado pequeñas puede que no transformen debido a los defectos causados por las tensiones y el desorden atómico. Para analizar el efecto del tamaño de grano se tamizó el polvo en un tamiz permitiendo obtener tres tamaños de partículas: mayores que $100 \mu\text{m}$, entre 100 y $63 \mu\text{m}$ y menor que $63 \mu\text{m}$. Ambos elementos se muestran en la figura 2.7.



Figura 2.7: Fotografía del mortero de ágata (izquierda) y el tamiz de 63 y $100 \mu\text{m}$ (derecha) utilizado.

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN

En este apartado se explican los distintos equipos utilizados para la caracterización de la muestra. En el caso del microscopio electrónico de barrido, se ha recurrido al Servicio de Apoyo a la Investigación (SAI) que se ha encargado de realizar el análisis con dicho equipo.

2.2.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Para obtener la composición de la aleación elaborada, se hicieron microanálisis que fueron realizados por el SAI donde utilizaron un microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope) modelo JSM-5610LV. También se realizaron micrografías de la aleación.

El SEM basa su funcionamiento en la emisión de electrones acelerados contra la muestra en distintos puntos de la misma, detectando la interacción de estos electrones con los de la muestra. Tiene como ventaja sobre los microscopios ópticos su profundidad de campo, lo que le permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.



Figura 2.8: Imagen del microscopio electrónico de barrido JSM-5610LV empleado por el Servicio de Apoyo a la Investigación.

Consta de un cañón de electrones cuya función consiste en arrancar térmicamente electrones de un filamento de tungsteno y acelerarlos mediante la creación de un alto potencial. Estos electrones son conducidos, a través de una cámara en vacío, que consta de una serie de lentes que reducen el haz de electrones y lo focalizan hacia la muestra a analizar. Una vez los electrones chocan contra la muestra, estos interactúan con la misma dando tres tipos de señal que son recogidas por una serie de detectores: electrones retrodifundidos, electrones secundarios y rayos X.

Los electrones retrodifundidos son los electrones provenientes del haz incidente sobre la muestra que proporcionan información sobre distintos contrastes de la muestra como el topográfico o el composicional. Los electrones secundarios son aquellos que debido a choques inelásticos del haz, son arrancados de la muestra lo que los hace ideales para obtener su perfil topográfico, siendo este el método habitual para la obtención de imágenes. Estos choques inelásticos generan también la emisión de rayos X que son captados por una sonda EDX con la que se consigue obtener la composición de la muestra

Para poder realizar el análisis la muestra fue encapsulada en resina en el propio SAI, como se puede ver en la figura 2.9. Además la superficie de la resina fue metalizada para evitar que esta se cargue negativamente cuando es atacada por el haz de electrones.



Figura 2.9: Fotografía de las muestras encapsuladas en el SAI.

2.2.2 Calorímetro diferencial de barrido (DSC)

Para realizar un análisis térmico de las muestras se ha utilizado un calorímetro diferencial de barrido o DSC (Differential Scanning Calorimetry) modelo TAQ100. Basa su funcionamiento en la comparación de la diferencia de calor suministrado a la muestra y a una referencia. Para ello consta de dos termopares sobre los que se sitúan dos portamuestras iguales, uno vacío que sirve de referencia y otro en el que se sitúa la muestra, que debe pesar entre 10 y 80 mg.

El DSC va conectado a un ordenador con el que se controla mediante el programa *Q Series* y se analizan los datos obtenidos con otro llamado *Universal Analysis*. Según el cabezal al que esté conectado, el rango de temperaturas a las que opere será diferente. En nuestro caso se ha utilizado un cabezal que nos permite trabajar con temperaturas de entre 193 K y 673 K. El DSC va alimentado con nitrógeno a una presión de en torno a 0.9 bar para poder enfriar la muestra.

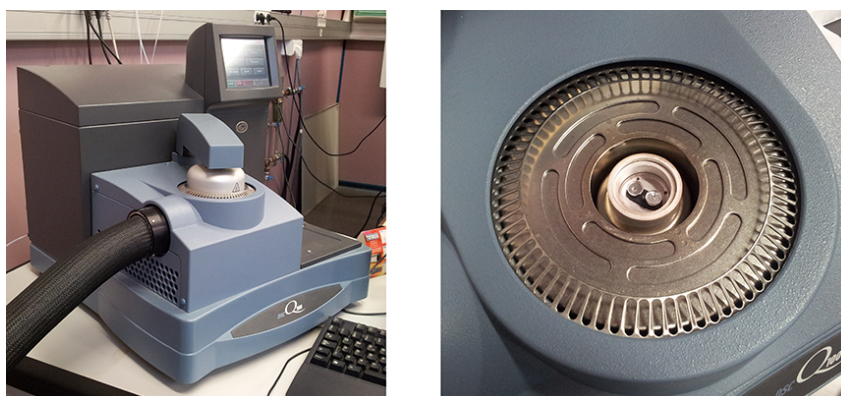


Figura 2.10: Fotografía del DSC (izquierda) y de los portamuestras (derecha).

Una vez colocada la muestra y cerrado el compartimento, a través del programa *Q Series* se introducen todos los datos necesarios como tamaño de la muestra, nombre

de la misma, material del portamuestras, comentarios pertinentes y los procedimientos a seguir, que en nuestro caso han sido rampas con una velocidad de 10 K por minuto. Antes de comenzar el proceso, se debe encender el sistema refrigerador y éste debe estar a una temperatura no superior a 213 K.

El calorímetro DSC proporciona la diferencia de potencia calorífica necesaria para mantener la misma rampa de calentamiento o enfriamiento en la muestra y en la referencia. Si no la hay quiere decir que no se está produciendo ninguna transformación y queda representado como una línea horizontal. En caso de que se produzca una transformación de primer orden, la existencia de un calor latente asociado a la transformación hace necesario un aporte extra de calor quedando representado como un pico (quedando diferenciado si el proceso es exotérmico, que requiere menos flujo de calor en la muestra que en la referencia o endotérmico, que requiere más flujo de calor en la muestra). También se pueden detectar transformaciones de segundo orden como cuando el material pasa a ser ferromagnético o paramagnético, en estos casos representado como una alteración horizontal.

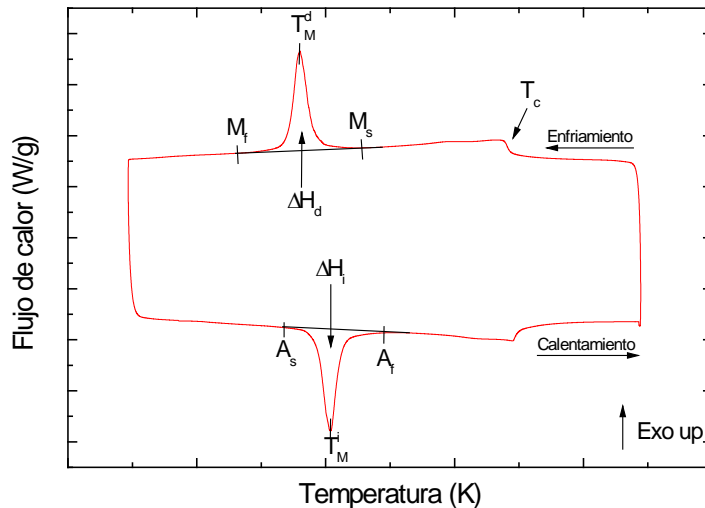


Figura 2.11: Ejemplo de termograma obtenido en el DSC, en el que se indican los datos que se obtienen.

Además de poder seguir el proceso al momento el programa *Universal Analysis*, permite obtener todos los datos del ciclo de transformación, como se puede ver en la figura 2.11. Se puede obtener la temperatura de Curie (T_c), la temperatura de transformación directa (T_M^d) e inversa (T_M^i), la temperatura inicial de martensita (M_s) y la final (M_f), la temperatura inicial de austenita (A_s) y la final (A_f), y la entalpía directa (ΔH_d) e inversa (ΔH_i) que son el área de cada pico. Con estos datos también se pueden obtener otros como la histéresis entre las temperaturas de transformación o las entropías.

2.2.3 Magnetómetro SQUID

Para el estudio de las propiedades magnéticas se ha utilizado un magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) modelo Quantum Device MPMS XL-7, que puede verse en la figura 2.12. Este equipo permite la caracterización de la imanación y de la susceptibilidad de pequeñas muestras en un amplio rango de temperaturas, de 1.7 K a 300 K y de campos magnéticos, de 0 T a 7 T. Debido su complejidad las medidas han sido realizadas por personal del laboratorio.



Figura 2.12: Magnetómetro SQUID con el que se han realizado las mediciones correspondientes.

Con el magnetómetro SQUID hemos realizado medidas a bajo campo (100 Oe) y a alto campo (6 T). A bajo campo obtenemos la confirmación de los datos del DSC respecto a la temperatura de Curie y las de las transformaciones martensíticas. Por su parte, las medidas realizadas a alto campo nos permiten, entre otras cosas, estimar la variación de las temperaturas de transformación y por tanto validar la idoneidad de la aleación elaborada.

2.2.4 Microscopio óptico

La caracterización microestructural se ha realizado en un microscopio óptico de luz polarizada Olympus BX51X e interferometría Nomarski.

El microscopio consta de lentes que proporcionan 50, 100, 200 y 500 aumentos. Tiene mandos para mover el soporte en los tres ejes, una rueda para enfocar, un regulador de luz y un interferómetro que permite modificar el contraste. El microscopio está conectado a una cámara que a su vez lo está a un ordenador. Con el programa *Linksys 32* se pueden tomar imágenes y videos de las muestras.



Figura 2.13: Fotografía del equipo empleado.

Se ha utilizado principalmente para medir el tamaño de las partículas molidas. Las muestras se han observado a temperatura ambiente realizando varias fotografías para cada tamaño para su posterior estudio estadístico. Una vez hecho esto, se compara el tamaño de las partículas medido con una medida de referencia de una fotografía de 1 mm para conseguir las medidas reales.

2.2.5 Difractómetro de Rayos X

La estructura cristalográfica de las aleaciones elaboradas se ha estudiado empleando un Difraktometer D5000 de Siemens que puede verse en la figura 2.1. El difractómetro cuenta con una geometría Bragg-Brentano, en la que la distancia de la muestra al emisor y al detector es la misma, y con una configuración θ - 2θ , en la que en ángulo entre el emisor y el detector es de 2θ . Basa su funcionamiento en la ley de Bragg. Si como simplificación consideramos al cristal como un conjunto de planos separados por una distancia d , al incidir un par de haces de rayos X con un ángulo θ , como se ilustra en la figura 2.14, el haz inferior recorre $2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta$ más distancia que el superior. Para tener una interferencia constructiva dicha diferencia de distancia debe ser equivalente a n veces la longitud de onda del haz, como queda reflejado en la siguiente ecuación.

$$2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta = n \cdot \lambda$$

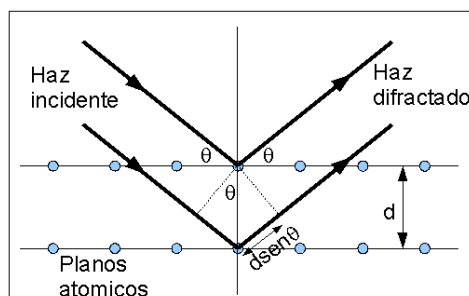


Figura 2.14: Ilustración de la difracción de rayos X.

Las ondas difractadas que estén en fase darán como resultado un pico de intensidad y las ondas en desfase no darán ningún pico, como se puede apreciar en la figura 2.15.

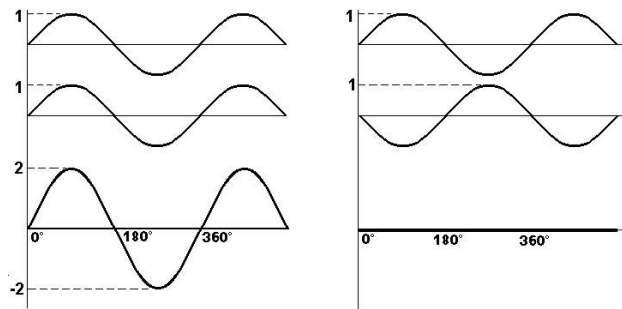


Figura 2.15: Ondas en fase (izquierda) y ondas en desfase (derecha).

El difractómetro va conectado a un ordenador donde con el programa *XRD Wizard* se crea la rutina que va a realizar el equipo y con el programa *XRD Commander* se ejecuta. La muestra, en forma de polvo, se coloca en un portamuestras en el centro del difractómetro prensada para que esta quede plana y no se caiga del mismo cuando este se mueve. Para cada ángulo se inciden los haces de rayos X sobre la muestra y un detector móvil va rotando a su alrededor.

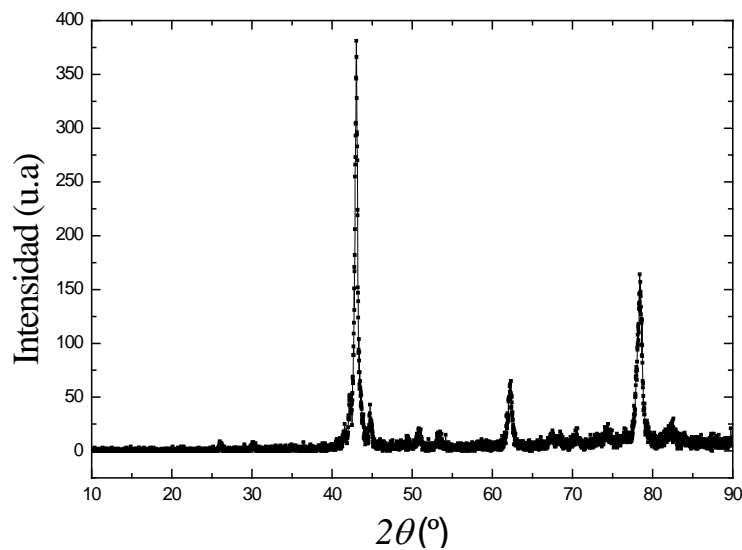


Figura 2.16: Ejemplo de difractograma obtenido con el difractómetro de rayos X.

