

Trabajo Fin de Grado
Grado en Física

Propiedades magnéticas y estructurales en aleaciones metamagnéticas con memoria de forma de composición $Mn_{49}Ni_{39}Sn_8Fe_4$ fabricadas mediante solidificación rápida.

Egilea/Autor/a:
Paola Álvarez
Zuzendaria/Director/a:
Patricia Lazpita
Daniel Salazar



Resumen

Los materiales con memoria de forma son materiales inteligentes, es decir, son materiales capaces de alterar su forma de manera controlada frente a un estímulo. Estas aleaciones se caracterizan por la transformación martensítica (transformación de fase sólido-sólido) que dota a los materiales con memoria de forma de las siguientes propiedades: la superelasticidad y la memoria de forma. Además, el compuesto estudiado posee efectos de deformación por campo magnético, por lo que presenta otras propiedades añadidas a las anteriores como el efecto magnetocalórico, una gran magnetorresistencia y deformación inducida por campo magnético.

En este trabajo se ha estudiado una aleación de $Mn_{49}Ni_{39}Sn_8Fe_4$ con estas características en colaboración con BCmaterials [1]. Se han fabricado diferentes cintas mediante la técnica de "melt-spinning" para las velocidades de 10, 15, 20, 25 y 30 m/s. Y se han analizado sus propiedades en función de la tasa de enfriamiento o velocidad de la rueda del "melt-spinner" mediante varias técnicas experimentales: estudio de la microestructura y composición de las cintas mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM), análisis termodinámico mediante el calorímetro diferencial de barrido (DSC) y caracterización magnética mediante el magnetómetro de muestra vibrante (VSM).

El objetivo final de este estudio consiste en evaluar la dependencia de las propiedades físicas y mecánicas en función de la tasa de enfriamiento. En definitiva, determinar qué cintas son más resistentes y presentan mejores propiedades de memoria de forma, y en concreto, el cambio de las propiedades de deformación y transformación con el campo magnético aplicado.

Summary

Shape memory materials are smart materials, i.e. they are materials capable of altering their shape in a controlled manner in response to a stimulus. These alloys are characterized by the martensitic transformation (solid-solid phase transformation) which endows shape memory materials with the following properties: superelasticity and shape memory. In addition, the studied composite possesses magnetic field deformation effects, so it presents other properties added to the previous ones such as magnetocaloric effect, high magnetoresistance and magnetic field induced deformation.

In this work, a $Mn_{49}Ni_{39}Sn_8Fe_4$ alloy with these characteristics has been studied in collaboration with BCmaterials [1]. Different ribbons have been fabricated by melt-spinning technique for the velocities of 10, 15, 20, 25 and 30 m/s. And their properties have been analyzed as a function of the cooling rate or speed of the melt-spinner wheel by means of several experimental techniques: study of the microstructure and composition of the tapes by scanning electron microscope (SEM), thermodynamic analysis by differential scanning calorimeter (DSC) and magnetic characterization by means of the vibrating sample magnetometer (VSM).

The final objective of this study is to evaluate the dependence of physical and mechanical properties as a function of cooling rate. In short, to determine which tapes are more resistant and show better shape memory properties, and in particular, the change of the deformation and transformation properties with the applied magnetic field.

ÍNDICE.

1	Introducción.	4
1.1	Materiales con memoria de forma.	4
1.2	Transformación martensítica.	4
1.3	Propiedades de los materiales con memoria de forma.	7
1.3.1	Efecto superelástico.	7
1.3.2	Efecto de memoria de forma.	8
1.3.3	Efecto de deformación inducido por campo magnético.	8
1.4	Aleaciones metamagnéticas con memoria de forma.	9
1.5	Objetivos.	10
2	Técnicas experimentales.	11
2.1	Fabricación y composición de las cintas.	11
2.2	Caracterización microestructural.	12
2.2.1	Tamaño de grano y espesor de las cintas.	13
2.2.2	Composición de las cintas.	14
2.3	Calorimetría.	14
2.4	Caracterización magnética.	15
2.5	Medida de deformación de las cintas.	16
3	Resultados.	18
3.1	Caracterización microestructural.	18
3.1.1	Microestructura.	18
3.1.2	Composición.	20
3.2	Calorimetría.	21
3.3	Caracterización magnética.	23
3.3.1	Imanación en función de la temperatura.	23
3.3.2	Diagramas de cambio de fase en función del campo y de la velocidad.	25
3.4	Entropía mediante caracterización magnética.	27
3.5	Caracterización de la muestra de 15 m/s.	28
3.5.1	Medida de deformación para las cintas de 15 m/s.	29
4	Conclusiones.	32

1 Introducción.

Los materiales inteligentes [2], también llamados multifuncionales, son aquellos que tienen la capacidad de cambiar sus propiedades físicas en presencia de un estímulo concreto. Estos materiales funcionan como sensores, actuadores y mecanismos de control, son capaces de sentir un estímulo, de responder ante él de una forma determinada en un tiempo apropiado y de volver a su estado original tan pronto como el estímulo cesa. Dentro de los materiales inteligentes se encuentran los materiales con memoria de forma, cuyas propiedades son muy interesantes en el ámbito de la ciencia y la ingeniería.

1.1 Materiales con memoria de forma.

Las aleaciones con memoria de forma (SMA-”Shape Memory Alloys”) son materiales capaces de recuperar su forma inicial, después de una deformación permanente a baja temperatura, gracias a un simple calentamiento. Estas aleaciones se diferencian del resto de materiales metálicos en que pueden ser deformadas hasta un 10% de elongación sin llegar a deformarse plásticamente, mientras que en la gran mayoría de metales la deformación es del 0.2%.

Existen diferentes aleaciones con memoria de forma [3], como por ejemplo Cu-Al-Ni, Fe-Mn-Si o Au-Cd. Esta última aleación fue descubierta en 1932 gracias al físico sueco A. Olander, quien observó el efecto superelástico. Posteriormente, en 1938 Greninger observó la aparición y desaparición de la fase martensítica al calentar y enfriar una aleación de Cu-Zn. Sin embargo, entre todas las aleaciones, la más estudiada es la de Níquel-Titanio, ya que desde que se descubrió en 1962 por Buehler ha destacado por su mayor versatilidad y capacidad de recuperación. Este nuevo material fue denominado Nitinol (Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory) [4].

El estudio de las SMAs es, por tanto, muy extenso ya que permiten un número considerable de aplicaciones que distan notablemente de las de la mayoría de materiales metálicos. Siendo utilizados tanto para la fabricación de estructuras adaptativas como para la fabricación de sensores y de actuadores.

1.2 Transformación martensítica.

Los materiales con memoria de forma se caracterizan por transformaciones de fase sólido-sólido. Estas transformaciones se pueden producir por dos mecanismos diferentes, por difusión y por desplazamiento. En una transformación por difusión los átomos se mueven de forma aleatoria a distancias relativamente grandes (comparables a los parámetros de la red) para formar una nueva fase. Este proceso depende del tiempo y de la temperatura a la que se produce la transformación [3].

Sin embargo, en una transformación por desplazamiento, el rango de movimiento de los átomos del material comprende distancias menores a los parámetros de red del cristal. Los átomos se desplazan de manera coordinada para generar una nueva estructura cristalina más estable. Este movimiento de la interfase es tan rápido que la transformación se puede

considerar independiente en el tiempo. Es decir, únicamente depende de la temperatura y en menor medida del tiempo.

A este último grupo pertenece la transformación martensítica. La fase sólida obtenida durante el enfriamiento se denomina martensita, mientras que la fase madre se denomina austenita. La temperatura a la que se da la transformación depende de la composición y de la constitución microestructural de la aleación.

Se caracteriza por cuatro temperaturas (Figura 1) [5]: M_s ("Martensitic start temperature") y M_f ("Martensitic finish temperature") durante el enfriamiento y A_s ("Austenite start temperature") y A_f ("Austenite finish temperature") durante el calentamiento. Las dos primeras indican las temperaturas a las que comienza y termina la transformación directa. Y las dos últimas son las temperaturas en las que comienza y termina la transformación inversa. La transformación global describe una histéresis de 10-50 K de temperatura.

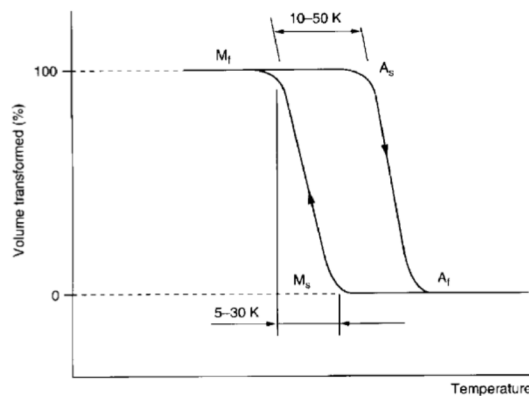


Figura 1: Ciclo de la transformación martensítica y las temperaturas que lo caracterizan. [5]

En esta transformación se observan dos procesos diferentes [6], la deformación de la red cristalina y el proceso posterior de acomodamiento. La deformación de la red, como se ha explicado previamente, se obtiene del desplazamiento de los planos atómicos en distancias menores a los parámetros de la red (transformación por desplazamiento). En particular, esta deformación se denomina cizallamiento homogéneo de la red (Figura 2).

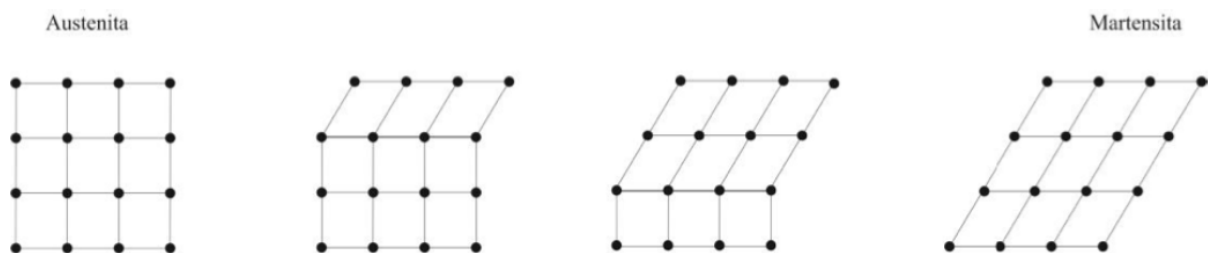


Figura 2: Cizallamiento homogéneo de la red. [6]

El acomodamiento se genera debido a la coexistencia de ambas fases y produce tensiones internas en la estructura, que se pueden disminuir mediante dos mecanismos de relajación de la interfase: deslizamiento (“slipping”) o maclado (“twining”) (Figura 3).