Como resultado de estas medidas se obtiene un difractograma como el de la figura 2.16, donde se representa la intensidad de la onda captada por el detector frente al ángulo 2θ del mismo en forma de picos. Dependiendo de la posición, intensidad y anchura de estos picos, puede obtenerse distinta información. El ángulo en el que se encuentren los picos indica los planos en los que queda reflejado el haz de electrones,

dando como resultado la obtención de la estructura cristalográfica de la muestra analizada. La intensidad del pico hace referencia a la ocupación de la celda unidad y – en particular, al orden atómico de la muestra. En cuanto a la anchura de pico, esta aporta información acerca del tamaño de los cristales y de las deformaciones de la muestra.

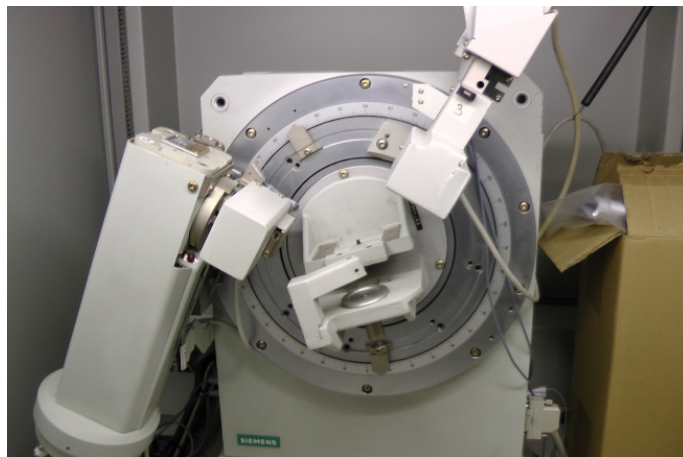


Figura 2.17: Fotografía del Diffractómetro D5000.

2.3 ELABORACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO

En este trabajo se han elaborado distintos tipos de materiales compuestos, empleando como material de refuerzo una aleación con memoria de forma metamagnética Ni-Co-Mn-In y distintas matrices poliméricas que consisten en los poliésteres polietilénftalato y gliptal, en una resina epoxi y en una resina fotosensible. Estos materiales han sido escogidos en base a la bibliografía y a su disponibilidad. Para su elaboración se han empleado distintas técnicas y equipos que son descritos en este apartado.

2.3.1 Poliésteres polietilénftalato y gliptal

En primer lugar se sintetizaron los poliésteres Polietilénftalato y Gliptal. El primero está compuesto por cadenas lineales que dan como resultado un material flexible, mientras que el segundo está formado por cadenas tridimensionales que hacen que sea mucho más rígido y también más frágil. Tanto los equipos como los materiales utilizados para la síntesis de estos materiales pertenecen al Departamento de Química Aplicada de la Universidad Pública de Navarra. Ambos poliésteres están formados por acetato de sodio y anhídrido ftálico, además de etilenglicol o glicerol en caso de que se elabore Polietilénftalato o Gliptal, respectivamente. Dichos precursores deben ser mezclados y calentados de manera controlada para que se produzca la reacción química que permita la polimerización y se elaboren los poliésteres.

El primer paso para la elaboración consiste en el pesaje de acetato de sodio y de anhídrico ftálico. Estos productos son comunes a ambos poliésteres y su proporción permanece constante en la elaboración. En nuestro caso se utilizaron 6 gramos de anhídrico ftálico y 0,2 gramos de acetato de sodio para cada una de las muestras elaboradas. En la figura 2.17 se muestra una fotografía de los recipientes en los que se encontraban dichos productos. El material pesado se deposita en un vaso de precipitado que ha sido previamente forrado interiormente con papel de aluminio para facilitar la posterior extracción del material.

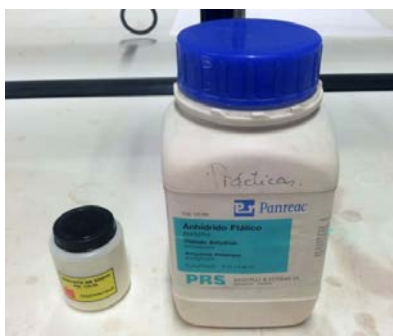


Figura 2.17: Fotografía de los recipientes de acetato de sodio y de anhídrico ftálico utilizados.

Si lo que se desea es obtener Polietilenglicol el siguiente paso consiste en añadir etilenglicol, mientras que en el caso de querer obtener Gliptal se añade glicerol. Tal y como veremos, también es posible combinar ambos para obtener una mezcla de las propiedades de ambos. En el apartado 3.2.1 se explicarán los distintos casos elaborados, así como las consideraciones tomadas a tal efecto. En la imagen 2.18 se pueden observar las pipetas y pipeteador empleados.

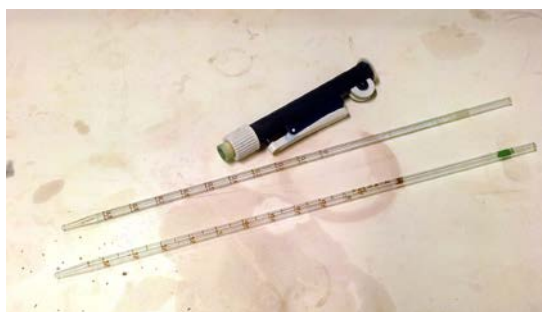


Figura 2.18: Fotografía de las pipetas y pipeteador utilizados.

Una vez pesados y añadidos todos los componentes, estos se calientan en una placa calefactora controlando su temperatura mediante el empleo de un termopar que se coloca en el interior del vaso de precipitado en contacto con la muestra. En la figura 2.19 se muestra la disposición de dichos elementos. La temperatura a la que deben estar la mezcla depende de la temperatura de polimerización del etilenglicol y del glicerol, siendo 433 K la del primero y 483 K la del segundo. El tiempo también es un factor a tener en cuenta, siendo en este caso entre 15 y 30 minutos.



Figura 2.19: Fotografía de la placa calefactora y el termopar utilizado.

Una vez ha terminada la reacción se procede a verter el poliéster en el portamuestras correspondiente. Dependiendo de la temperatura a la que se encuentra el vaso de precipitado la mezcla se deposita inmediatamente o se esperan unos segundos, ya que los portamuestras plásticos utilizados no soportan temperaturas muy elevadas. Dichos portamuestras, de 21 mm de diámetro y 8 mm de alto, pueden verse en la figura 2.20. Puesto que el polímero endurece en pocos segundos, una vez vertida la mezcla en el portamuestras se procederá la deposición de partículas de aleación para la elaboración del compuesto.

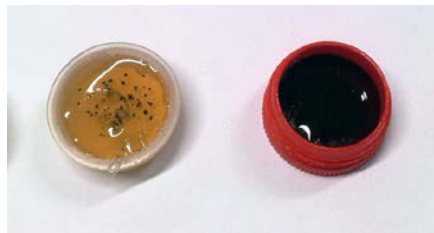


Figura 2.20: Fotografía de dos muestras elaboradas de poliésteres en distintas condiciones de concentración de Glicerol.

2.3.2 Resina epoxi

Para la elaboración del material compuesto con una matriz de resina epoxi se empleó la resina *Epoxicure* de la marca Buehler. Esta consiste en una resina y un endurecedor que es añadido y que provoca que la resina cure en un margen de 6 a 8 horas. La proporción de resina y endurecedor elegida fue la sugerida por el fabricante. Esta consiste en cinco partes de resina por una de endurecedor.

El procedimiento de elaboración es sencillo, basta con pesar las cantidades necesarias de cada componente en un vaso de precipitado, para posteriormente mezclar ambos contenidos y removerlos durante unos segundos con una varilla hasta que la mezcla queda homogénea. También se empleó un desmoldeante de la misma marca,

para facilitar la extracción de las muestras. Este se aplica directamente en el portamuestras donde se va a verter la resina, teniendo que esperar a que se seque antes de añadir la resina permitiendo así que se forme una película transparente que evita que la resina se pegue.



Figura 2.21: Fotografía de los componentes necesarios para la elaboración de la resina epoxi: un desmoldeante (izquierda), endurecedor (centro) y la resina (derecha). Además de los vasos de precipitado empleados.

Tal y como se comentará en el apartado 3.2.2, durante el proceso de elaboración del material compuesto se tuvieron problemas para conseguir una distribución homogénea de las partículas en forma de polvos de la aleación elaborada en la matriz de epoxi. Por este motivo se utilizó la sierra Buehler Isomet Low Speed Saw a la que se le añadió un suplemento para sujetar los portamuestras, tal y como se muestra en la imagen de la figura 2.22. De este modo se consigue que la muestra se encuentre en constante movimiento y así se evite la decantación de las partículas obteniendo una mejor distribución. Las distintas condiciones en las que se dispusieron las muestras se explicarán en el apartado 3.2.2.



Figura 2.22: Fotografía del sistema utilizado para mantener el polvo homogéneamente distribuido.

Otro método utilizado para tratar de mejorar de la distribución de las partículas fue mediante la utilización de una estufa de desecación por circulación forzada de aire modelo 632 Plus de Nahita, debido a que el tiempo de curado de la resina disminuye si este transcurre bajo mayor temperatura.



Figura 2.23: Fotografía de la estufa utilizada para curar algunas de las muestras.

2.3.3 Resina fotosensible

También se utilizó una resina fotosensible cuyo curado se produce al entrar en contacto con luz ultravioleta. Este curado puede realizarse mediante el contacto con luz solar o mediante la aplicación directa de luz ultravioleta, como fue en nuestro caso a ser este método mucho más rápido. Para ello se utilizó una lámpara T-LED junto con unas gafas de seguridad para evitar posibles daños oculares.

La resina utilizada consistía en material utilizado en odontología que estaba compuesto por una resina en base BIS-GMA con relleno de vidrio radiopaco silanizado, catalizador, estabilizadores inhibidores y pigmentos.



Figura 2.24: Fotografía de la lámpara de luz ultravioleta y las gafas de seguridad utilizadas (izquierda) y la resina fotosensible (derecha).

El método de elaboración consiste en depositar la resina en el portamuestras formando una capa no superior a los 3 milímetros, donde inmediatamente se le añadirán las partículas de la aleación elaborada. Acto seguido se expone la mezcla a la luz ultravioleta durante un periodo de entre 20 y 40 segundos, quedando la resina totalmente curada.

2.4 Ensayos mecánicos

A las muestras de materiales compuestos elaboradas se les realizaron ensayos de compresión con una máquina de ensayos mecánicos SHIMADZU AG-X-50. Esta máquina está ideada principalmente para realizar ensayos de tracción, pero es capaz de efectuar también ensayos de compresión gracias a un sistema de guías y platillos. Este equipo puede aplicar tensiones de hasta 50 kN y consta una cámara térmica con la que es posible realizar ensayos a distintas temperaturas.

La máquina dispone de un videoextensómetro, formado por dos cámaras, que es controlado mediante el programa *DVE-201*. El videoextensómetro basa su funcionamiento en la lectura de la distancia entre unas pegatinas situadas en los platillos o en la muestra. Con el programa *Trapeziumx* se controla la máquina de ensayos, con el que se indica el tipo de ensayo a realizar con parámetros tales como la fuerza aplicada, número de ciclos, tipo de muestra y dimensiones entre otros.

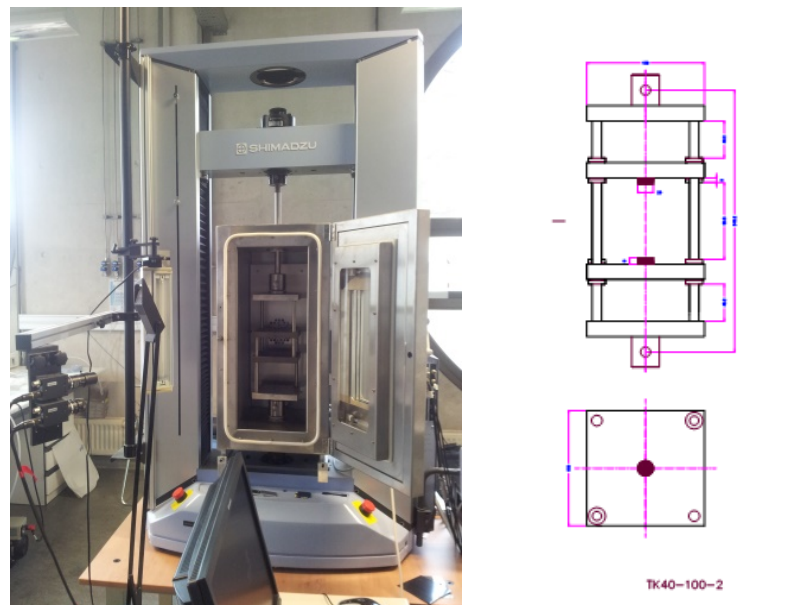


Figura 2.25: Fotografía de la máquina de ensayos SHIMADZU AG-X-50 (izquierda) y esquema del sistema de guías que utiliza (derecha).

Para realizar los ensayos, en primer lugar hay que calibrar el videoextensómetro mediante el uso de un patrón. A continuación se debe situar la muestra en el centro de los platillos y posteriormente aproximar los platillos manualmente hasta que estos hagan contacto con cuidado de hacerlo de tal forma que no se aplique excesiva presión y se rompa la muestra. Una vez que está listo se procede a ejecutar el ensayo programado con el programa y que seguirá la máquina de ensayos.

Tal y como se comentará en el apartado 3.3, se trató de disponer de una mejora en el sistema de guiado que permitiese adaptar la máquina de ensayos a muestras pequeñas. Este sistema consiste en unos platillos endurecidos para evitar su

deformación y unas guías de bolas que mantienen paralelos los platos consiguiendo así una mejor aplicación las tensiones.

Lamentablemente, el sistema adaptador para muestras pequeñas no se recibió a tiempo, por lo que hubo que emplear la máquina en su configuración original. Como comentaremos, la inclinación de los platos y la falta de un sistema adecuado de guiado dieron lugar a medidas no concluyentes.