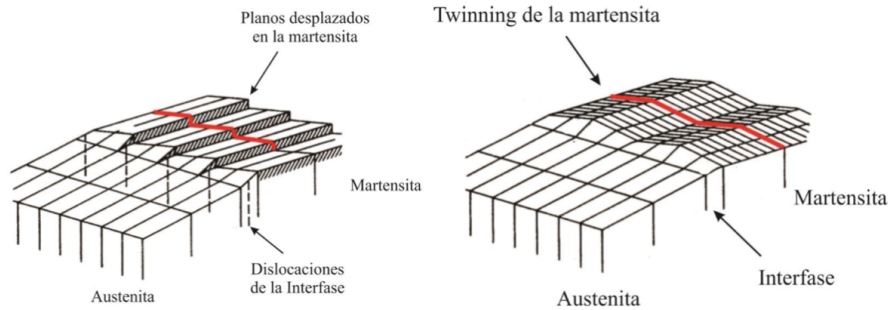


Figura 3: Mecanismos de relajación de la interfase: deslizamiento y maclado. [6]

El acomodamiento por deslizamiento produce cambios permanentes (deformación plástica), de forma que en los materiales con memoria de forma predomina el acomodamiento por maclado, el cual no introduce variaciones en el volumen pero sí acomoda los cambios de forma reversible (elástica).

Por lo tanto, durante la transformación se forma una microestructura específica denominada microestructura martensítica que está formada por maclas o variantes con diferentes orientaciones bien definidas. Estas variantes consisten en celdas unidades colocadas de forma que parecen “reflejadas”. El plano especular que separa ambas estructuras se denomina plano de macla (Figura 4).

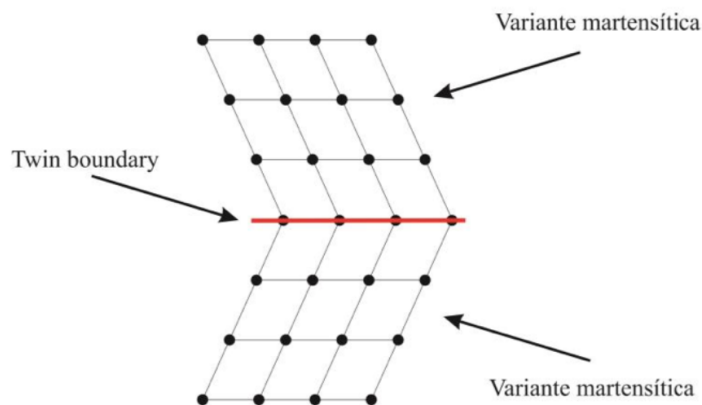


Figura 4: Plano de macla que separa las celdas unidades formadas por maclas de diferentes orientaciones bien definidas. [6]

1.3 Propiedades de los materiales con memoria de forma.

Debido a la transformación martensítica, propia de los materiales con memoria de forma, estos materiales presentan los siguientes efectos significativos (Figura 5): el efecto superelástico, el efecto de memoria de forma simple y el efecto de memoria de forma doble.

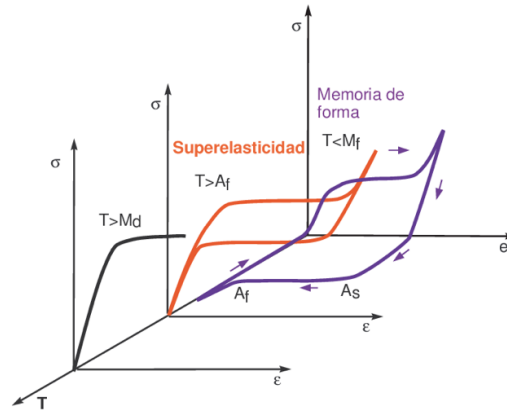


Figura 5: Propiedades de los materiales con memoria de forma (inicio del calentamiento, superelasticidad y memoria de forma). [7]

1.3.1 Efecto superelástico.

Por encima de la temperatura A_f , la fase martensítica se induce mediante la aplicación de tensión externa, lo cual produce la deformación del material. En función del rango de temperaturas en los que se deforma, la deformación puede ser totalmente reversible (por encima de A_f) o parcial (por encima de M_s y por debajo de A_f). En este último caso, la martensita inducida por la deformación permanecerá estable y dará lugar a una restauración incompleta de la forma.

Debido a una tensión externa aplicada se puede medir la deformación en el material. A partir de una tensión crítica, denominada σ^{p-m} [5], comienza la transformación martensítica. El valor de σ^{p-m} aumenta linealmente con la temperatura, siendo cero a la temperatura M_s . Durante la deformación posterior, la tensión es casi constante hasta que el material se transforma completamente (Figura 5). Si se sigue deformando, se producirá la deformación elástica de la fase martensita, seguida de una deformación plástica.

La transformación inversa ocurre cuando la deformación se limita al inicio de la deformación elástica, es decir, cuando todavía es reversible, y comienza al retirar la tensión aplicada. Se dice que el material es superelástico. Este ciclo tiene forma de histéresis, análoga a la transformación inducida por la temperatura.

1.3.2 Efecto de memoria de forma.

La transformación inducida por la tensión es la base del efecto superelástico, mientras que la transformación inducida por la temperatura es la base del efecto de memoria de forma. Existen dos tipos de efectos de memoria de forma, como se ha mencionado previamente, el efecto de memoria de forma simple y el efecto de memoria de forma doble.

El efecto de memoria de forma simple [8] se da deformando el material en la fase martensita. Consiste en la recuperación de la deformación del material calentando por encima de A_s y recuperando la fase austenita.

Por otra parte, el efecto de memoria de forma doble [9] está basado en la facilidad de adquirir dos formas preconcebidas en función de la temperatura. De forma que el material adquiere la “forma caliente” por encima de A_f y la “forma fría” por debajo de M_f .

1.3.3 Efecto de deformación inducido por campo magnético.

Existen algunos materiales con memoria de forma que presentan memoria de forma ferromagnética (“Ferromagnetic Shape Memory Alloys”-FSMAs) [10] basados en aleaciones Ni-Mn-Ga. Este nuevo efecto ocurre únicamente en los materiales ferromagnéticos y a diferencia de los materiales con memoria de forma ordinarios, sólo se manifiesta en la fase martensítica.

El efecto de deformación inducido por campo magnético resulta muy útil para la construcción de actuadores y de sensores, ya que se supera la limitación de velocidad de los procesos de calentamiento y de enfriamiento necesarios en los materiales con memoria de forma ordinarios. Además, se pueden controlar sin necesidad de contacto con el material mediante el campo magnético aplicado.

Se puede ilustrar el comportamiento de los FSMAs en un material con dos variantes martensíticas, en las que cada celda unidad tiene asociado un momento magnético efectivo $\vec{\mu}$. Si se somete el material a un campo magnético externo \vec{H} , surge una interacción entre los momentos magnéticos efectivos y el campo magnético que está caracterizada por la energía de Zeeman y se puede definir cómo:

$$E_{Zeeman} = -\mu_0 \int \vec{M} \cdot \vec{H}_{externo} dV \quad (1)$$

Donde μ_0 es la permeabilidad del vacío, \vec{M} es la imanación, V el volumen y $\vec{H}_{externo}$ es el campo magnético externo aplicado. Al aplicar campo magnético, para minimizar la energía de Zeeman, se produce la rotación de los momentos magnéticos, y con ella la reorientación de las variantes (Figura 6). Aquellas variantes cuyo momento sea paralelo al campo aplicado se ven favorecidas a la reorientación y se produce la deformación del material gracias a que el momento total va aumentando a medida que se reorientan las variantes, siempre y cuando la energía de anisotropía magnetocristalina sea suficiente-

mente elevada. En caso contrario, se producirá la rotación de la imanación, pero sin que suponga una rotación de las variantes.

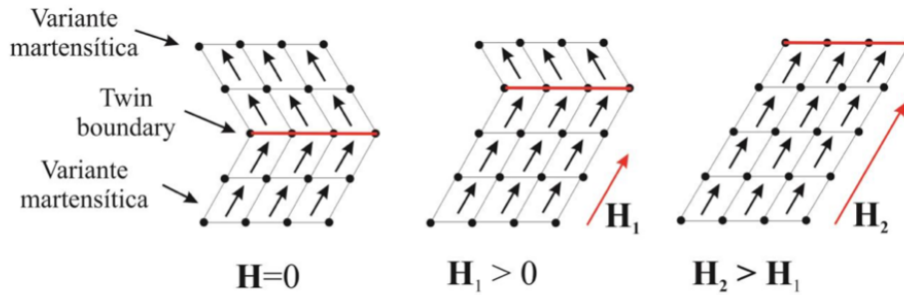


Figura 6: Proceso de maclado aplicando un campo magnético externo. [6]

La anisotropía determina la facilidad de imanación o desimanación que presenta un material ferromagnético en una dirección determinada y resulta de diferentes contribuciones, entre ellas la anisotropía magnetocristalina. Esta energía depende de la dirección de imanación y es la energía necesaria para rotar un sistema de espines de la dirección de fácil imanación a la de difícil imanación, es decir, la energía suficiente para superar el acoplamiento espín-órbita [11].

Por tanto, si la interacción generada entre los momentos magnéticos efectivos supera la energía necesaria para rotar la dirección de fácil imanación, en un material con efecto de deformación por campo inducido, el sistema de dos variantes de “twin” se transforma en una única variante en todo el volumen. Es decir, la aplicación de un campo magnético externo permite controlar la reorientación de las variantes consiguiendo una deformación irreversible.