3 RESULTADOS EXPERIMENTALES

A continuación se exponen los resultados obtenidos del estudio de la elaboración de un material compuesto formado por un material de refuerzo consistente en micropartículas de una aleación con memoria de forma metamagnética en base Ni-Co-Mn-In y distintas matrices que consisten en los poliésteres Polietilénftalato y Gliptal, una resina epoxi y una resina fotosensible. El objetivo es la obtención de un material compuesto cuyo amortiguamiento pueda ser controlado mediante la aplicación de un campo magnético. Por ello, se ha elegido esta aleación porque dentro de las aleaciones metamagnéticas es la que posee mayor diferencia en la variación de la imanación. Los materiales de la matriz han sido elegidos en base a la bibliografía y a su disponibilidad.

3.1 ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN

El material elegido como refuerzo es la aleación metamagnética $Ni_{44}Co_5Mn_{36}In_{15}$ que ha sido elaborada partiendo de los elementos puros níquel (Ni) cobalto (Co), manganeso (Mn) e indio (In). Se ha escogido esta composición debido a que es posible la modificación de su temperatura de transformación mediante la inducción de un campo magnético y a la diferente capacidad de amortiguamiento que presenta en austenita y en martensita debido al movimiento de las variantes. Además su temperatura de transformación está por encima de la temperatura ambiente, lo que permite inducir la transformación mediante un campo magnético a temperatura ambiente (lo deseado en la mayoría de aplicaciones prácticas).

3.1.1 Elaboración

En primer lugar se procedió al cálculo de la masa necesaria de cada elemento para elaborar la aleación. Para ello se multiplica el porcentaje atómico de cada elemento por su masa atómica, como se recoge en la tabla 3.1. Las masas atómicas utilizadas fueron Ni 58.69 g/mol, Co 58.93 g/mol, Mn 54.94 g/mol e In 114.82 g/mol.

	Relación de masas
Ni	$58,69 \cdot 0,45 = 26,4105$
Co	$58,93 \cdot 0,05 = 2,9465$
Mn	$54,94 \cdot 0,36 = 19,7784$
In	$114,82 \cdot 0,14 = 16,0748$
Σ	65,8834 g

Tabla 3.1: Tabla de la relación de pesos de cada elemento en cada aleación.

Una vez obtenida esta relación, dividiendo la masa calculada de cada elemento entre el peso total, se obtuvo la composición en porcentaje en masa de la aleación. Una vez que se seleccionó el elemento de referencia, en este caso Ni (debido a la dificultad de su corte), se calcularon las masas necesarias de cada elemento para la elaboración de la aleación, tal y como quedan recogidas en la tabla 3.2.

Elemento	% atómico	masa teórica (g)	masa real (g)
Ni	44	6,7388	6,3281
Co	5	5,091	0,747
Mn	36	0,745	5,0945
In	15	3,858	3,858

Tabla 3.2: Tabla que indica el porcentaje atómico de cada elemento así como la masa requerida a partir de la masa de Ni cortado y la realmente utilizada.

Tras haber cortado y obtenido la masa necesaria de cada elemento, se procedió a su fusión en el horno de arco. Se realizaron en total diez fusiones para que la muestra quedase lo más homogénea posible, obteniendo finalmente una pastilla de 13,1662 gramos.

Una vez elaborada la aleación se procedió a su homogeneización en el horno vertical. El tratamiento de homogeneización consistió en un recocido a alta temperatura, a 1073 K durante 24 horas. A continuación y con el fin de aumentar la temperatura de transformación para su posterior análisis, se realizó un tratamiento de templeado subiendo la temperatura a 1173 K y enfriando rápidamente en agua con hielo.

Tras las homogeneizaciones se cortó un disco de la aleación a partir del cual se extrajo una muestra con unos alicates para su análisis con el DSC. Se empleó en primera instancia este equipo porque la temperatura de transformación depende fuertemente de la composición y, por lo tanto, la anchura del pico de transformación martensítica nos puede orientar acerca del grado de homogeneización, y la posición del pico acerca de la proximidad a la composición deseada. En particular, cuanto más estrecho es el pico asociado a la temperatura de transformación martensítica más homogénea es la aleación.

En la figura 3.1 se representa el termograma obtenido de la muestra analizada con el DSC. En él se observa una inflexión de la línea base, presumiblemente asociada a la temperatura de Curie (T_c). Sin embargo no se observa ningún pico asociado a la transformación martensítica. Esto puede ser debido a que la aleación no transforma o bien a que lo hace a una temperatura fuera del rango de acción del equipo. Ambas causas podrían indicar que la muestra no tenía la composición deseada, y por lo tanto se procedió a realizar un microanálisis composicional con el microscopio electrónico de barrido.

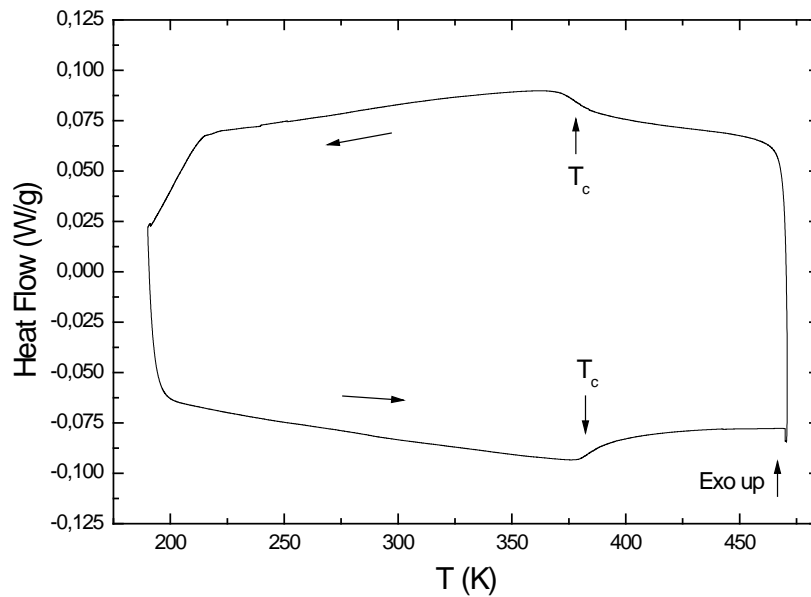


Figura 3.1: Termograma del DSC de la muestra tras la homogeneización y el templado.

En la tabla 3.3 se representan los resultados del microanálisis. Se observa que no se ha conseguido obtener la composición deseada, siendo destacable la baja cantidad de Ni en la aleación. En cambio las desviaciones estándar indican que la muestra era lo suficientemente homogénea. Respecto a la concentración de electrones por átomo (e/a), factor relacionado con las temperaturas de transformación, podemos observar que difieren de tal manera que puede que sea la causa de la ausencia de picos de transformación en el termograma de la figura 3.1. Estos datos indican que se debe rectificar la aleación.

	Nominal	Medida
Ni	44	43,5 ± 0,8
Co	5	4,5 ± 0,3
Mn	36	37,6 ± 0,4
In	15	14,3 ± 0,6
e/a	7,820	7,796

Tabla 3.3: Porcentajes atómicos obtenidos en el microanálisis junto con la relación e/a.

3.1.2 Rectificado de la composición

Para mejorar la composición de la muestra se procedió a su rectificado. Para ello se decidió añadir solamente Ni para simplificar la operación, ya que es el elemento que más electrones aporta. En primer lugar se calcula el porcentaje en masa real de cada elemento en base a los datos obtenidos en el microanálisis para luego calcular la cantidad de Ni necesaria para aumentar e/a hasta el valor nominal. Tras los cálculos pertinentes se decidió añadir 0,51 gramos e Ni.

Una vez cortado la cantidad de Ni requerida se procedió a fundirla junto con el resto de la muestra en el horno de arco, realizando en total 3 refusiones para tratar de que el Ni añadido se distribuya lo más homogéneamente posible por toda la aleación. A continuación se realizó un tratamiento de recocido para aumentar la homogeneización de la muestra en el horno vertical a 1073 K, durante solamente una hora en este caso (al estar previamente ya homogénea) y, por los mismos motivos de antes, se templó la muestra en agua con hielo desde 1173 K transcurridos 20 minutos.

Tras templar la muestra se cortó un disco de la misma y se analizó en el DSC. En la figura 3.2 se representa el correspondiente termograma DSC donde se pueden observar los dos picos asociados a la transformación martensítica, uno de calentamiento y otro de enfriamiento, con histéresis de 22 K entre ambos. En torno a 350 K se encuentra la temperatura de transformación directa (T_M^d) y en torno a 375 K la temperatura de transformación inversa (T_M^i). En cuanto a la temperatura de Curie la falta de la inflexión asociada sugiere que T_C esté solapada con los pico de transformación martensítica. Este hecho se comprobará más adelante a partir de medidas de imanación.

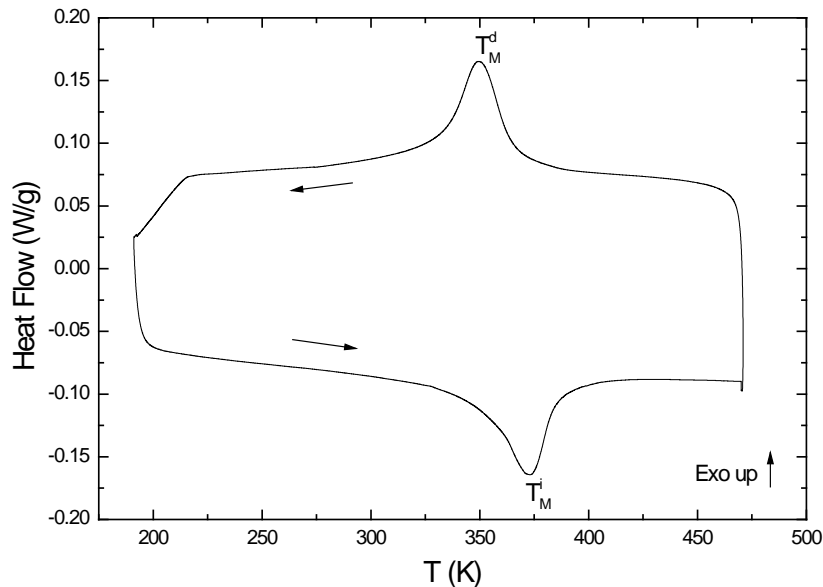


Figura 3.2: Termograma del DSC de la muestra rectificada tras la homogeneización y el templado.

Posteriormente se volvió a enviar una muestra para realizar un microanálisis composicional para comprobar la idoneidad de la aleación elaborada. En la tabla 3.4 se representan los valores de la composición que queríamos obtener junto con los de los dos microanálisis realizados. Pudimos concluir que aproximadamente se consiguió obtener la composición deseada y además la aleación era lo suficientemente homogénea, al encontrarse los errores dentro de los propios de la técnica.

	Nominal	Original	Rectificada
Ni	44	43,5 ± 0,8	44,1 ± 0,7
Co	5	4,5 ± 0,3	4,7 ± 0,3
Mn	36	37,6 ± 0,4	36,4 ± 0,6
In	15	14,3 ± 0,6	14,7 ± 0,6
e/a	7,820	7,796	7,829

Tabla 3.4: Comparativa de los valores nominales de la aleación que se quería obtener con los resultados del primer y el segundo microanálisis.

Además del microanálisis se tomaron micrografías de la muestra en el SEM. Como puede verse en la imagen de la figura 3.3, se observó la aparición de poros (en la imagen, representados como puntos blancos) en los que, en el caso de algunos de ellos, había pequeñas inclusiones que presentaban una mayor concentración de Co con valores de 6,5%. Dado su carácter puntual se consideró que no eran relevantes y que no tenían incidencia en los objetivos de este trabajo. Aparte de las inclusiones se puede observar cómo en la imagen no se aprecian distintos contrastes, lo que es indicativo de que sólo hay presencia de una fase.

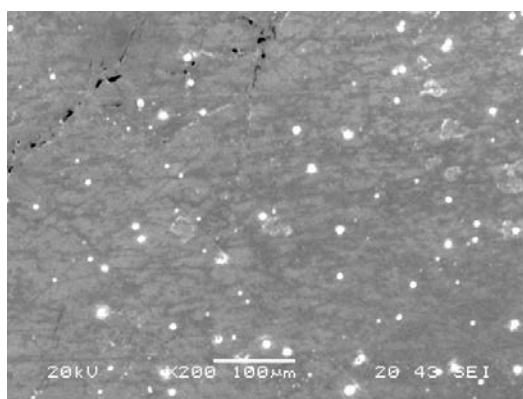


Figura 3.3: Imagen tomada con el microscopio electrónico de barrido en el segundo microanálisis.

El termograma de la figura 3.2 corresponde a una muestra templada desde 1173 K desordenada (desorden atómico congelado). Se puede ordenar calentando por encima de la temperatura de difusión atómica (ver apartado 1.1.3.4), lo que provoca una variación de la de transformación y de la temperatura de Curie. Para ver la evolución de dichas temperaturas se realizó un calentamiento hasta 673 K en el DSC que se representa en la figura 3.4. En primer lugar se efectuó un primer ciclo hasta los 473 K, donde se observan los picos de transformación directa e inversa. A continuación se realizó un ciclo hasta los 673 K donde se observa que las temperaturas de transformación han disminuido unos 15 K. Además se observa cómo aparece un pico exotérmico a la temperatura aproximada de 625 K que es debido a la energía liberada al

ordenarse los átomos. También puede verse como en el pico de transformación directa aparece la inflexión de la temperatura de Curie.

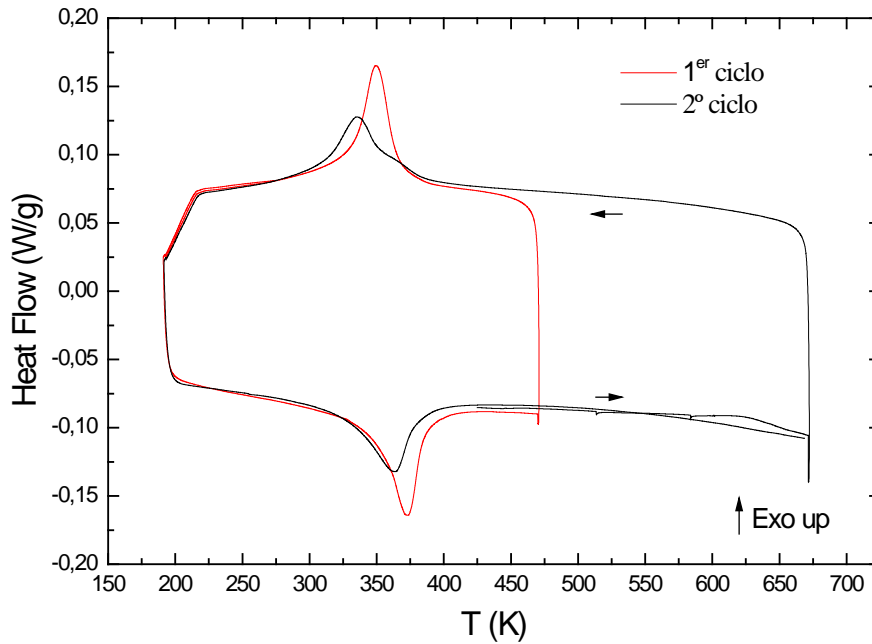


Figura 3.4: Termograma de DSC de un primer ciclo hasta 473 K y un segundo hasta los 673 K

3.1.3 Medidas magnéticas

Las propiedades magnéticas de las aleaciones se han estudiado mediante medidas de magnetometría SQUID. Por un lado se han llevado a cabo medidas de imanación a bajo campo en función de la temperatura $M(T)$ para determinar los valores de la temperatura de Curie y de las temperaturas de transformación. Por otro lado, se han realizado medidas a alto campo para estudiar cómo varían dichas temperaturas de transformación en función del campo.

En la figura 3.5 se representa la imanación frente a la temperatura para un campo aplicado de 100 Oe. A alta temperatura la aleación es paramagnética, donde el valor de la imanación es nulo. Al enfriar por debajo de 375 K aumenta el valor de la imanación debido al ordenamiento magnético que tiene lugar a la temperatura de Curie, por debajo de la cual la aleación es considerada ferromagnética. Al seguir enfriando se observa una caída en la imanación, asociada a la transformación martensítica a martensita paramagnética. Este hecho es el que define el carácter metamagnético de la aleación escogida. Volviendo a calentar la muestra, la martensita transforma en austenita produciéndose la histéresis propia de las transformaciones de primer orden.

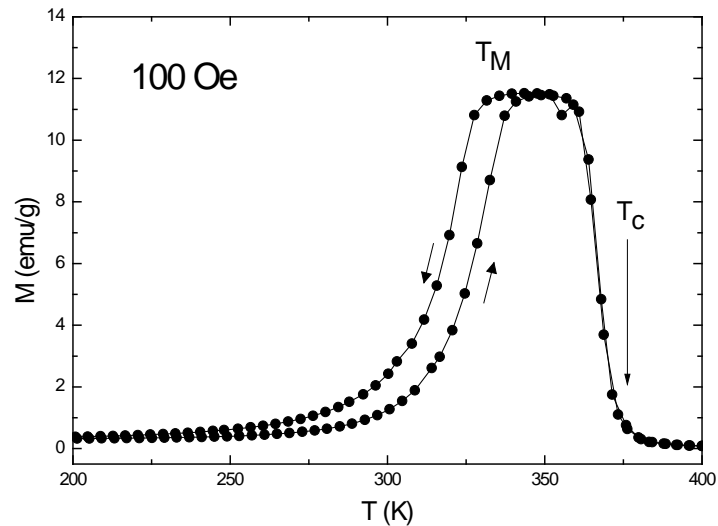


Figura 3.5: Imanación frente a la temperatura de la muestra a bajo campo, 100 Oe.

En la gráfica de la figura 3.6 se ilustra una comparativa entre el pico de transformación directa del termograma obtenido mediante el DSC y la imanación medida mediante el SQUID. En ella se puede observar cómo, en efecto, coincide el pico de la transformación con la medida magnética y cómo la temperatura de Curie evidenciada en el magnetómetro coincide con el pico de transformación, lo que justifica que no haya sido posible su detección a partir de las medidas del DSC.

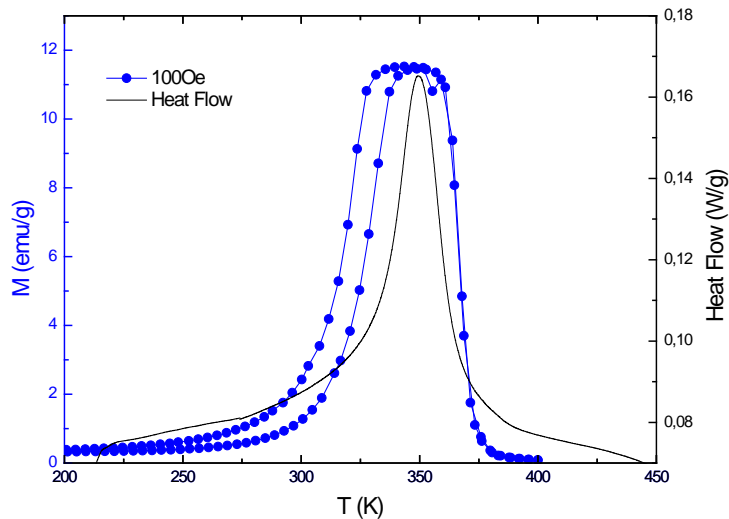


Figura 3.6: Comparativa del termograma del DSC (negro) y de la medida de imanación a 100 Oe (azul)

El efecto de la aplicación de un campo magnético elevado sobre la aleación se ilustra en la figura 3.7, en la cual se representa la imanación en función de la temperatura bajo dos campos distintos, uno bajo de 100 Oe y otro alto de 6T. Se observa como varían las temperaturas de transformación, siendo éstas en torno a 15 K

inferiores en el caso de alto campo. De esta forma se certifica el hecho de que es posible la modificación de las propiedades de amortiguamiento. Sin embargo, debido a de que la variación de la temperatura de transformación es menor que la anchura del intervalo de temperaturas en el que la transformación se desarrolla, sólo será posible una inducción parcial de la transformación, no pudiendo pasar completamente de martensita a austenita bajo la acción de un campo magnético externo. En cualquier caso la inducción de una considerable fracción de austenita garantiza la variación drástica de las propiedades mecánicas.

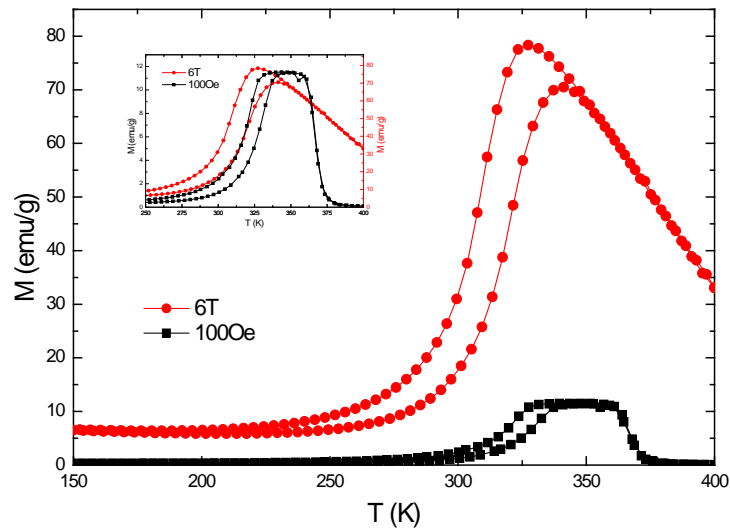


Figura 3.7: Comparativa de la de imanación a bajo campo de 100 Oe (negro) y la imanación a alto campo de 6T (rojo) medidas en el SQUID.

3.1.4 Microscopía óptica

Una vez comprobada la validez de la aleación elaborada, se procedió a la molienda mecánica con el fin de obtener polvo de aleación como material de refuerzo en el material compuesto. Para ello se molió la muestra en un mortero de ágata. Tras ello se tamizó el polvo obteniendo tres tamaños: menor que 63 micrómetros, entre 63 y 100 micrómetros y mayor que 100 micrómetros. El objetivo de la molienda es estudiar si los tamaños de las micropartículas afectan a las propiedades de aleación, así como facilitar la elaboración del material compuesto. En la fotografía de la figura 3.8 se puede ver la molienda de micropartículas de tamaño entre 63 y 100 micrómetros.



Figura 3.8: Imágenes de la muestra molida de tamaño entre 63 y 100 μm .

En la figura 3.9 se muestran imágenes de las muestras molidas tomadas con el microscopio óptico a 50 aumentos de los tres tamaños tamizados. Puede observarse que, debido a que la forma irregular de las muestras no permite una apropiada reflexión de la luz del microscopio, no se pudieron tomar imágenes directas de las mismas, siendo además imposible de pulir ya que se perderían las muestras. A pesar de esto sí que se pudo estimar el tamaño medio de las partículas molidas al ser posible distinguir las muestras (en las imágenes en negro) del fondo (color anaranjado de las imágenes). Cabe aclarar que las zonas de las imágenes con un color negro más denso, como el de la parte superior derecha de la muestra de tamaño menor que 63 μm , son debidas a la acumulación de muestra y no a la existencia de partículas de mayor tamaño

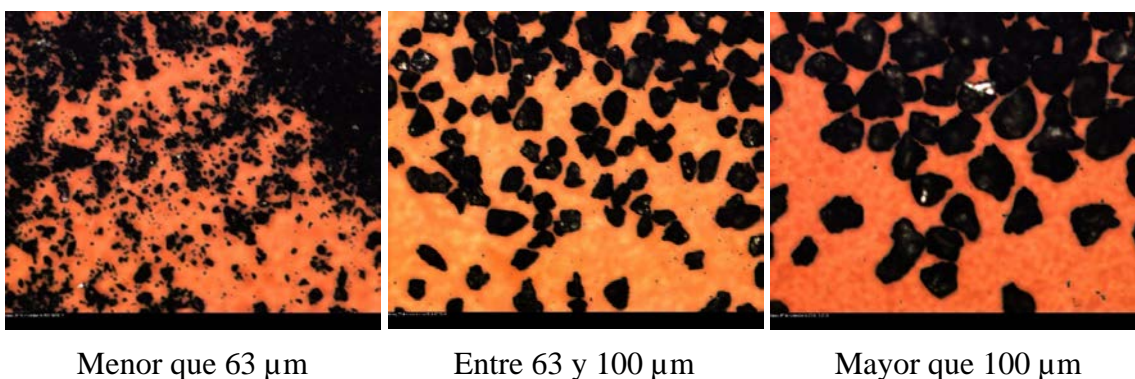


Figura 3.9: Imágenes a 50 aumentos de las muestras molidas observadas con el microscopio óptico.

A partir de las imágenes de la figura 3.9 se estimó el tamaño de las partículas quedando dichos resultados recogidos en la tabla 3.5. En ella se observa que, excepto en el caso de las muestras menores que 63 μm , las muestras medidas son de un tamaño homogéneo. Por el contrario en el caso de las muestras menores que 63 μm hay una mayor dispersión de tamaños al tratarse del tamiz de menor tamaño.

	Tamaño grano (μm)
mayor que 100	160 ± 30
entre 63 y 100	100 ± 10
menor que 63	30 ± 30

Tabla 3.5: Tamaño de grano para cada tamaño de muestra tamizada.

A continuación se procedió a analizar en el DSC las muestras molidas para estudiar si habían variado las condiciones de la transformación. En la figura 3.10 se muestra el termograma obtenido del análisis del polvo de tamaño mayor de 100 μm . Puede observarse cómo en el pico de transformación inversa aparecen una gran cantidad

de puntos que sobresalen de la línea esperada. Esto es debido a que la muestra tiene una gran cantidad de defectos y tensiones internas originados durante el proceso de molienda que dificultan la transformación inversa (estabilización de la martensita). Una vez se proporciona el calor suficiente mediante el aumento de la temperatura, las variantes ancladas por los defectos se liberan produciéndose la transformación. Otro efecto de estas tensiones es el gran aumento de la histéresis de la transformación pasando a ser de unos 40 K frente a los 15 K de los análisis previos.

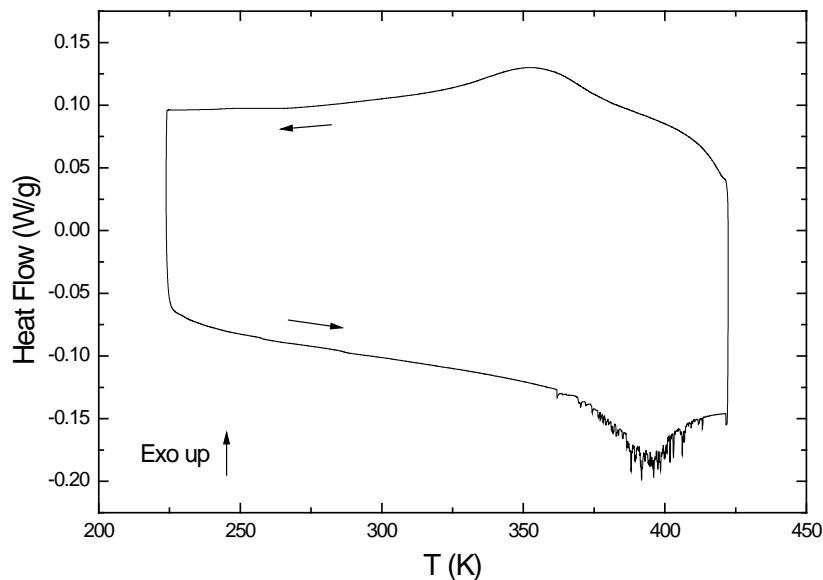


Figura 3.10: Termograma de DSC del polvo de mayor de 100 μm .