1.4 Aleaciones metamagnéticas con memoria de forma.

Por último, existen algunos materiales con memoria de forma ferromagnéticos basados en Ni-Mn que son diferentes de las FMSAs convencionales llamados “Metamagnetic Shape Memory Alloys” (MMSMAs). En las FMSAs no cambia el carácter magnético en la transformación martensítica, sin embargo, en los MMSMAs se pasa de una fase austenita ferromagnética a una fase martensita con carácter magnético más débil.

En los MMSMAs, además de los efectos ya explicados, se produce el efecto magnetocalórico [12] (el enfriamiento o el calentamiento de un material magnético debido a la aplicación de un campo magnético) y el efecto superelástico magnético (la capacidad de inducir la transformación martensítica con campo aplicado en vez de con tensión o temperatura).

En las FMSAs no es posible inducir la transformación martensítica aplicando campo, puesto que la temperatura no varía lo suficiente con él (Figura 7). Sin embargo, en los

MMSMAs el carácter magnético de la fase austenita y martensita no es el mismo y al aplicar campo se estabiliza la fase de mayor imanación, la fase austenita. Por tanto, al aplicar campo la transformación se da a una temperatura más baja y aumentando el campo se induce la transformación.

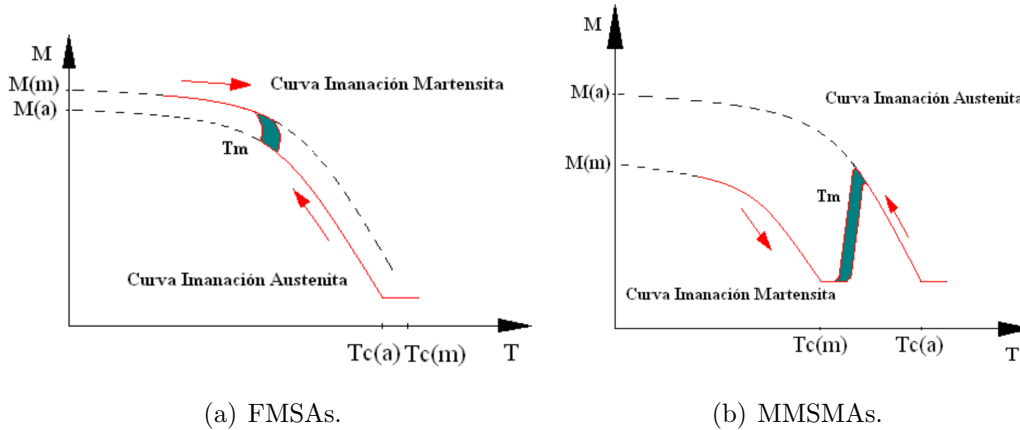


Figura 7: Curvas de imanación para los materiales FMSAs y MMSMAs.

1.5 Objetivos.

En este trabajo se van a estudiar las cintas de un material con memoria de forma metamagnético, en este caso cintas de $Mn_{49}Ni_{39}Sn_8Fe_4$ fabricadas mediante solidificación rápida en colaboración con BCmaterials [1]. El objetivo será analizar el impacto de la tasa de enfriamiento en las propiedades estructurales y magnéticas de las mismas. Particularmente, se han fabricado cintas para distintas velocidades ($v=10, 15, 20, 25$ y 30 m/s) con la finalidad de evaluar cuál de todas presenta las mejores prestaciones para una posible aplicación comercial e industrial.

Para ello se han analizado diferentes propiedades de cada una de las cintas:

1. Caracterización microestructural: análisis de la microestructura y la composición de las cintas, así como la medida del espesor y del tamaño de grano.
2. Caracterización de la transformación martensítica: medidas de calorimetría y medidas magnéticas para determinar las temperaturas características y la entropía de la transformación. Además, cálculo de la dependencia de la transformación con el campo magnético aplicado determinando los diagramas de fase $\mu_0 H-T$.
3. Caracterización magnética: obtención de la dependencia de la imanación para la determinación de los diagramas de fase y para la caracterización de las propiedades magnéticas.
4. Propiedades funcionales: medida de la deformación frente a la aplicación de campo magnético externo y cálculo de los coeficientes de expansión térmica.

2 Técnicas experimentales.

2.1 Fabricación y composición de las cintas.

La fabricación de las cintas comienza con el material en forma de "bulk" que ha sido generado en un horno de inducción [13] (Figura 8). Este horno está compuesto por una bobina conductora y un crisol que contiene el material. Para fundir la aleación, se hace pasar una corriente alterna por la bobina induciéndose corrientes de Foucault en el material. El proceso de fundición depende de la intensidad del campo electromagnético generado, es decir, de la potencia, la frecuencia, el número de espiras y la geometría de la bobina.

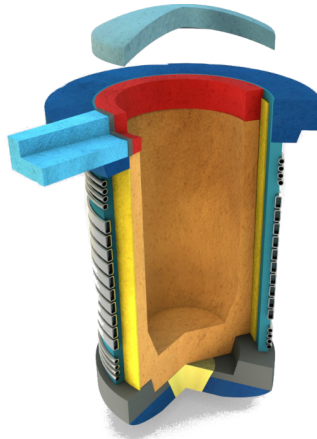


Figura 8: Horno de inducción para la fundición de la aleación.

Las cintas se han fabricado mediante la técnica de "melt-spinning" [14] [15] (Figura 9) o solidificación rápida en colaboración con BCmaterials [1]. El material se introduce en un crisol y se funde mediante el horno de fusión. Gracias a una diferencia de presión entre la cámara y el crisol, se inyecta el material en estado líquido en la superficie de una rueda de cobre. Es importante purgar el sistema mediante tres ciclos, haciendo vacío en la cámara del sistema con una bomba termodifusora y rellenando posteriormente con gas de argón, para evitar la oxidación del material durante el proceso de fundición y solidificación rápida.

Una vez el material líquido choca con la rueda se forman cintas que son disparadas al tubo de la máquina de donde son recogidas. Estas cintas se forman mediante el sobreenfriamiento del material fundido, por lo que la solidificación se produce rápidamente. El cobre de la rueda permite que se forme la microestructura de la lámina como centro de nucleación [10], así la cara de la lámina en contacto con ésta es más lisa y su tamaño de grano es menor, en comparación con la cara que no tiene contacto con la rueda (cara rugosa).

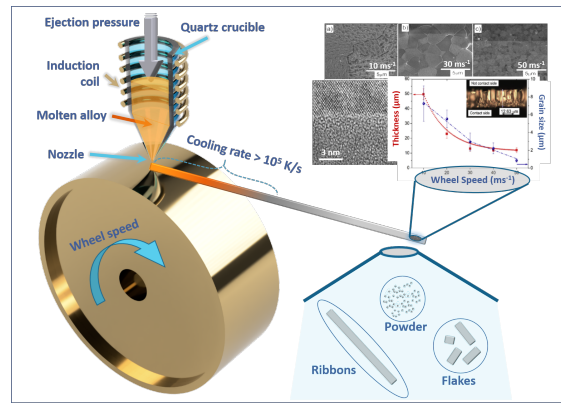


Figura 9: Técnica de fabricación de cintas "melt-spinning". [16]

El equipo de solidificación rápida permite variar la atmósfera y la presión de la cámara, la presión de inyección, la altura del crisol respecto a la rueda, la temperatura de inyección y la velocidad de la rueda.

La temperatura de inyección debe ser mayor al punto de fusión del material, sin embargo, un sobrecalentamiento puede provocar que el material fluya antes de ser inyectado por la diferencia de presión y descienda demasiado rápido sobre la rueda sin chocar de forma efectiva contra ella.

En este estudio, la única variable que se ha modificado en la fabricación ha sido la velocidad de la rueda, puesto que el orificio del crisol se mantuvo constante en 0.8 mm de diámetro y la diferencia de presión entre la cámara y la parte superior del crisol para la expulsión del material también, a 200 mbar. Se han fabricado cintas a 10, 15, 20, 25 y 30 m/s. Las cintas de las últimas dos velocidades presentaban una fragilidad límite para ser estudiadas, por lo que no se han fabricado cintas con velocidades mayores.

2.2 Caracterización microestructural.

El análisis de la microestructura y composición de las cintas se ha realizado con el microscopio electrónico de barrido (SEM) de la marca Hitachi TM3000 [17] del departamento de Electricidad y Electrónica de la facultad de Ciencia y Tecnología de la UPV/EHU. Gracias a la microscopía electrónica [18] se pueden estudiar las características que dependen de la composición de los materiales en función de las condiciones de síntesis y los tratamientos térmicos, mecánicos o químicos.

En el SEM [19], se hace incidir un haz de electrones finamente enfocado sobre la muestra. Este haz emite una señal que puede registrarse en una pantalla mediante un tubo de rayos catódicos (Figura 10). Los electrones presentan una ventaja sobre otras partículas, son fácilmente acelerados mediante una diferencia de potencial y al estar cargados es posible modificar su trayectoria en presencia de campos eléctricos o magnéticos.

El microscopio electrónico de barrido está compuesto, por tanto, por una fuente de electrones y lentes electromagnéticas para enfocar el haz sobre la muestra. Esta interacción

haz-muestra, arranca electrones secundarios de ésta que son captados por detectores situados en la columna del microscopio. Estos electrones secundarios son de baja energía, menos de 50 eV, por lo que pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria emergente inicial y permiten obtener información de zonas que no están a la vista del detector. Gracias a la información proporcionada por los detectores, el sistema de control elabora una imagen en escala de grises de la superficie de la muestra [20].