Para eliminar defectos y liberar las tensiones de las muestras se procedió a someterlas a un tratamiento de recocido en el horno. El recocido se realizó en dos ocasiones. El primer tratamiento consistió en 1 hora a 823 K seguido de un enfriamiento lento y el segundo tratamiento consistió en 6 horas y 30 minutos a la misma temperatura y mismas condiciones de enfriamiento. El motivo de elección de una temperatura de recocido tan baja es la limitada temperatura de fusión del soporte de aluminio en el que se encontraban las muestras. A pesar de esto los resultados obtenidos con el segundo recocido fueron los mismos que tras el primero.

En la figura 3.11 se muestra el termograma correspondiente a la muestra de más de 100 μm recocida junto con el correspondiente a la muestra sin moler. Se observa cómo la muestra en polvo exhibe un aspecto más parecido al de la muestra sin moler que a la molida sin recocer de la figura 3.10; han desaparecido los saltos dentro del pico de transformación y también ha disminuido la histéresis volviendo a valores similares a los previos (en este caso 19 K). Otro dato a tener en cuenta es que como la temperatura de transformación directa es de 341 K y la inversa de 360 K, a temperatura ambiente el polvo que hemos obtenido de la aleación se encuentra en fase martensítica, lo que permitirá que esta pueda tener la capacidad de amortiguamiento que se pretendía.

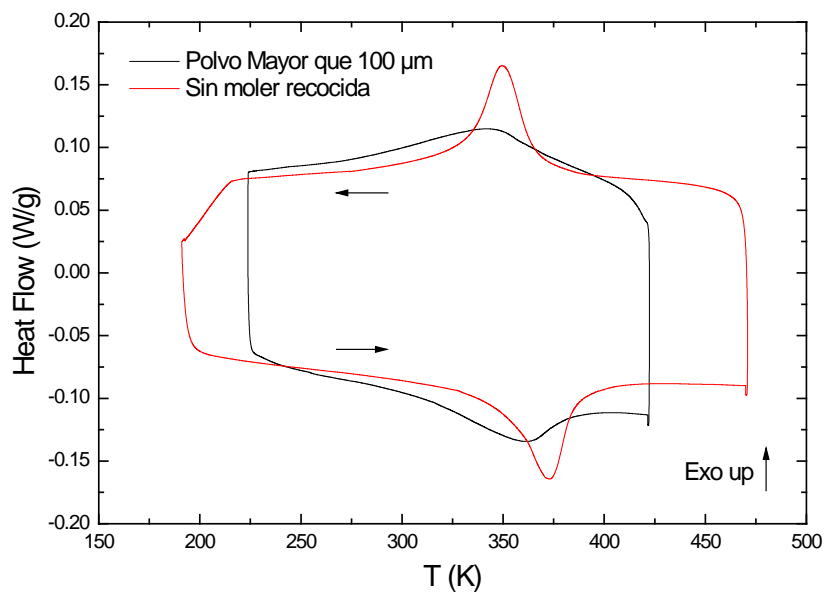


Figura 3.11: Termograma de DSC del polvo de mayor de 100 μm tras los tratamientos de recocido.

Se pueden observar estos cambios en la figura 3.12 donde se representan conjuntamente los termogramas de las figuras 3.10 y 3.11. Se comprueba que los picos de transformación se han desplazado hacia temperaturas inferiores y además estos ya no presentan saltos.

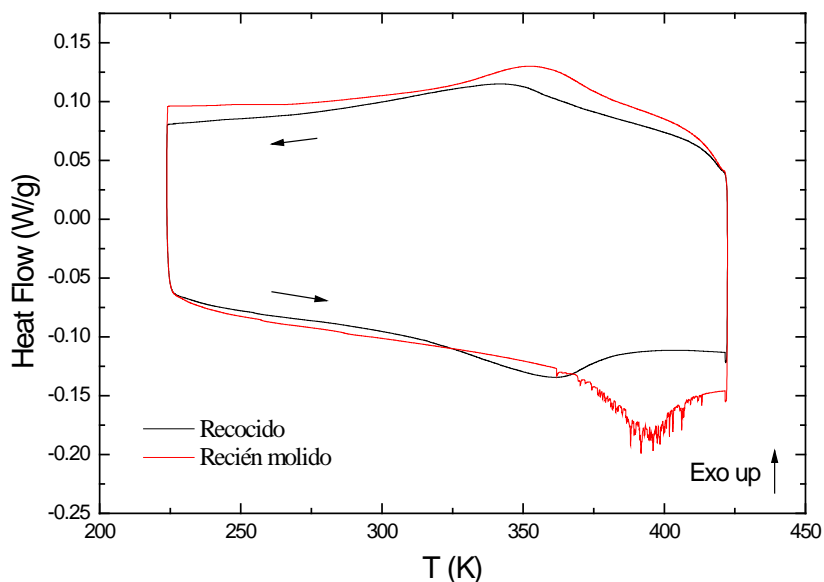


Figura 3.12: Comparativa de los termogramas de DSC del polvo de mayor de 100 μm recién molido (rojo) y tras los tratamientos de recocido (negro).

En la figura 3.13 se representa la comparativa de los termogramas obtenidos en las muestras recocidas para diferentes tamaños de grano. Se puede observar que todos

ellos presentan unas temperaturas de transformación similares, dando el mismo resultado para las anchuras de los picos. El ensanchamiento de los picos respecto a la aleación elaborada y homogeneizada es un hecho habitual en muestras molidas, y se debe a que la disminución del tamaño de grano junto con el aumento de las tensiones internas suponen un aumento de la energía elástica, lo que hace necesario un sobrefriamiento que proporcione la energía necesaria para superar la barrera elástica y que la transformación tenga lugar. Este efecto es habitual y entra dentro de lo esperado, teniendo como inconveniente que limita el grado de inducción magnética, debido a que cuando se desplaza la transformación, al aplicarle un campo magnético, solamente se desplaza una porción de la misma en lugar de toda ella lo que supone una peor capacidad de amortiguamiento, requiriéndose por lo tanto un campo mayor para lograr un desplazamiento completo.

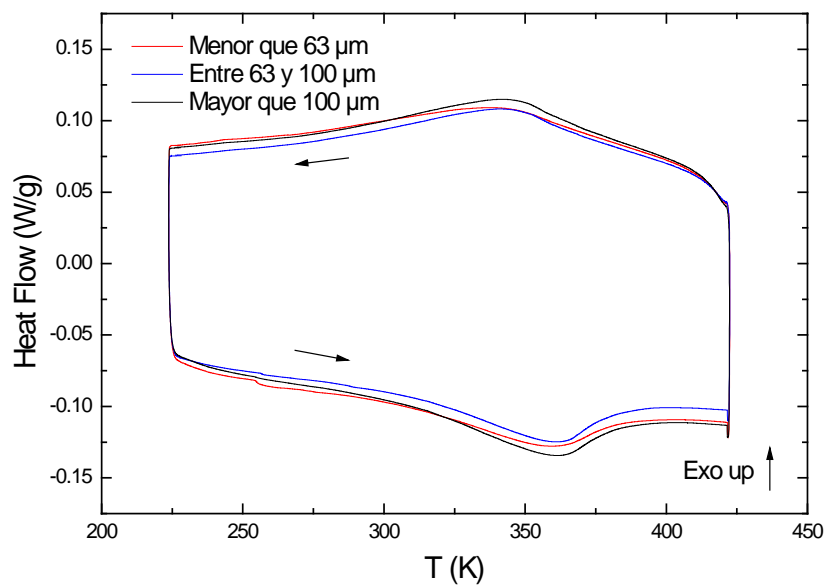


Figura 3.13: Comparativa de los termogramas de DSC de los distintos tamaños de polvo tras los tratamientos de recocido: menor que 63 μm (rojo), entre 63 y 100 μm (azul) y mayor de 100 μm (negro).

3.1.5 Difracción de Rayos X

Para confirmar que efectivamente las muestras pulverizadas se encontraban en fase martensítica a temperatura ambiente, su estructura cristalográfica se analizó mediante difracción de rayos X. En la figura 3.14 se muestran los difractogramas obtenidos a temperatura ambiente en muestras con diferente tamaño de partícula.

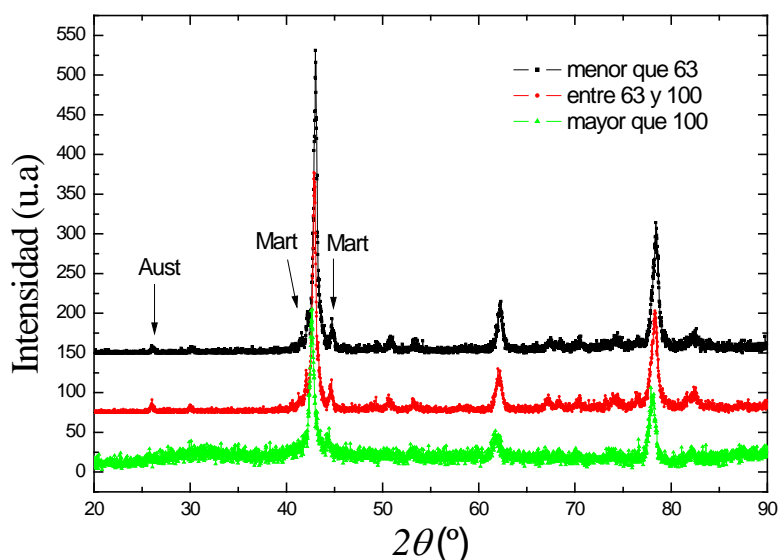


Figura 3.14: Intensidad en función del ángulo para las muestras analizadas con el difractor de rayos X.

En primera instancia se observa que los difractogramas de los distintos tamaños de partículas son prácticamente iguales. Por ejemplo, la posición de los picos de difracción es la misma independientemente del tamaño de grano, lo que indica que la molienda no afecta significativamente a la estructura cristalográfica ni a los parámetros de red. Los difractogramas confirman que las tres muestras presentan estructuras martensíticas a temperatura ambiente, si bien aparece una pequeña fracción de austenita, tal y como se muestra en la figura. Esto está de acuerdo con los termogramas DSC, que sugerían que a temperatura ambiente la aleación presentaba coexistencia de estas dos fases.

La caracterización magnética y estructural de la aleación elaborada lleva a la conclusión de que la aleación elaborada puede ser considerada como apta para el propósito de este trabajo, al conseguir que esta se encuentre en fase martensítica a temperatura ambiente y sea posible la aplicación de un campo magnético que sea capaz de inducir un cambio en la capacidad de amortiguamiento de la aleación.

3.2 ELABORACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO

Una vez ha sido elaborada y caracterizada la aleación de $\text{Ni}_{44}\text{Co}_5\text{Mn}_{36}\text{In}_{15}$, utilizada como material de refuerzo, el siguiente paso consistió en la elaboración del material compuesto. En base a la bibliografía, se utilizaron un total de tres matrices distintas que consisten en: los poliésteres polietilénftalato y gliptal, una resina epoxi y una resina fotosensible. En este apartado se procede a explicar la elaboración de dichos compuestos, así como los ensayos previos realizados a estos materiales.

3.2.1 Poliésteres polietilénftalato y gliptal

Las primeras matrices sintetizadas para el material compuesto se han basado en los poliésteres polietilénftalato y gliptal. Estos fueron escogidos al ser propuestos por el Departamento de Química Aplicada de la Upna. Durante experimentos previos por parte de personal del laboratorio se analizaron las distintas propiedades de ambos poliésteres, dando como resultado un material viscoso y poco resistente en el caso del polietilénftalato y un material más dúctil pero muy frágil en el caso del gliptal. Por ello se decidió elaborar una mezcla de ambos para intentar obtener las mejores propiedades posibles.

Considerando la existencia de distintos factores que afectan a la elaboración, se procedió a realizar un diseño de experimentos para determinar cuáles de éstos son los más relevantes y así conseguir obtener una mezcla lo más optimizada posible. En nuestro caso se consideraron como factores de diseño el porcentaje en masa de glicerol (%G), la temperatura de reacción (T^a) y el tiempo de reacción (t). Cada factor de diseño constaba de dos niveles y una única observación, y como variable de respuesta se consideró el resultado de un ensayo de compresión. Esto da lugar a un diseño 2^3 con 8 combinaciones.

En el caso de del porcentaje de glicerol se consideró como nivel bajo el 20%, que implicaba añadir 0,04 ml de este por 1,92 ml de etilenglicol y como nivel alto 80% que consistía en 1,6 ml de glicerol y 0,48 ml de etilenglicol. Los niveles de la temperatura consistieron en 433 K en el caso del bajo y de 483 K en el alto. En cuanto al tiempo se consideraron los valores de 15 minutos para en nivel bajo y 30 para el alto. Para una mejor visualización, estos niveles se recogen en la tabla 3.6, donde el signo - hace referencia al nivel bajo y + al nivel alto.

	%G	T^a	t
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

%G -	20%
%G +	80%
T^a -	433 K
T^a +	483 K
t -	15 min
t +	30 min

Tabla 3.6: Tabla de signos de las combinaciones posibles (izquierda) y relación de los niveles considerados y signos (derecha) en el diseño de experimentos.

Con todas estas consideraciones se procedió a elaborar todas las combinaciones, dando como resultado las 8 muestras presentadas en la figura 3.15. La octava muestra no pudo elaborarse debido a que durante su elaboración ésta se encontraba en forma de una masa sólida antes de terminar el proceso y por lo tanto no fue posible verterla y

obtener la muestra. Si se realiza un primer análisis visual, se observa cómo las muestras tienen un color más amarillento o anaranjado cuando las muestras tienen mayor porcentaje de glicerol, y también cómo su color es más oscuro conforme aumenta la temperatura y el tiempo de curado.

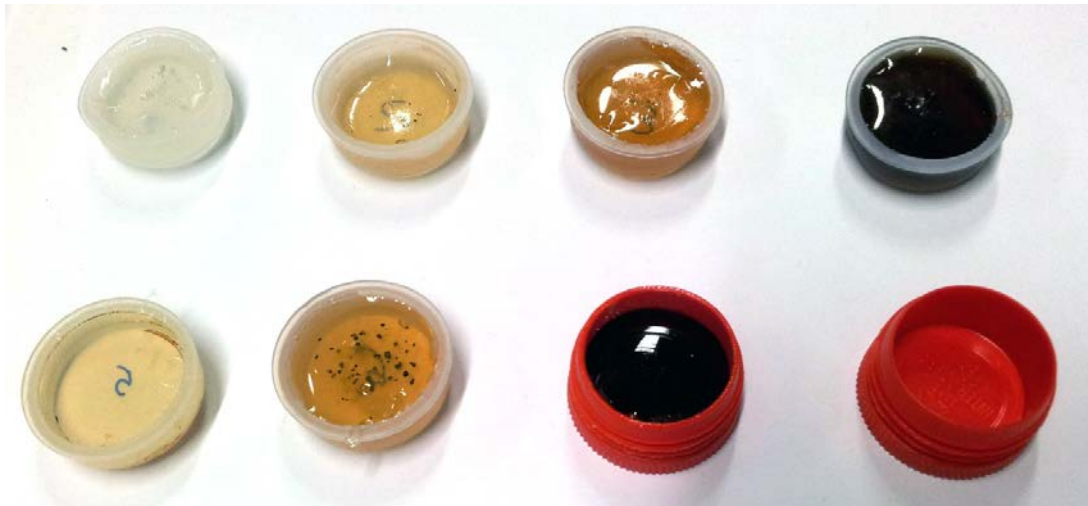


Figura 3.15: Fotografía de las muestras elaboradas.

El siguiente paso en el diseño de experimentos consiste en someter a las muestras ensayos mecánicos de compresión para obtener los resultados de la variable de respuesta. Tal y como se verá en el apartado 3.3, los resultados conseguidos de estos ensayos indicaron que estos poliésteres no son válidos para los objetivos del trabajo, lo que conllevó a la búsqueda de otros materiales.

3.2.2 Resina epoxi

El siguiente material empleado para su utilización como matriz del material compuesto consistió en una resina epoxi. La elección concreta de la resina escogida vino determinada por su disponibilidad en el laboratorio, normalmente utilizada para el encapsulado de muestras. El inconveniente de este material consiste en su elevado tiempo de curado, que se extiende durante varias horas, provocando que cuando se depositan las partículas, éstas precipiten al fondo no haciendo posible su distribución homogénea a lo largo de las tres dimensiones.

En la tabla 3.6 se recoge un resumen de todos los materiales compuestos elaborados mediante el empleo de resina epoxi como matriz. Respecto a la nomenclatura utilizada, el número hace referencia a las distintas tandas de la elaboración de resina, lo que implica que todas las muestras del mismo número poseen la misma composición y se encontraban bajo las mismas condiciones. Por otro lado, las letras hacen referencia a las distintas muestras elaboradas partiendo de una misma resina.

	Muestra	Tiempo	Condiciones
Optimización del tiempo de deposición	1A	2:45	Removido
	1B	3:30	Removido
	1C	3:30	Depositado en superficie
	1D	4:00	Removido
Eliminación de burbujas	2A	3:00	En estufa a 65°C
	2B	3:30	Removido de otra manera
	2C	3:30	Removido con otra herramienta
Sistema giratorio	3A	3:15	En estufa a 65°C
	3B	3:20	Movimiento manual.
	3C	3:00	Girando en sierra.
	4	3:00	Intento de tapa de plástico
	5	3:00	En sierra con tapón de resina
	6	3:00	En sierra con tapón de resina
	7	2:00	En sierra con tapón con orificio
Deposición progresiva	8	2:55	Depositado en superficie progresivamente
Elaboración de muestras para ensayos	9A	-	En pajita. Patrón
	9B	-	En pajita. Saturada
	10A	-	Patrón
	10B	-	Patrón. Removida
	11A	-	Patrón
	11B	-	Patrón. Removida
	11C	3:00	En sierra con tapón
	12A	-	Patrón
12B	3:00	En sierra con tapón	

Tabla 3.6: Resumen de las distintas pruebas de la elaboración de materiales compuestos con matriz de resina epoxi.

Las muestras utilizadas como material de refuerzo, salvo en caso de que se indique otra cosa, consistieron en polvo de partículas mayores que 100 μm con el fin de que sea más fácil la medición del amortiguamiento, ya que éste será mayor cuanto mayor sean las partículas. A continuación se procederá a la explicación detallada de las distintas pruebas realizadas para la optimización de la elaboración del composite.

Optimización del tiempo de deposición de partículas

Teniendo en cuenta el progresivo aumento de la viscosidad con el tiempo de curado, el primer paso que se realizó consistió en tratar de hallar el momento en el que al añadir partículas, estas no precipitasen. En la figura 3.16 se muestra la primera tanda de pruebas realizadas. En primer lugar se depositaron partículas en la muestra 1A transcurridas 2 horas y 45 minutos desde la elaboración de la resina, obteniendo como resultado una rápida decantación de las partículas, por lo que se volvió a remover transcurridos 15. Las muestras 1B y 1C consistieron en la adición de las partículas tras 3

horas y media, siendo removidas en el caso de la 1B y estando solamente depositadas en la superficie en el caso de la 1C. Para la 1D se esperaron 4 horas antes de añadir las partículas dando lugar a una mezcla muy difícil de mover en la que las partículas no decantaban, si bien se observó que se producían muchas burbujas.



Figura 3.16: Fotografía de las muestras 1A, 1B, 1C y 1D elaboradas.

Tras este primer intento, se llegó a la conclusión de que el tiempo óptimo para depositar las partículas se encuentra dentro de un rango comprendido entre las 3 horas y las 3 horas y media. Dada la cantidad de burbujas que se producían al remover, el siguiente paso consistió en tratar de evitar la formación de burbujas.

Eliminación de burbujas (optimización del método de mezclado)

Para tratar de optimizar el método de mezclado se elaboraron 3 muestras a partir de una misma resina (figura 3.17). En primer lugar, para evitar que las partículas decantasen y minimizar la aparición de burbujas, se introdujo en la estufa de desecación a 338 K una muestra 2A en la que se habían añadido las partículas a las 3 horas. Transcurridos 30 minutos, la muestra había curado completamente aunque las partículas habían decantado y aparecieron burbujas superficiales debido a la ventilación de la estufa. Otras dos muestras llamadas 2B y 2C, consistieron en la adición de las partículas tras 3 horas y media, utilizando otra herramienta más pequeña para remover para comprobar si con este método no se formaban las burbujas que queríamos evitar.



Figura 3.17: Fotografía de las muestras 2A, 2B y 2C.

Estas pruebas llevaron a la conclusión de que a las 3 horas y media la formación de burbujas es inevitable, siendo por lo tanto necesario encontrar un método en el que o no se produzcan burbujas y que al mismo tiempo evite la decantación de las partículas.

Con el fin de encontrar el momento exacto en el que las partículas no decantan y no se producen burbujas se elaboraron 3 muestras (3A, 3B y 3C) con la misma resina. La muestra 3a se introdujo en el horno a las 3 horas y 15 minutos en las mismas condiciones que la 2A y volvieron a decantar las partículas, mientras que a la 3B se le añadieron las partículas a las 3 horas y 20 minutos, moviendo manualmente la muestra evitando así que estas precipitasen. A pesar de esto, en ambas muestras aparecieron burbujas. La muestra 3C fue colocada en la sierra como se mostró en la figura 2.22, girando a baja velocidad tras haberle añadido previamente las partículas tras 3 horas. En este caso las partículas quedan homogéneamente distribuidas en las tres dimensiones y, aunque siguen apareciendo burbujas, el tamaño y número de estas disminuye considerablemente. El principal problema que aparece en este caso consiste en que al poseer todavía la muestra una viscosidad demasiado baja, conforme va rotando en la sierra va subiendo por las paredes produciéndose una superficie en forma de U, dando lugar a una muestra muy estrecha en el centro. En la figura 3.18 puede apreciarse ligeramente este hecho identificándose como una zona más oscura con forma de U.



Figura 3.18: Fotografía de las muestras 3A, 3B y 3C.

Sistema giratorio

Posteriormente se trató de que las muestras colocadas en la sierra obtuvieran una forma de disco con ambas caras paralelas. Para ello se diseñaron distintos tipos de tapa. La muestra 4 resultó fallida al colocar como tapón un elemento de plástico que no se consiguió mantener horizontal. Para la 5 se creó previamente un tapón con un bloque de resina curado en el mismo recipiente que la muestra consiguiéndose así que las dos caras de la muestra fuesen paralelas. En cuanto a la muestra 6, al ser el tapón exactamente igual que el recipiente el aire hizo presión y se abrió la tapa inferior del portamuestras perdiéndose de esta manera la muestra. El problema con el aire encerrado también apareció en la muestra 7, pero en este caso el aire creó una serie de grandes burbujas, como se puede ver en la figura 3.19. Para solucionar esto le hicieron una serie de agujeros al tapón que permiten salir el aire cuando se hace presión sobre el mismo. En cuanto a los tiempos de esta muestra 7, se añadieron las partículas a las dos horas para comprobar si en ese temprano momento no se producían burbujas.

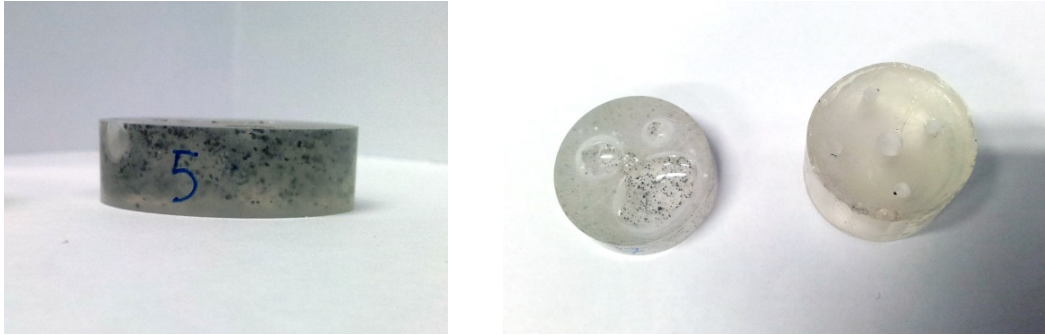


Figura 3.19: Fotografía de la muestra 5 (izquierda) y la 7 junto con el tapón (derecha).

Deposición progresiva

Como de todas formas seguían formándose pequeñas burbujas en el interior de las muestras, a la muestra 8 se le intentó depositar las partículas en intervalos de tiempo, produciendo así una decantación progresiva. Se procedió a su deposición cada cinco minutos desde las 2 horas y 55 minutos hasta las 3 horas y media. Se comprobó que este método no era viable debido a la gran complejidad que supone y se decidió seguir con el método anterior.

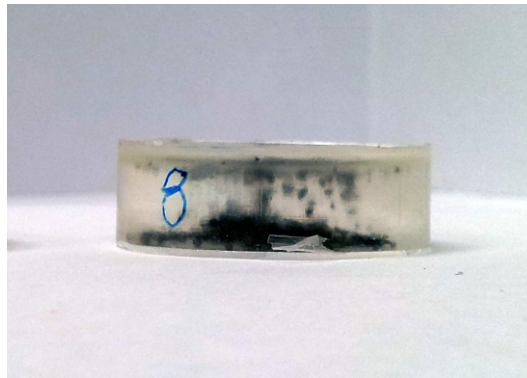


Figura 3.20: Fotografía de la muestra 8.

Elaboración de muestras para ensayos mecánicos

Vista la imposibilidad de obtener una muestra con absoluta ausencia de burbujas se procedió a elaborar muestras para ser analizadas mediante ensayos mecánicos. En primer lugar se elaboraron dos muestras que representaban un patrón de la resina sin partículas (9A1 y 9A2) y otra con la resina saturada de partículas (9B1 y 9B2). Debido a que esto requiere una cantidad elevada de muestra de la aleación y a que la disponibilidad de la misma es limitada, estas muestras se realizaron de un menor tamaño, siendo este de en torno a 5 mm de diámetro y 2 de alto frente a los 25 mm de diámetro y unos 5 mm de alto de las otras muestras a ensayar.



Figura 3.21: Fotografía de las muestras patrón sin partículas 9A1 y 9A2 y las muestras saturadas 9B1 y 9B2.

Se elaboraron en primer lugar las muestras 10A y 10B que no contenían partículas, pero que se diferenciaban en que la segunda de ellas fue removida tras 3 horas para así hacer posible la comparación del material con y sin burbujas, para comprobar la influencia de las burbujas y para utilizarlas como referencia patrón en la máquina de ensayos mecánicos.



Figura 3.22: Fotografía de las muestras 10A y 10B.

Para la comparación de los efectos causados por las burbujas y las partículas se elaboraron las muestras 11A, 11B y 11C. La 11A consistía en únicamente la resina, mientras que la 11B había sido removida de la misma forma que la 11C para que aparezcan burbujas pero a esta última se le añadieron un total de 6,25% en peso de partículas de la aleación elaborada.



Figura 3.21: Fotografía de las muestras 11A, 11B y 11C.

Las muestras 12A y 12B se elaboraron para comprobar la amortiguación debido a que la utilización de trozos grandes de aleación en lugar de partículas debe proporcionar mayores valores de amortiguación, sirviendo por lo tanto de posible referencia. Estos trozos alcanzan los 3 milímetros, suponiendo un 70% en peso en la muestra 12B. Mientras tanto el objetivo de la 12A es de servir como referencia debido a

que como cada tanda de muestras se elabora de cero se desconoce si el proceso de elaboración varía de tal manera que lo puedan hacer sus características mecánicas finales.



Figura 3.23: Fotografía de las muestras 12A y 12B.

En modo resumen y para una mejor visualización de las condiciones en que se han elaborado todas las muestras se representa la tabla 3.8.