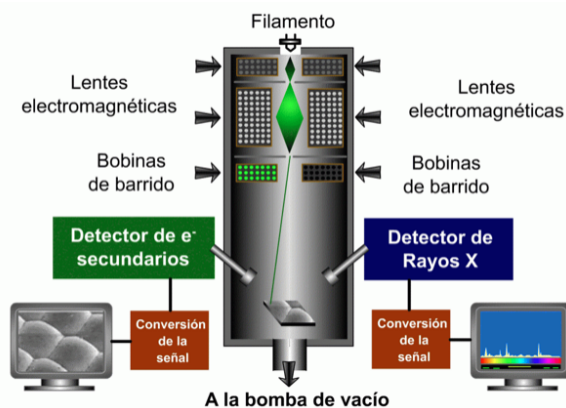
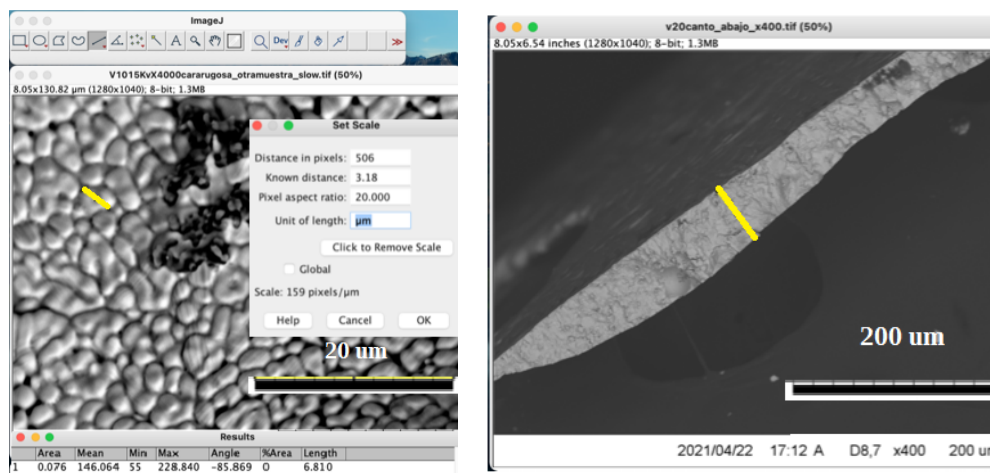


Figura 10: Microscopio electrónico de barrido (SEM). [19]

2.2.1 Tamaño de grano y espesor de las cintas.

Con la finalidad de medir el tamaño de grano y el espesor de las cintas se ha utilizado el programa ImageJ. Esta aplicación permite realizar múltiples medidas de distancia, área, posición... A fin de obtener una buena medida es importante calibrar la herramienta de medición con la escala de la imagen. Para ello se dibuja una línea con la misma longitud e inclinación que la escala y se calibra esta longitud con los píxeles de la imagen, como se puede ver en la figura 11(a).



(a) Selección de la escala para medir el tamaño de grano.

(b) Medida del espesor de las cintas.

Figura 11: Uso de ImageJ.

Asimismo, se ha medido el espesor de las cintas (Figura 11(b)) de dos formas diferentes: mediante un micrómetro manual y mediante el SEM. Con el fin de medir el espesor con el SEM, se ha obtenido la imagen del canto de las cintas, para después medir su longitud con ImageJ, al igual que se ha hecho con el tamaño de grano.

2.2.2 Composición de las cintas.

El análisis de la composición de las cintas se ha realizado mediante el método de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDX-Software Quantax 70) (Figura 12). Cuando la muestra se bombardea con el haz electrónico se dan varios tipos de emisiones en un amplio rango del espectro electromagnético. Una de estas emisiones son Rayos-X, cuya energía está determinada por la composición elemental del espécimen analizado. Gracias al detector de EDX se pueden detectar cantidades muy pequeñas de los elementos presentes en la muestra.

La medida de la composición de las cintas se ha realizado para cada una de las velocidades en tres zonas (parte superior, central e inferior) de las mismas, de forma que se ha obtenido el promedio para conocer la composición media de toda la superficie de la cinta.

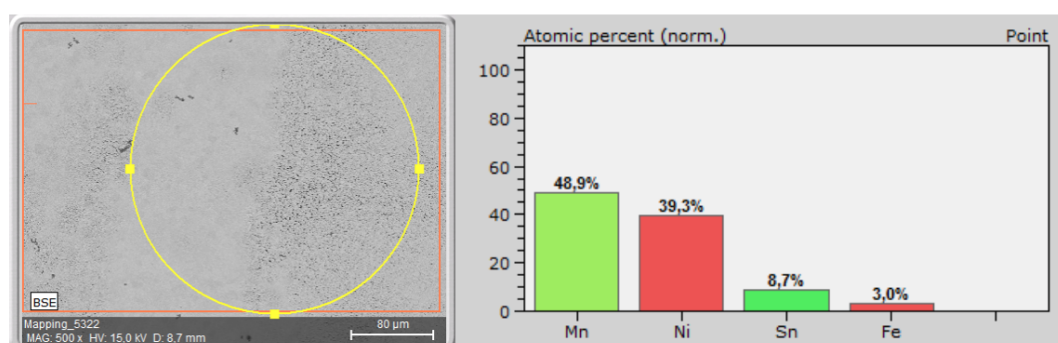


Figura 12: Funcionamiento de EDX: medida de la composición de las cintas.

2.3 Calorimetría.

El análisis termodinámico de las cintas se ha realizado mediante el calorímetro diferencial de barrido (DSC) [21], el cual es un instrumento que determina la ocurrencia de procesos endotérmicos o exotérmicos en los materiales durante una transición física. Su función consiste en determinar la temperatura y flujo de calor asociados con dichas transiciones en función del tiempo y la temperatura.

Gracias al DSC se pueden obtener las temperaturas de transformación martensítica y austenítica, así como la entropía y la entalpía. Para ello, en el DSC se dispone de dos cápsulas, en una se introduce cierta masa del material, mientras que la otra está vacía y ejerce de referencia. Se usan calefactores individuales para cada cápsula y un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Si ésta se detecta, los calefactores individuales se corregirán de tal manera que

la temperatura se mantiene igual en ambas cápsulas.

En general, todas las transformaciones o reacciones en las que se produce un cambio de energía se pueden medir por DSC.

2.4 Caracterización magnética.

El magnetómetro VSM [22] [23] ("Vibrating sample magnetometer"), propio de los Servicios Generales de Medidas Magnéticas (SGIKER), es un sistema experimental de extraordinaria sensibilidad para la caracterización magnética. En él se mide el voltaje inducido por una variación de flujo magnético generado por una muestra en un sistema de bobinas captadoras, obteniéndose información de la imanación y la susceptibilidad de pequeñas muestras sobre un amplio rango de temperatura y de campos magnéticos.

El VSM [24] se compone de las bobinas de detección a las que se les induce una corriente mientras que varía el flujo a través de ellas para detectar la imanación (inducida por un electroimán) de la muestra colocada en una varilla de vidrio. Esta variación de flujo se consigue gracias al transductor electromecánico que transmite vibración a la varilla y hace oscilar la muestra. Para que el voltaje inducido sea el mismo en ambas, se compensan colocándolas en un campo magnético oscilante, midiendo el voltaje inducido en cada una.

Mediante este equipo se pueden realizar diferentes medidas para determinar la imanación del material en función del campo magnético y de la temperatura. Se ha podido representar la imanación en función de la temperatura para distintas velocidades y para distintos campos. A partir de estas representaciones también se pueden medir las temperaturas de cambio de fase de las muestras trazando rectas tangentes a la curva y determinando los puntos de la intersección como en la figura 13.

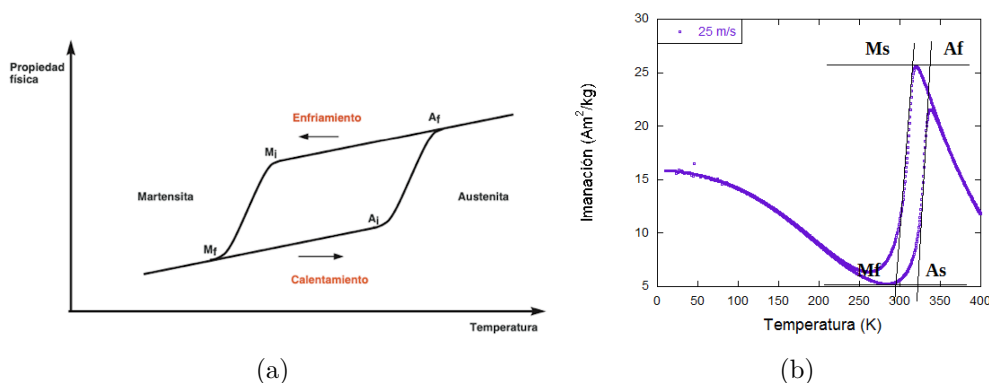


Figura 13: Cálculo de las temperaturas de cambio de fase a partir de los ciclos de las gráficas de imanación.

Por otra parte, se puede representar la imanación de las cintas en función del campo magnético aplicado obteniendo los ciclos de histéresis que nos permiten ver cuál es la respuesta del material al campo magnético y determinar su naturaleza magnética.

2.5 Medida de deformación de las cintas.

Con la finalidad de observar la deformación de las cintas bajo la aplicación de campo magnético y variación de la temperatura se ha seguido el procedimiento siguiente:

Primero se selecciona una de las cintas válida para la deformación, es decir, que sea lo suficientemente resistente como para no romperse durante la preparación de las medidas. Se coloca una galga formada por un material resistivo en la superficie de la cinta (Figura 14), de forma que sea paralela a ésta para que la deformación medida sea la misma.

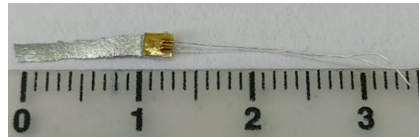


Figura 14: Colocación de la galga en la superficie de la cinta.

Después, hay que conectar la galga a un circuito formado por un termopar, un material cuyo coeficiente de expansión térmica sea muy bajo (cuarzo) y cuatro conectores que miden la diferencia de voltaje y de intensidad. La medida de la resistencia se realiza haciendo circular una intensidad y recogiendo la diferencia de potencial a través de dos de los conectores de la galga (Figura 15). Los otros dos se conectan a una galga de referencia colocada a un material de cuarzo. Así se eliminan las contribuciones de la galga resistiva debidas a variaciones de temperatura. Por tanto, gracias al cuarzo se mide únicamente la variación de resistencia debida a la deformación restando las contribuciones de cada par de conectores.