	Muestra	Resultados y comentarios
Optimización del tiempo de deposición	1A	Decanta, tras 15 min también, tras otros 15 min también.
	1B	Aparecen muchas burbujas.
	1C	No decantan.
	1D	Difícil de remover. Burbujas muy grandes. No decantan.
Eliminación de burbujas	2A	Para intentar que no decante. Decanta.
	2B	Muchas burbujas pequeñas.
	2C	Menos burbujas, pero hay grandes.
Sistema giratorio	3A	Decanta.
	3B	Muchas burbujas.
	3C	Superficie en forma de U. Burbujas pequeñas.
	4	Fallido.
	5	Grandes burbujas en la superficie por aire encerrado.
	6	Tapa se abre. Fallido.
	7	Burbujas pequeñas.
Deposición progresiva	8	Se van depositando cada 5 minutos.
Elaboración de muestras para ensayos	9A	Se cortan 2 discos 9A1 y 9A2.
	9B	Se cortan 2 discos 9B1 y 9B2.
	10A	Muestra de referencia.
	10B	Muestra de referencia con burbujas.
	11A	Muestra de referencia.
	11B	Muestra de referencia con burbujas.
	11C	Añadido 6,25% en peso de la muestra.
	12A	Muestra de referencia.
12B	Trozos grandes depositados en el fondo. 70% en peso.	

Tabla 3.8: Resumen de las muestras elaboradas con matriz de resina epoxi.

3.2.3 Resina fotosensible

Al mismo tiempo que se elaboraron los materiales compuestos con matriz de resina epoxi también se elaboraron muestras empleando resina fotosensible con el fin de obtener un material macizo en el que no se produzcan burbujas como con el anterior material. El inconveniente de la resina fotosensible consiste en que existe un límite de espesor que la lámpara es capaz de curar. Como referencia, mientras que hasta ahora las muestras tenían un espesor mínimo de 5 mm, el espesor máximo posible con este tipo de resina no puede superar los 3 milímetros.

Tras la elaboración de una primera muestra denominada D1, en la que se pudo comprobar que con este material se conseguía obtener una matriz en las condiciones deseadas y sin burbujas, se elaboraron las muestras D2 y D3 que consistían en una muestra de referencia y otra con trozos grandes de aleación respectivamente. Al igual que en las últimas muestras elaboradas con resina epoxi, se añadieron trozos de estos tamaños debido a los problemas que se iban encontrando con la máquina de ensayos y era de suponer que unas muestras grandes de aleación exhibirían unas diferencias mayores en cuanto a la respuesta a los ensayos mecánicos y por lo tanto del efecto de amortiguación.



Figura 3.25: Fotografía de las muestras D2 y D3.

Dadas las buenas propiedades mecánicas y la ausencia de burbujas, este material resultó ser esta la mejor opción de entre todos los materiales escogidos. Para seguir analizando la idoneidad de este material se realizaron medidas magnéticas en el magnetómetro SQUID a una muestra con polvo de tamaño menor que $63 \mu\text{m}$ como material de refuerzo. En la figura 3.26, se representa la imanación de una muestra de compuesto frente a la temperatura para un campo aplicado de 100 Oe. Se puede observar que al enfriar la muestra pasa de paramagnética a ferromagnética al alcanzar la temperatura de Curie y conforme se sigue enfriando aparece una caída en la imanación asociada a la transformación martensítica directa. Posteriormente, al calentar la muestra transforma en austenita, con la histéresis propia de estas transformaciones. Se demuestra, por lo tanto, que el material de refuerzo presenta transformación martensítica una vez se encuentra dentro de la matriz polimérica

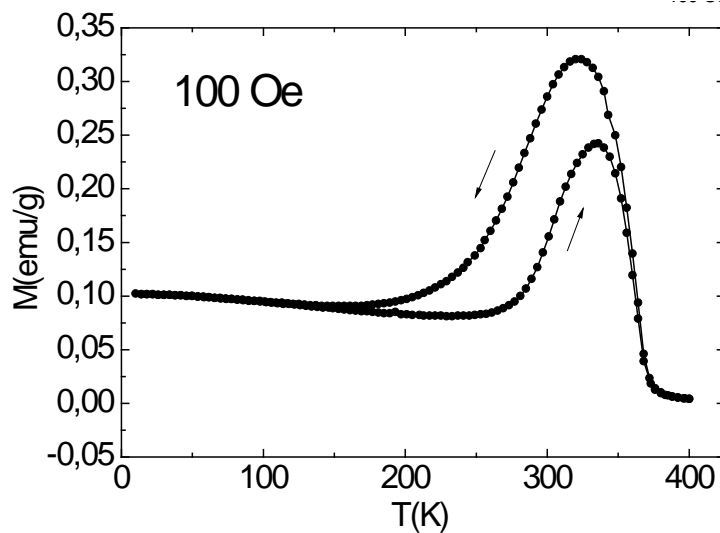


Figura 3.26: Imanación frente a temperatura de la muestra a bajo campo (100 Oe)

También se realizaron medidas de imanación bajo un campo magnético aplicado de 6 T. En la figura 3.27 se muestra la gráfica correspondiente a dicha medida. Al igual que en la medida a bajo campo, se observa una caída de la imanación en enfriamiento y el consiguiente aumento en calentamiento, evidenciando la ocurrencia de la transformación martensítica. Tal y como ocurría en la aleación no molida, puede observarse que la transformación martensítica tiene lugar a más bajas temperatura conforme el campo magnético aplicado aumenta.

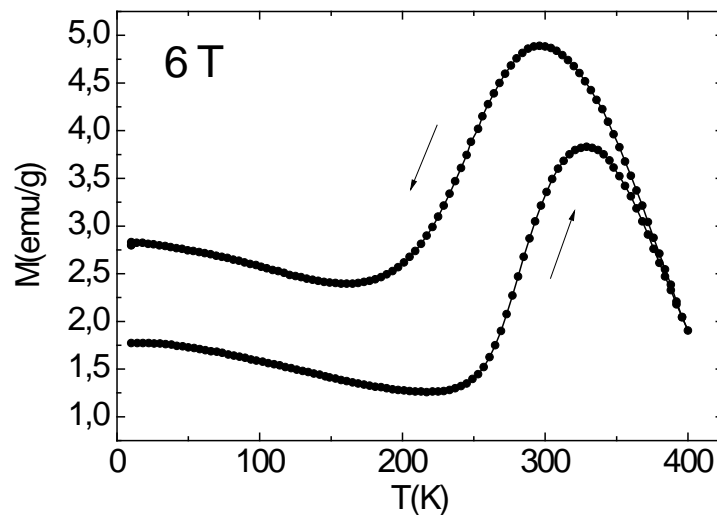


Figura 3.27: Imanación frente a temperatura de la muestra a alto campo (6 T)

En la figura 3.28 se muestra una comparativa de las curvas $M(T)$ en calentamiento para ambos campos aplicados. Se observa que a bajo campo (prácticamente sin campo aplicado) el polvo de refuerzo se encuentra en fase martensita

a temperatura ambiente (en torno a 300 K), mientras que, como consecuencia del desplazamiento de la temperatura de transformación, a alto campo casi todo el polvo se encuentra en austenita. Esto confirma que en el material compuesto elaborado es posible la transición de fase y, por tanto, la modificación de la capacidad de amortiguamiento mediante la aplicación de un campo magnético.

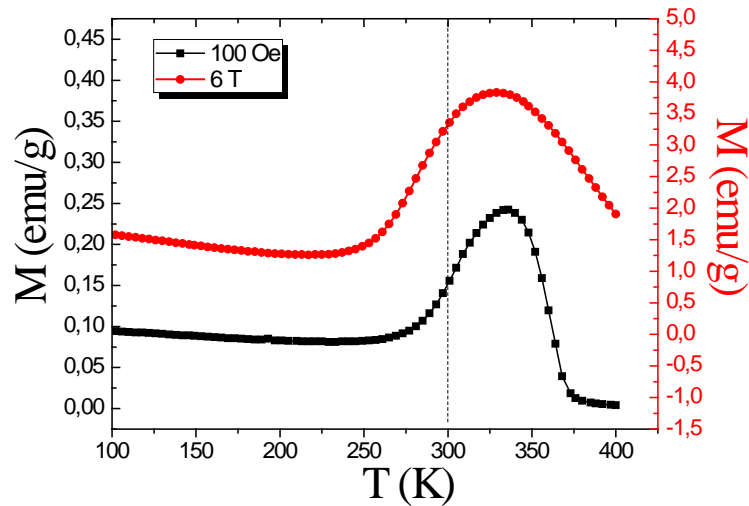


Figura 3.28: Comparativa de la imanación frente a la temperatura del composite a 100 Oe y a 6 T.

Para confirmar el fenómeno de la inducción de la transformación martensítica mediante campo magnético a temperatura ambiente, se han realizado medidas de imanación en función del campo magnético aplicado a 300 K. La gráfica correspondiente se muestra en la figura 3.29. Al aumentar el campo magnético por debajo de 1 T la imanación del composite aumenta bruscamente, mostrando la típica curva de imanación correspondiente a la martensita ferromagnética. A partir de 2 T, sin embargo, vemos cómo la imanación se aleja de la aproximación a saturación esperada, produciéndose un aumento de la pendiente. Este aumento de la imanación confirma la inducción de la transformación inversa. De hecho, si comparamos con la curva de desimanación, el valor máximo alcanzado a 6 T al aumentar el campo no es otro que el valor de saturación de la austenita. Esta medida confirma la inducción magnética de la transformación y, por tanto, la posibilidad de modificar la capacidad de amortiguamiento mediante la aplicación de un campo magnético. Para demostrar este extremo sería necesario llevar a cabo medidas de amortiguamiento (ensayos mecánicos, por ejemplo) bajo diferentes campos magnéticos, lo que, hasta la fecha, no es posible realizar en nuestras instalaciones.

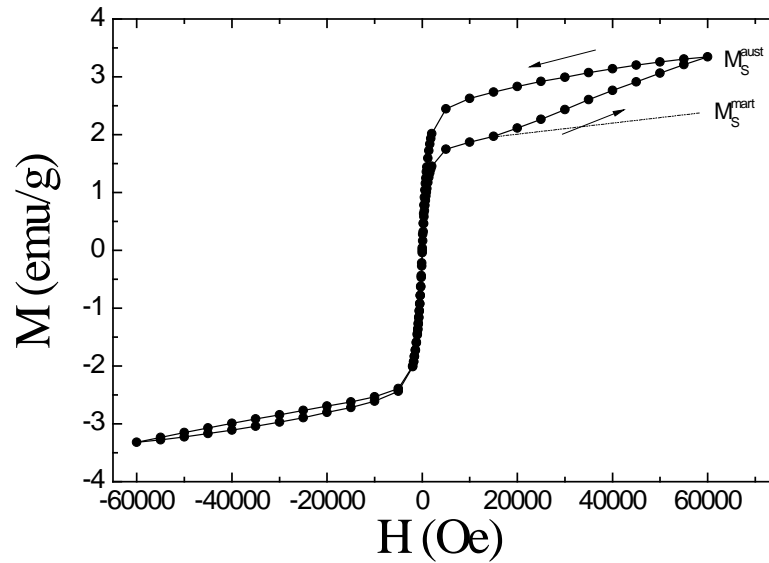


Figura 3.29: Imanación en función del campo magnético.

En futuros trabajos (fuera del alcance de este Trabajo de Fin de Máster), y en colaboración con grupos de investigación de las Universidades de las Islas Baleares y de Rosario (Argentina), se pretenden llevar a cabo medidas de fricción interna y de análisis dinámico mecánico (DMA) a fin de corroborar los resultados aquí expuestos. De hecho, dada la validez de este material compuesto, debido tanto a las propiedades de la aleación de refuerzo como a las de la matriz, este trabajo ha servido como punto de partida para investigaciones posteriores parte del grupo de investigación “Propiedades Físicas y Aplicaciones de Materiales” de la Universidad Pública de Navarra. En la figura 3.30 se muestra una fotografía una de las muestras elaboradas en dicho estudio donde se cortaron una serie de láminas para la realización de ensayos de por parte externa.



Figura 3.30: Fotografía de las muestras cortadas en láminas para su posterior análisis.

3.3 ENSAYOS MECÁNICOS

Para estudiar las propiedades mecánicas de los polímeros utilizados, así como para analizar la capacidad de amortiguamiento de los materiales compuestos elaborados se realizaron ensayos mecánicos de compresión. En este apartado se recogen los resultados de dichos ensayos.

Cabe destacar que, tal y como se ha comentado, el sistema de modificación del dispositivo de compresión no se recibió a tiempo para realizar medidas. Por lo tanto las medidas presentadas son orientativas.

Poliésteres

Con el fin de evaluar las propiedades mecánicas de los poliésteres elaborados, se realizaron ensayos mecánicos de compresión. La tensión de fractura alcanzada en lolas diferentes muestras se presentan en la tabla 3.7. Se observa como no fue posible obtener datos de las muestras 1, 2 y 8. La primera muestra presentaba un aspecto viscoso que hacía imposible su extracción del recipiente (signo de la no idoneidad de combinación de factores). La extracción junto con la fragilidad de la segunda muestra hizo que ésta se rompiera antes de poder ser ensayada. Respecto a la muestra número 8, como se ha comento en el apartado 3.2.1, no pudo elaborarse.

En cuanto a los resultados obtenidos, ninguno de los valores alcanzados por el ensayo de compresión llegó a los valores requeridos. Poniendo como límite 15000 N solamente la muestra número 5 pareció poder soportarlos, pero una vez separados los platillos de la máquina de ensayos, la muestra estaba rota, había fluido y presentaba un aspecto en el que el exterior era sólido y el interior viscoso, dando la impresión de que no había curado totalmente. Posteriormente se probó a repetir dicha muestra aumentando el tiempo a una hora para intentar que la muestra curase en su totalidad, pero el resultado obtenido fue muy frágil y tampoco válido.

Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8
Tensión de fractura (N)	-	-	200	176	15000	62	1453	-

Tabla 3.7: Resultados de los ensayos de compresión de los poliésteres.

Viendo que los resultados obtenidos no fueron los deseados se desestimó la utilización de dichos poliésteres, pasando a considerarse otros materiales. Por este mismo motivo tampoco se llevó a su término el estudio estadístico del diseño de experimentos.

Resina epoxi

Una vez se elaboraron todas las muestras se procedió a su estudio mediante la máquina de ensayos mecánicos realizando ensayos de compresión. Para ello se sometieron las muestras progresivamente hasta una fuerza de 15000 N, lo que supone unos 30.5 N/mm^2 , traduciéndose en las muestras 9A1, 9A2, 9B1 y 9B2 a una fuerza de 990 N.

En primer lugar, durante estos ensayos se trató de obtener las deformaciones de las muestras mediante el desplazamiento medido a través del videoextensómetro. Como las muestras analizadas eran muy pequeñas las placas que suministran la fuerza realizaban un movimiento de acoplamiento causado por la holgura de las guías en el momento de aplicar la fuerza. Al ser estas placas el lugar donde se sitúan las referencias que registran las cámaras, las medidas obtenidas por del videoextensómetro tuvieron que ser desechadas, siendo el desplazamiento considerado el de las guías. Para medir la amortiguación se considera la histéresis entre la curva generada entre carga y descarga, siendo esta histéresis calculada mediante el área encerrada entre ambas curvas. En la figura 3.31 se representa un ejemplo de la gráfica de tensión frente a la deformación de una de las muestras ensayadas donde se aprecia la histéresis mencionada.

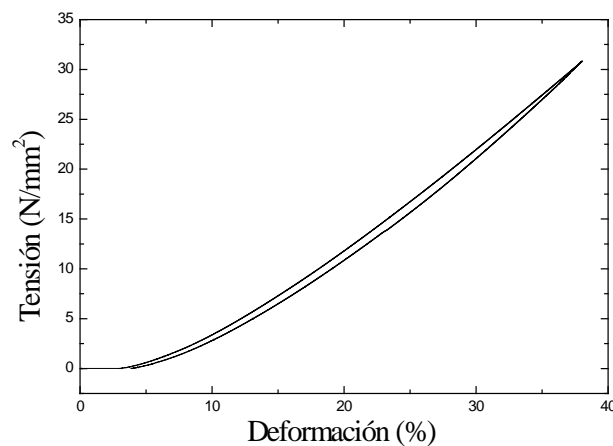


Figura 3.31: Diagrama tensión frente a deformación de una muestra ensayada

En la tabla 3.9 se muestran algunos de los valores obtenidos a modo representativo de las áreas calculadas de los ensayos de compresión realizados. En primer lugar si observamos las muestras que comparaban el estado saturado (9B1 y 9B2) con las muestras de referencia sin partículas (9A1 y 9A2) parece que en las muestras saturadas tienen valores mayores de amortiguación, tal y como cabía esperar, aunque esto no sucede en todos los ensayos, lo que no proporciona un resultado concluyente. En cuanto a la comparativa entre las muestras sin (10A) y con burbujas (10B) los valores son similares, siendo ligeramente mayores los de la muestra con burbujas. Respecto a las muestras consistentes en una referencia (11A), una referencia con burbujas (11B) y una muestra con partículas (11C), los resultados obtenidos eran idénticos para todas las muestras. Por último la comparativa entre una muestra

referencia (12A) y una muestra con trozos grandes de aleación (12B) las áreas son de esta última son inferiores que las de referencia, valores opuestos a lo esperado.

	Histéresis (J)	
9A1	18,538	25,35
9A2	25,56	-
9B1	40,58	32,20
9B2	22,39	34,12
10A	31,47	24,86
10B	37,27	25,78
11A	26,55	24,344
11B	26,55	-
11C	24,13	-
12A	47,09	44,14
12B	38,60	34,07

Tabla 3.9: Recopilación de algunos valores de las áreas obtenidas de los ensayos de compresión, donde v1 y v2 hacer referencia a distintos ensayos realizados.

Con estos datos se pudo concluir que las variaciones de los valores de amortiguamiento no eran las esperadas. Tras múltiples repeticiones de ensayos en las mismas muestras se llegó a la conclusión de que la máquina de ensayos no era apropiada para estas muestras, pudiéndose comprobar que la holgura de las guías no permite que las placas se acoplen correctamente a unas muestras tan pequeñas, lo que provoca que las fuerzas que se aplican a las mismas no son totalmente verticales y por lo tanto no aportan unas medidas fiables. Para evitar esto el Departamento de Física encargó un sistema adaptado para muestras pequeñas consistente en unas guías y bolas que evitan el juego entre los platillos y las guías, además de unas placas endurecidas que evitan la deformación de los mismos causadas por fuerzas puntuales, pero que no llegó a tiempo para la realización de este trabajo.

Resina fotosensible

A la muestras con matriz de resina fotosensible se les realizaron los consiguientes ensayos mecánicos, en los que al igual que en el caso de los realizados con la resina epoxi, no se obtuvieron resultados concluyentes al presentar los mismos problemas con la máquina de ensayos mecánicos.

	Histéresis (J)	
D2	66,10	53,94
D3	63,30	55,80

Tabla 3.10: Áreas de los ensayos mecánicos de las muestras con matriz de resina fotosensible.

4 CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado la elaboración y caracterización de materiales compuestos de polímero y micropartículas de la aleación con memoria de forma metamagnética Ni-Co-Mn-In. Las principales conclusiones son las siguientes:

- **Elaboración de aleación con memoria de forma metamagnética**
 - 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 y validación del material compuesto para control magnético de vibraciones**

Material de refuerzo

- Se ha demostrado que el polvo resultante de la molienda mecánica de la aleación masiva elaborada experimenta también transformación martensítica, presentando por tanto potencial como elemento de refuerzo contralado magnéticamente.

Matriz polimérica

- *Poliésteres polietilenoftalato y gliptal*: Tras realizar la síntesis de varias matrices con diferentes combinaciones de estos elementos se puede concluir que no son aptos como elementos estructurales amortiguadores dada su elevada fragilidad.
- *Resina epoxi*: Tras multitud de síntesis variando los diferentes parámetros que afectan a la dispersión del polvo de refuerzo en la matriz (optimización del tiempo de deposición, tamaño de partícula, deposición progresiva, sistema giratorio,...) ha sido imposible obtener un composite libre de burbujas. Su uso es por lo tanto desaconsejable.
- *Resina fotosensible*: Presenta una dispersión óptima del polvo en la matriz así como excelentes propiedades mecánicas. Mediante magnetometría SQUID se ha comprobado que es posible inducir un cambio de fase en el material de refuerzo, y por tanto en la capacidad de amortiguamiento, mediante la aplicación de un campo magnético. Se presenta como la mejor opción para la elaboración de materiales compuestos para control magnético de vibraciones.

5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Olander, “*The crystal structure of AuCd*” Z. Kristall. 83 (1932) 145.
- [2] A. B. Greninger, V. G. Mooradian, “*Strain transformation in metastable beta copper-zinc and beta copper-tin alloys*”, Trans. AIME 128 (1938) 337.
- [3] W. J. Bhueler, F. E. Wang, “*A summary of recent research on the Nitinol alloys and their potential application in ocean engineering*”, Ocean. Eng. 1 (1967) 105.
- [4] K. Ullakko, J.H. Huang, C. Kantner, R.C. O’Handley, V.V. Kokorin, “*Giant magnetic-field-induced strain in Ni-Mn-Ga seven-layered martensitic phase*” Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 1966.
- [5] J. Pons, E. Cesari, C. Seguí, F. Masdeu, R. Santamarta, “*Ferromagnetic shape memory alloys: Alternatives to Ni-Mn-Ga*”, Mater. Sci. Eng. A 481 (2008) 57.
- [6] K. Otsuka, C.M. Wayman, “*Shape Memory Materials*”, Ed. K. Otsuka y C. M. Wayman, Cambridge University Press, 1999.
- [7] Z. Nishiyama, “*Martensitic Transformations*”, Ed. M. Fine, M. Meshi y C. Wayman, Academic Press, 1978.
- [8] A. B. Greninger, V. G. Mooradian, “*Strain transformation in metastable beta copper-zinc and beta copper-tin alloys*”, Trans. AIME 128 (1938) 337.
- [9] C. M. Wayman, “*Introduction to crystallography of martensitic transformations*”, New York: MacMillan, 1964.
- [10] A.L. Roytburd, Mater. Sci. Eng. A 127 (1990) 229.
- [11] A. L. Roytburd, “*Principal concepts of martensitic theory*”, J. Phys. IV 5 (1995) C8.
- [12] J. Ortín, A. Planes, “*Thermodynamic analysis of thermal measurements in thermoelastic martensitic transformations*”, Acta Metall. 36 (1988) 1873.
- [13] C. M. Wayman, en “*Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*”, ed. T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stöckel, C. M. Wayman, Butterworth-Heinemann Ltd., (1990).
- [14] K. Ullakko, “*Magnetically controlled shape memory alloys: A new class of actuator materials*”, J. Mater. Eng. Performance 5 (1996) 405.
- [15] F. Heusler, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 5 (1903) 219.
- [16] F. A. Hames, “*Ferromagnetic-alloy phases near the compositions Ni₂MnIn, Ni₂MnGa, Co₂MnGa, Pd₂MnSb, and PdMnSb*”, J. Appl. Phys. 5 (1960) 370.

- [17] H. Hosoda, T. Sugimoto, K. Ohkubo, S. Miura, T. Mori, S. Miyazaki, “*Characterization of phase transformations, long range order and thermal properties of Ni₂MnGa alloys*”, Int. J. Appl. Elect. Mech. Vol. 12, (2000) 9.
- [18] Z. Islam, D. Haskel, J. C. Lang, G. Srajer, Y. Lee, B. N. Harmon, A. I. Goldman, D. L. Schlage, T. A. Lograsso, “*An X-ray study of non-zero nickel moment in a ferromagnetic shape memory alloy*”, J. Magn. Mater. 303 (2006) 20.
- [19] P. J. Webster, “*Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese*”, J. Phys. Chem. Sol. 32 (1971) 1221.
- [20] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wasserman, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, “*Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-In alloys*”, Phys. Rev B 73 (2006) 174413.
- [21] V. Recarte, J.I. Pérez-Landazábal, V. Sánchez-Alarcos, J.A. Rodríguez-Velamazán, “*Dependence of the martensitic transformation and magnetic transition on the atomic order in Ni-Mn-In metamagnetic shape memory alloy*”, Acta Mater 60 (2012) 1937.
- [22] V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J.I. Pérez-Landazábal, G.J. Cuello, “*Correlation between atomic order and the characteristics of the structural and magnetic transformations in Ni-Mn-Ga shape memory alloy*”, Acta Materialia 55 (2007) 3883.
- [23] V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J.I. Pérez-Landazábal, Eduard Cesari and J.A. Rodríguez-Velamazán, “*Long-Range atomic order and entropy change at the martensitic transformation in a Ni-Mn-In-Co metamagnetic shape memory alloy*”, Entropy (2014) 16, 2756-2767.
- [24] V. Recarte, J.I. Pérez-Landazábal, V. Sánchez-Alarcos, “*Dependence of the relative stability between austenite and martensite phases on the atomic order in a Ni-Mn-In metamagnetic shape memory alloy*”, Journal of Alloys and Compounds 536S (2012) 308-311.
- [25] V. A. Chernenko, “*Compositional instability of beta-phase in Ni-Mn-Ga alloys*”, Scripta Mater. 40 (1999) 523.
- [26] V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, V. Sánchez-Alarcos, “*Dependence of the relative stability between austenite and martensite phases on the atomic order in a Ni-Mn-In Metamagnetic Shape Memory Alloy*”, J. All. And Comp. 536S (2012) 5308.
- [27] J. Enkovara, O. Heczko, A. Ayuela and R.M. Nieminen, “*Coexistence of ferromagnetic and antiferromagnetic order in Mn-doped Ni₂MnGa*” Phys. Rev. B Vol. 67 (2003) 212405.

- [28] Brian Lester, Theocaris Baxevanis, Yves Chemisky, Dimitris Lagoudas, “*Review and Perspectives: Shape Memory Alloy Composite Systems*”, Acta Mechanica (2015) 60.
- [29] Rogers, C.A., Robertshaw, H.H.: “*Development of a novel smart material*”, In: Proceedings of the 1988 Winter Annual Meeting of the American Society of Mechanical Engineers, (1988) 1-5.
- [30] Rogers, C.A., Fuller, C.R., Liang, C.: “*Active control of sound radiation from panels using embedded shape memory alloy fibers*”. Journal of Sound and Vibration 136(1), (1990) 164-170.
- [31] Liang, C., Rogers, C.A., Fuller, C.R.: “*Acoustic transmission and radiation analysis of adaptive shapememory alloy reinforced laminated plates*”. Journal of Sound and Vibration 145(1), (1991) 23-41.
- [32] Baz, A., Poh, S., Ro, J., Gilheany, J.: “*Control of the natural frequencies of NiTiNOL-reinforced composite beams*”. Journal of Sound and Vibration 185(1), (1995) 171-185.
- [33] Yamada, Y., Taya, M., Watanabe, R.: “*Strengthening of metal matrix composite by shape memory effect*”. Materials Transactions, JIM 34(3), (1993) 5083-5091.
- [34] Paine, J.S.N., Rogers, C.A., Smith, R.A.: “*Adaptive composite materials with shape memory alloy actuators for cylinders and pressure vessels*”. Journal of Intelligent Material Systems and Structures 6(4), (1995) 210-219.
- [35] Pinto, F., Ciampa, F., Meo, M., Polimeno, U.: “*Multifunctional SMARt composite material for in situ NDT/SHM and de-icing*”. Smart Materials and Structures (2012) 21, 105,010.
- [36] Li, X., Li, M., Song, G.: “*Energy-dissipating and self-repairing SMA-ECC composite material system*”. Smart Materials and Structures (2015) 24, 025,024.
- [37] Ni, Q.Q., Zhang, R.X., Natsuki, T., Iwamoto, M.: “*Stiffness and vibration characteristics of SMA/ER3 composites with shape memory alloy short fibers*”. Composite Structures (2007) 79, 501-507.
- [38] Hu, L., Kothalkar, A., Proust, G., Karaman, I., Radovic, M.: “*Fabrication and characterization of NiTi/Ti₃SiC₂ and NiTi/Ti₂AlC composites*”. Journal of Alloys and Compounds (2014) 610, 635-644.
- [39] Hu, J., Wu, G., Zhang, Q., Gou, H.: “*Mechanical properties and damping capacity of SiC_p/TiNi_f/Al composite with different volume fraction of SiC particle*”. Composites: Part B (2014) 66, 400-406.