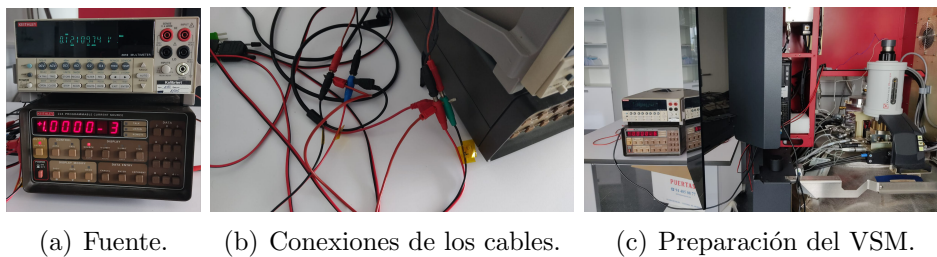
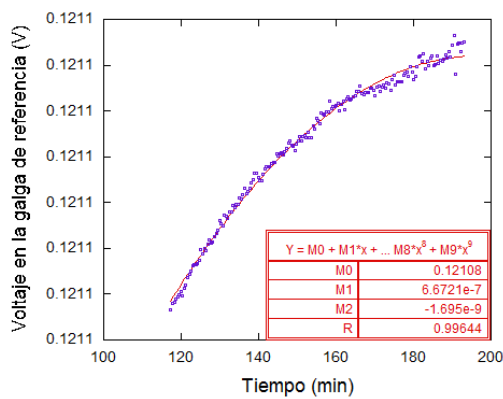


Figura 15: Sistema de medida de magnetorresistencia de las cintas de 15m/s.

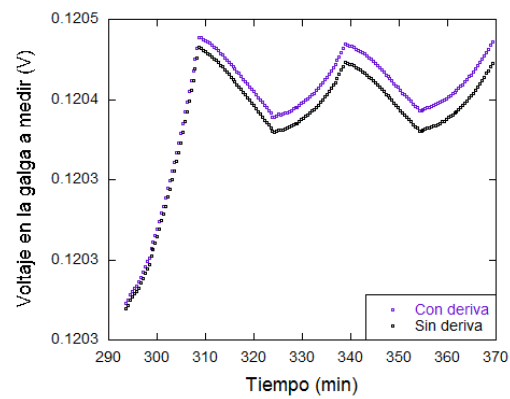
Esta variación de resistencia es relativa y está relacionada con la deformación de la cinta mediante el factor de galga que tiene un valor de 2 para la galga utilizada:

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{\Delta R}{R} \frac{1}{2} \quad (2)$$

La deformación de las cintas se puede obtener frente a variaciones de temperatura o aplicando campo magnético a una temperatura constante. En este último caso, se obtienen unas isothermas que requieren un tratamiento previo de los datos, ya que la galga de referencia presenta deriva electrónica al no ser previamente estabilizada. Aunque la salida de la galga de referencia es constante, si la medición se realiza por períodos de tiempo largos, esta salida presentará variación respecto al tiempo. Por lo tanto, hay que calcular esta deriva generando un polinomio y hallando los datos de la variación de deriva, es decir, se le resta a la deriva el valor de su punto inicial. Así, restando estos datos a la señal de la cinta, se compensa esta deriva electrónica de la "dummy" (Figura 16(a)) y se repite el mismo proceso que antes para el cálculo de la deformación relativa en función del campo. En la figura 16(b) se puede ver el voltaje en la galga a medir una vez se ha compensado la deriva de la galga de referencia:



(a) Deriva electrónica de la "dummy".



(b) Voltaje en la galga de la cinta y compensación de la deriva de la "dummy".

Figura 16: Compensación de la deriva electrónica.

3 Resultados.

En esta sección se presentan todos los resultados obtenidos al aplicar cada una de las técnicas explicadas en el apartado 2 de técnicas experimentales.

3.1 Caracterización microestructural.

3.1.1 Microestructura.

La microestructura de las cintas se ha analizado mediante el SEM. Se han obtenido las imágenes de la microestructura para varias muestras de cada una de las velocidades y para sus dos caras (cara rugosa y cara lisa, la que está en contacto con la rueda). En la figura 17 se presenta la cara rugosa de las cintas de 10, 15, 20 y 30 m/s:

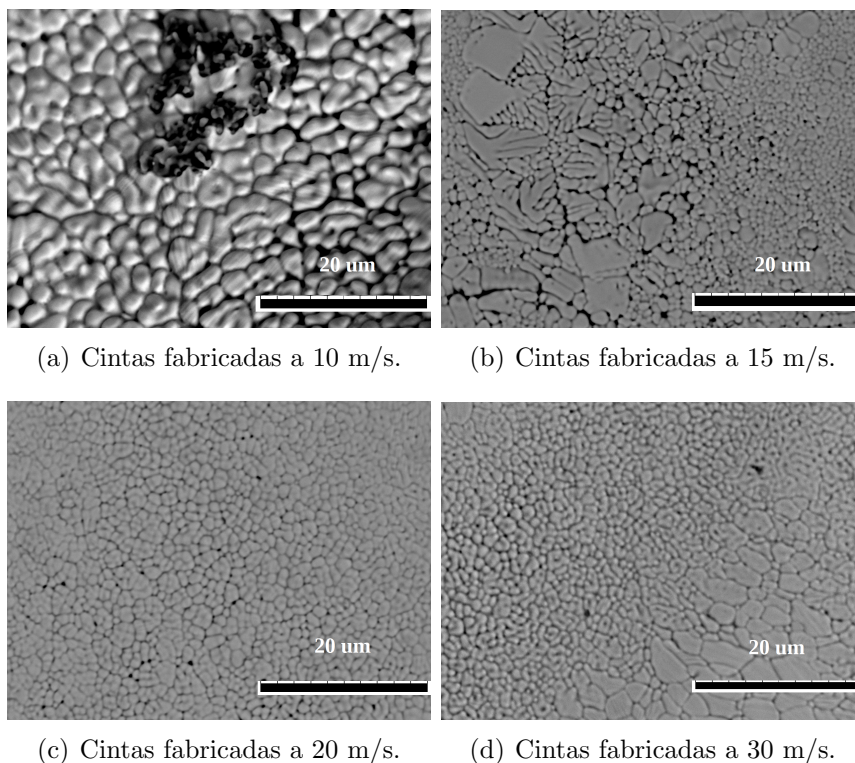


Figura 17: Comparación del tamaño de grano de la cara rugosa de las cintas de 10, 15, 20 y 30 m/s.

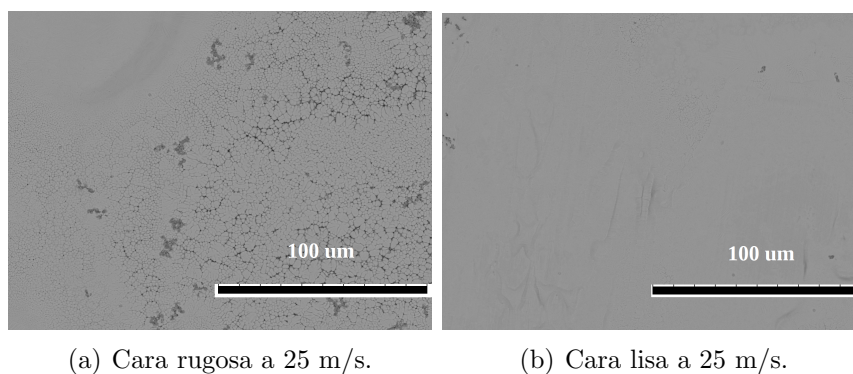


Figura 18: Comparación del tamaño de grano de la cara rugosa y la cara lisa de las cintas de 25 m/s.

En la figura 17 se puede observar cómo el tamaño de grano disminuye a medida que la velocidad de las cintas aumenta. Además, también se puede ver cómo la cara rugosa de las cintas contiene granos de mayor tamaño que sus respectivas caras lisas de la misma velocidad (Figura 18).

En la figura 19 se muestra la dependencia del tamaño de grano para cada una de las cintas, calculado a partir del promedio de 20 granos (Figura 11):

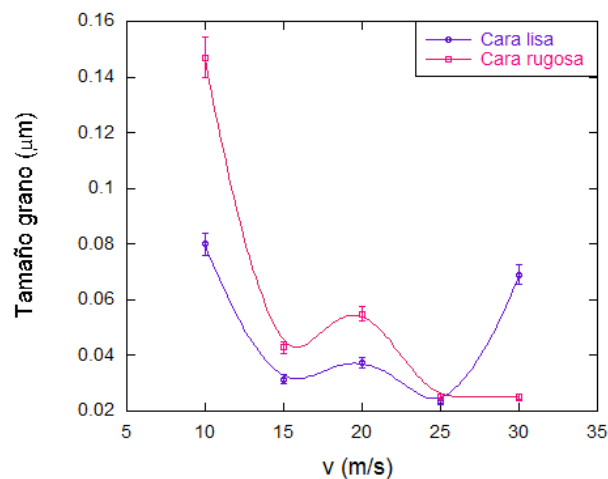


Figura 19: Tamaño de grano en función de la velocidad de la rueda para la cara rugosa (rosa) y la cara lisa (morada).

Se puede observar que hay una disminución del tamaño de grano a medida que aumenta la velocidad de la cinta. Asimismo, se puede ver claramente que el tamaño de los granos de la cara rugosa de las cintas es mayor que el de la cara lisa, excepto para la velocidad de 30 m/s. Aún así, este dato no es significativo, ya que estas cintas eran en su gran mayoría polvo y, por tanto, presentaban una gran dificultad para obtener medidas que representasen una buena estructura del material.

El espesor de las cintas se ha obtenido mediante las imágenes proporcionadas por el SEM haciendo uso de imageJ (Figura 11) y manualmente gracias a un micrómetro:

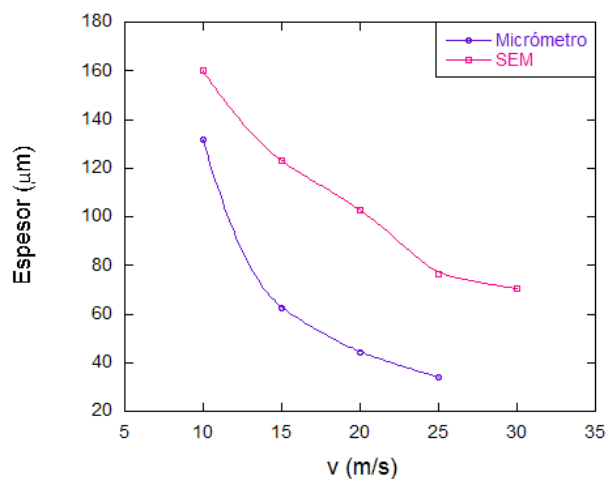


Figura 20: Espesor de las cintas en función de la velocidad de la rueda medido en el SEM (rosa) y con el micrómetro (morada).

En la figura 20 se puede ver un notable decrecimiento del espesor de las cintas a velocidades bajas, presentando una estabilización para velocidades mayores a 25 m/s. Las medidas del micrómetro no llegan a 30 m/s ya que las cintas eran prácticamente todas polvo o se rompían fácilmente de forma que era difícil medir su espesor.

Una vez estudiada la microestructura de las cintas se puede determinar que el tamaño del grano (Figura 19) y el espesor (Figura 20) disminuyen al aumentar la velocidad de la rueda. Y, por tanto, las cintas muestran mayor fragilidad a medida que aumenta la velocidad. Hecho que se puede comprobar con la simple inspección visual de las cintas.

3.1.2 Composición.

La composición de las cintas se obtiene gracias al programa EDX que permite detectar cantidades muy pequeñas de los elementos presentes en las muestras. Se ha medido la composición de las cintas tanto en la cara rugosa como en la cara lisa:

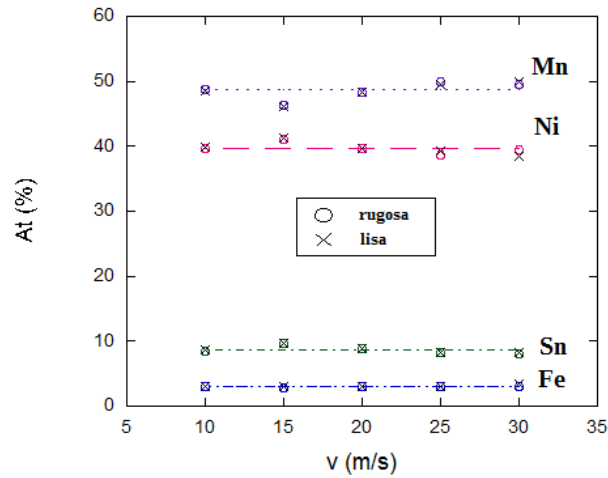


Figura 21: Composición de las cintas en función de la velocidad de la rueda medido en la cara rugosa y la cara lisa.

En la figura 21 se puede observar que las cintas son homogéneas respecto a la velocidad de la rueda. Al realizar un promedio entre los datos de ambas caras se obtiene el siguiente valor en % de peso atómico: $Mn=48.7$, $Ni=39.7$, $Sn=8.6$ y $Fe=3.0$ siendo $Mn_{49}Ni_{39}Sn_8Fe_4$ la composición inicial del "bulk". Por tanto, la composición analizada no variará en todo el estudio, es decir, se podrá determinar en exclusiva la dependencia de las propiedades de la aleación con la velocidad de fabricación de las cintas. Esta composición es la composición nominal, es decir, se trata de la composición que se ha logrado al preparar la aleación de $Mn_{49}Ni_{39}Sn_8Fe_4$ para fabricar el "bulk". Es por esto que la cantidad de hierro es diferente, pero la aleación sigue siendo la misma.

3.2 Calorimetría.

En la figura 22 se representan las medidas de calorimetría obtenidas mediante DSC. Los picos corresponden a la temperatura de transformación directa en la parte superior (calentamiento) e inversa en la parte inferior (enfriamiento). En estos picos se da la temperatura media entre las temperaturas de inicio y final de las fases austenita y martensita. Si se calcula el área bajo la curva de las gráficas de flujo, tanto para el ciclo de calentamiento como para el de enfriamiento, se obtiene la entropía de las cintas dividiendo este área por la temperatura media correspondiente.

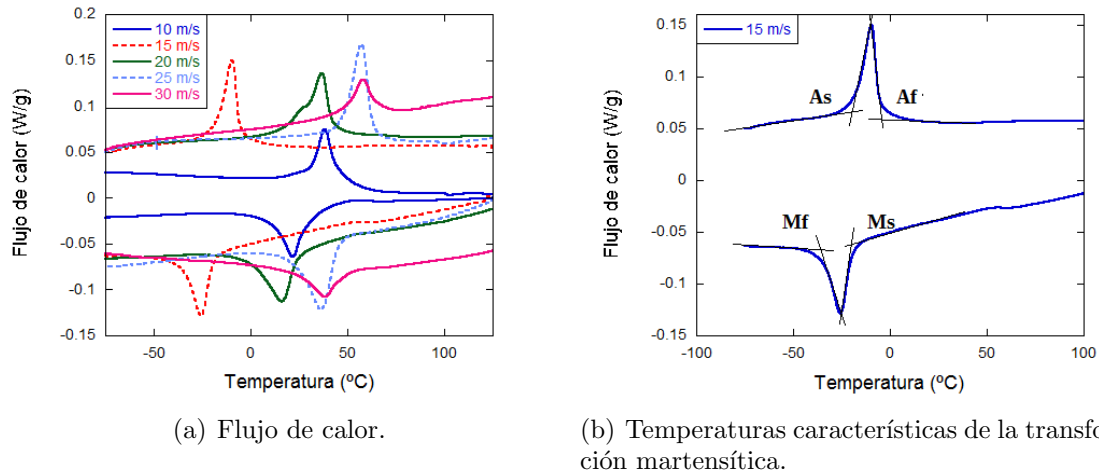


Figura 22: Flujo de calor: los picos corresponden a la transformación directa en la parte superior (calentamiento) e inversa en la inferior (enfriamiento) [25].

Para obtener la dependencia real de la entropía con la velocidad de las cintas, hay que normalizarlas en masa:

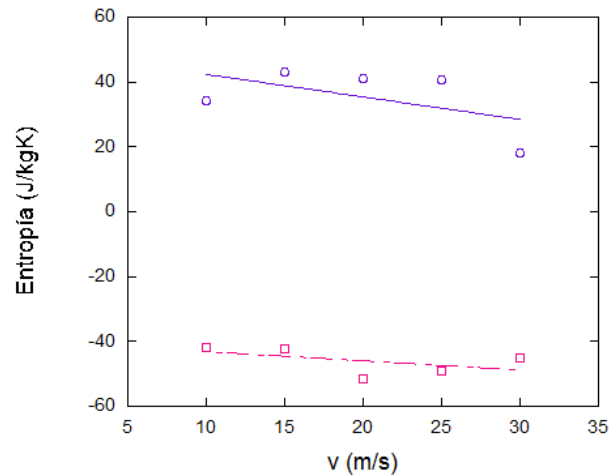


Figura 23: Medida de la entropía normalizada en peso en función de la velocidad de la rueda para el ciclo de calentamiento (morada) y de enfriamiento (rosa).

En la figura 23 se puede apreciar cómo el valor de la entropía de la aleación no se ve influida por la velocidad de la rueda, sino que su promedio se mantiene constante. Promediando el valor de la entropía de todas las velocidades se obtiene que la entropía de la aleación es de 40.7 J/kgK para el ciclo de calentamiento y -45.3 J/kgK para el ciclo de enfriamiento.

En la figura 24 se representa la temperatura media entre M_s y M_f ($T_m = \frac{M_s + M_f}{2}$) frente a la velocidad de la rueda:

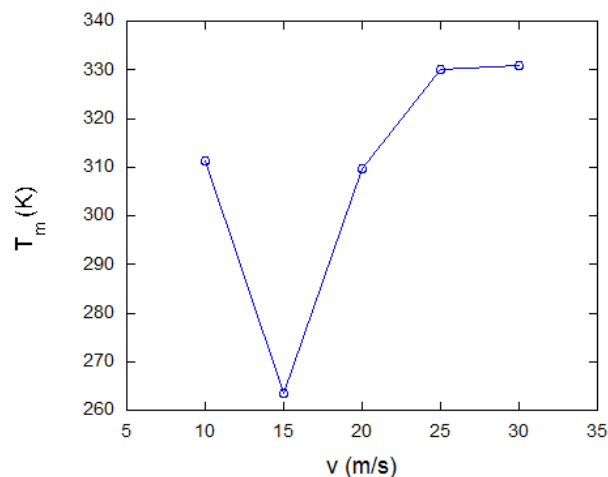


Figura 24: Representación de la temperatura media en función de la velocidad de la rueda medido en el DSC.

Se puede observar en la figura 24 que la velocidad de la rueda influye claramente en la transformación de fase de las cintas. Para $v=15$ m/s la transformación de fase austenítica a fase martensítica se da con una temperatura mucho menor que para el resto de cintas. Además, para las de 20, 25 y 30 m/s la temperatura aumenta hasta que se estabiliza para las dos últimas cintas. La T_m , por tanto, aumenta con la velocidad de la rueda, excepto para las cintas de 10 m/s, en las que el valor de T_m es mayor debido a que seguramente se haya estabilizado en otra fase cristalina.

3.3 Caracterización magnética.

3.3.1 Imanación en función de la temperatura.

En la figura 25 se representa la imanación de las cintas para bajo (5 mT) y alto campo (5 T):

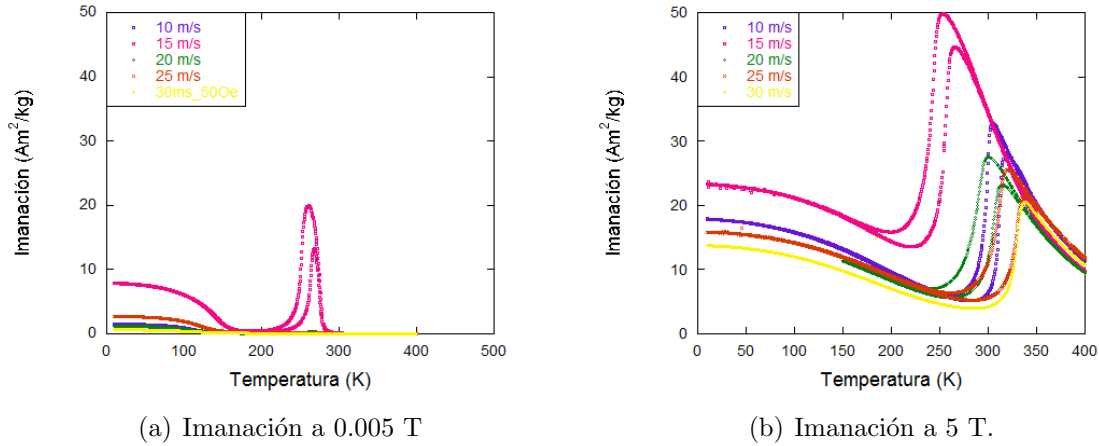


Figura 25: Comparación de la imanación en función de la temperatura a bajo y alto campo.

Se puede observar la dependencia de la imanación que presentan las cintas al producirse la transformación martensítica gracias al aumento y disminución de la temperatura. A bajo campo la única cinta que tiene un valor de imanación considerable es la de 15 m/s. Esto se debe a que la temperatura media de transformación (T_m) (Figura 24) es mucho menor que su temperatura de Curie, como se puede ver en la tabla 1, por lo que el material se imana antes. La temperatura de Curie de un material es la temperatura por encima de la cual pierde su magnetismo, comportándose como un material paramagnético y se obtiene de las gráficas de imanación calculando el punto en el que el comportamiento del material es paramagnético.

En el resto de las cintas los valores de T_c y T_m son muy cercanos, por lo que se produce la transformación antes de mostrar un orden magnético suficiente como para presentar imanación no nula. Cuando el campo magnético aplicado es alto la diferencia entre estas dos temperaturas aumenta siendo T_c mayor, ocurriendo lo mismo que para la cinta de 15 m/s a bajo campo.

Velocidad (m/s)	T_m (K)	T_c a bajo campo (K)	T_c a alto campo (K)	$\Delta T_m / \Delta H$ (K/T)
10	311.4	330.0	368.9	-0.024
15	263.5	290.0	376.8	-0.98
20	309.7	313.9	380.8	0.15
25	330.2	334.2	396.7	0.094
30	331.0	347.2	398.9	0.094

Tabla 1: Temperatura media de transformación, temperaturas de Curie a bajo y alto campo para cada una de las velocidades y variación de T_m frente al campo magnético aplicado.

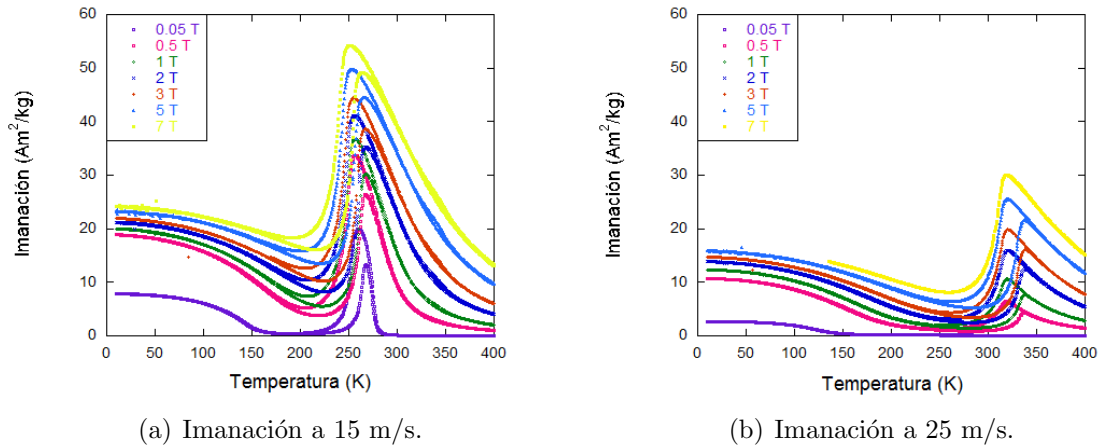


Figura 26: Comparación de la imanación en función de la temperatura para 15 y 25 m/s.

Con el objetivo de obtener una mayor representación acerca de la cinta de 15 m/s, se ha representado en la figura 26 la imanación para distintos campos para esa velocidad y para 25 m/s, en representación del resto de cintas. Se puede ver que el momento magnético de las cintas de 15 m/s es mayor que la del resto de las temperaturas, para todo el rango seleccionado. Lo cual resulta interesante, puesto que si la variación de la imanación es mayor, también lo será la entropía magnética del material y en consecuencia el efecto magnetocalórico. Como se ve en la tabla 1, la T_m de las cintas de 15 m/s es la que presenta mayor variación frente al campo y es por esto que su imanación es mayor.

Además, también se observa cómo aumenta la imanación a medida que aumenta el campo aplicado, esto se debe al aumento de la diferencia entre la temperatura media de transformación (T_m) y la temperatura de Curie (T_c) de las cintas como se ha explicado en el párrafo anterior. Como se podrá ver más adelante en la figura 27, la T_m de las cintas disminuye al aumentar el campo, por lo que aumenta la diferencia entre T_m y T_c y, en consecuencia, la imanación.

3.3.2 Diagramas de cambio de fase en función del campo y de la velocidad.

Las temperaturas de cambio de fase se han medido a partir de las gráficas de imanación determinando las temperaturas M_s , M_f , A_s y A_f como se indica en la figura 13. Si se representan en función del campo se obtiene el diagrama de cambio de fase:

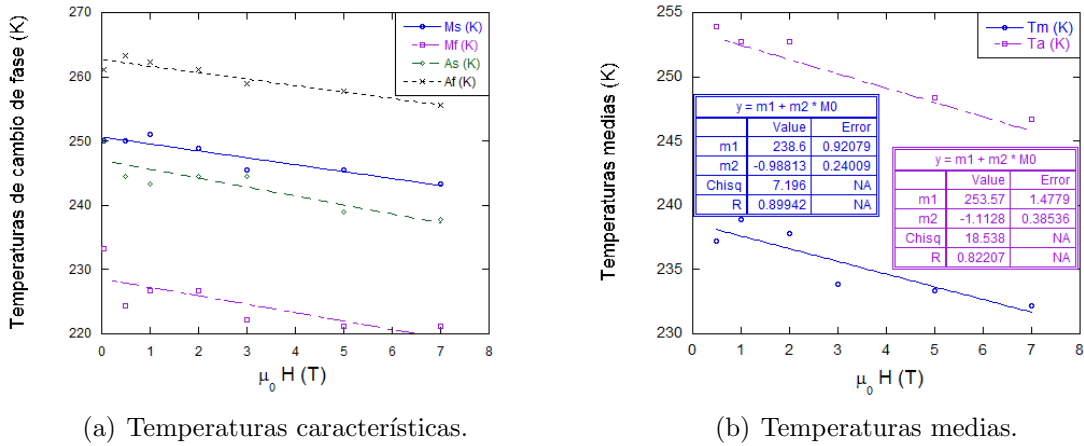


Figura 27: Temperaturas de cambio de fase en función del campo aplicado para las cintas de 15m/s.

En la figura 27 se puede observar que hay una disminución de las temperaturas de cambio de fase a medida que aumenta el campo magnético. Esta diferencia es significativa y está relacionada con la capacidad de inducir una transformación de fase en los MMSMAs aplicando campo. De hecho en la tabla 1 se puede ver cómo la cinta de 15 m/s tiene una dependencia mayor de más o menos 1 K/T como se puede ver en la figura 27(b). Por lo que de nuevo se comprueba que la transformación para estas cintas se podrá dar a través de la inducción de campo magnético menor que para el resto de velocidades.

Para la velocidad hay una dependencia mayor que para el campo, como se ha podido comprobar en los cálculos realizados mediante el DSC (Figura 24). En este caso, se han calculado las temperaturas medias para cada campo en función de la velocidad:

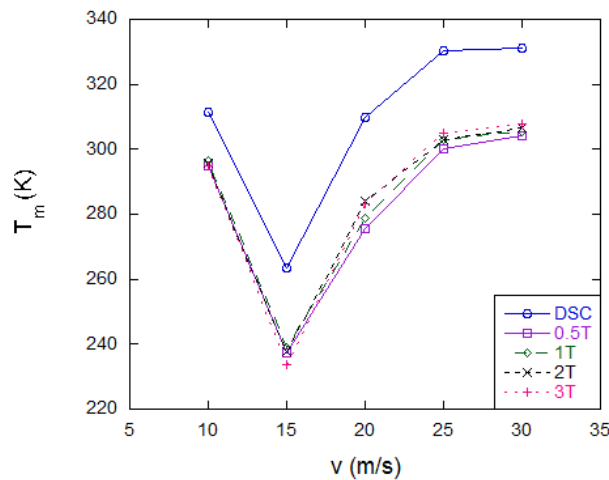


Figura 28: Comparación de los resultados para las medidas de temperaturas de cambio de fase en función de la velocidad de la rueda en el DSC y en el VSM.

En la figura 28 se puede ver que la dependencia con la velocidad presenta la misma tendencia que la obtenida mediante el DSC, y es por esto que se puede determinar que los cálculos realizados mediante las gráficas de imanación son consistentes con las medidas del DSC.

3.4 Entropía mediante caracterización magnética.

Se puede calcular la variación de entropía de las cintas, relacionada con la variación del momento magnético y el campo magnético respecto a la temperatura aplicando la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\Delta S = \frac{dH}{dT} \Delta M \quad (3)$$

En la figura 27(b) se ha representado la temperatura media de transición frente al campo magnético para una de las cintas. Repitiendo este proceso para cada velocidad y hallando su inverso se obtiene la pendiente de la ecuación (3). También es necesario calcular el incremento de la imanación en la figura 25. Utilizando estos datos, se obtiene la diferencia de entropía para cada cinta.

En la figura 29 se presentan las medidas de la entropía mediante el DSC y la ecuación de Clausius-Clapeyron (3):

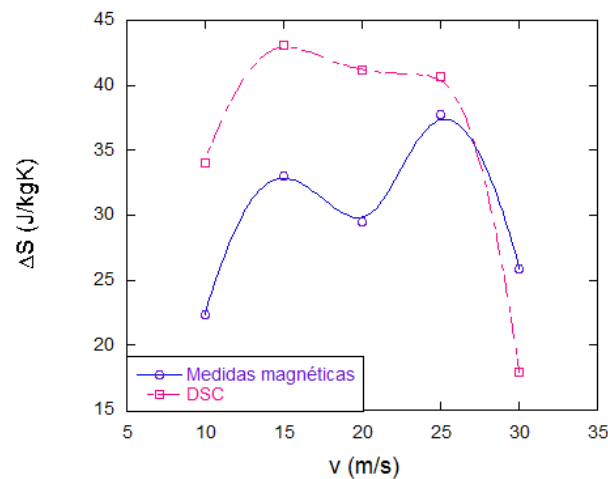


Figura 29: Medida de la entropía a partir de las medidas magnéticas (morada) y de los datos del DSC (rosa).

Se puede observar la diferencia entre ambas, esto se debe a que la entropía medida en el DSC corresponde a la transformación estructural. Mientras que la calculada a partir de la caracterización magnética es una estimación de entropía magnética. La primera se refiere a la entropía total del sistema y la segunda está exclusivamente ligada al magnetismo.

3.5 Caracterización de la muestra de 15 m/s.

Se han caracterizado magnéticamente la fase austenita y la fase martensita. Además, se ha observado la capacidad de inducir la transformación martensítica mediante campo aplicado.

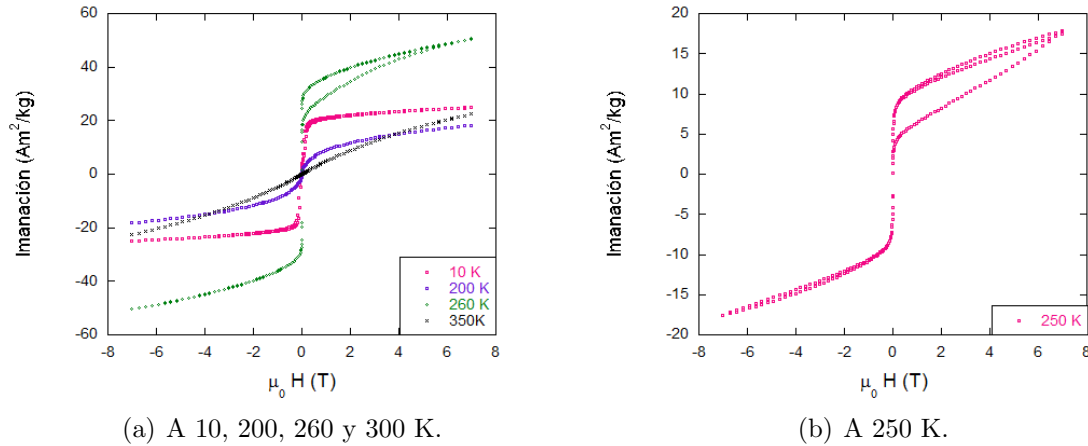


Figura 30: Caracterización magnética de las cintas de 15 m/s.

La figura 30 presenta las medidas de imanación realizadas a diferentes temperaturas frente al campo aplicado. Estas temperaturas, se han elegido observando las gráficas de imanación frente a la temperatura (Figura 25), escogiendo las que representan un cambio de fase en el material. Estas medidas muestran que para las temperaturas 10 y 200 K la aleación alcanza la saturación siendo ésta mayor para 200 K, estando en la fase martensita, la imanación aumenta a medida que se acerca a la temperatura de transición. Para 260 K la transformación es parcial y la aleación se encuentra parcialmente en fase austenita en la que la imanación es mayor. Se puede ver claramente el comportamiento de los MMSMAs en los que la fase austenita tiene carácter ferromagnético y la fase martensita presenta un carácter magnético más débil. Por último, a 350 K se supera la temperatura de Curie y por tanto el material tiene un comportamiento completamente paramagnético y la imanación es lineal.

Además, en la figura 30(b) se ha enfriado la muestra por debajo de 200 K y luego se ha calentado hasta 250 K para que la aleación se encuentre en fase martensita. Aplicando campo (entorno a los 2 T) se induce la transformación martensítica y se pasa de una fase martensita a una austenita con una imanación mayor. Al retirar el campo y volver a aplicarlo el comportamiento es distinto, y por tanto, se puede deducir que no se vuelve al estado inicial y que el proceso no es reversible.

3.5.1 Medida de deformación para las cintas de 15 m/s.

Las medidas de deformación (en %) de la cinta de 15 m/s se han realizado aplicando distintos campos magnéticos y variando la temperatura:

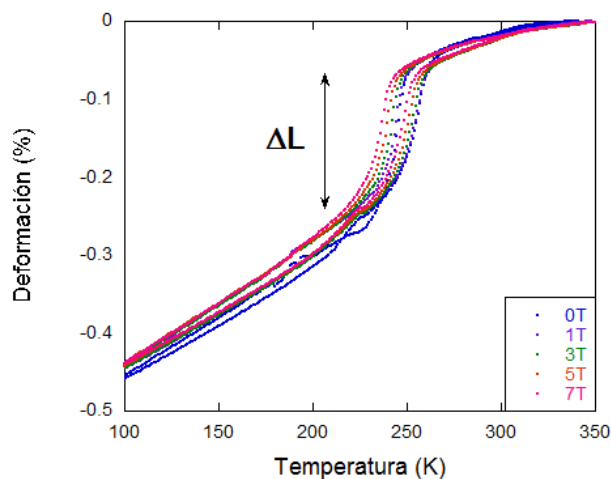


Figura 31: Deformación (%) de la cinta de 15 m/s en función de la temperatura.

En la figura 31 se puede observar un cambio brusco en la deformación debido a la variación de la temperatura. Con el fin de calcular la máxima deformación de la cinta se utilizan rectas tangentes a los ciclos de deformación en la figura 31:

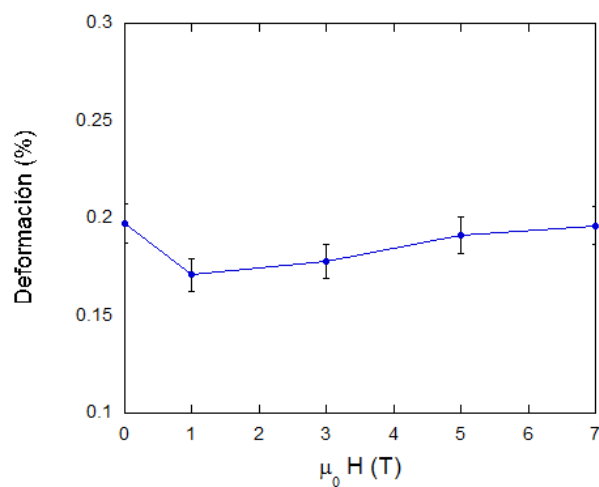


Figura 32: Deformación máxima de la cinta de 15 m/s en función del campo aplicado.

Como se puede ver en la figura 32 la máxima deformación de la cinta se da para los campos extremos y en concreto para 0 T con un valor del 0.2%. Los MMSMA presentan una deformación del 3% [26] mucho mayor que la deformación conseguida en esta aleación.

El coeficiente de expansión térmica se calcula como en la figura 33 a partir de la pendiente de las rectas en la zona martensita (130-200 K) y austenita (270-320 K):

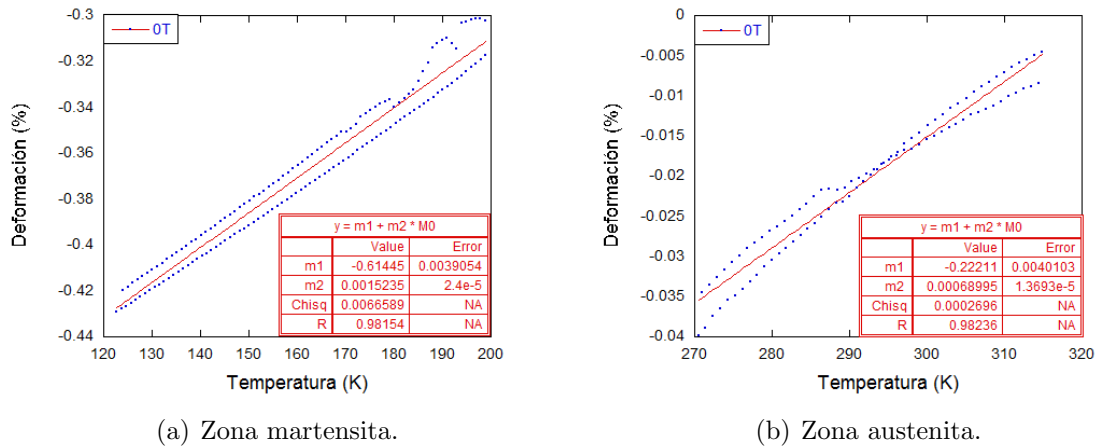


Figura 33: Medida del coeficiente de expansión térmica de la fase martensita y austenita.

Los coeficientes de expansión térmica para cada campo son los siguientes:

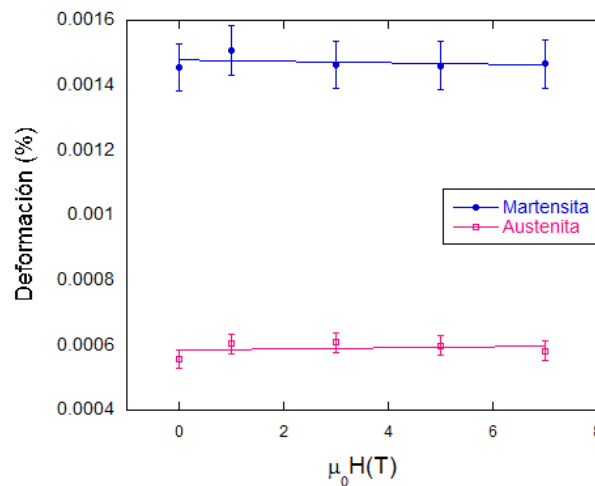


Figura 34: Coeficientes de expansión térmica de la cinta en función del campo aplicado.

En la figura 34 se puede ver cómo los coeficientes de expansión térmica son mayores en la fase martensita. Por lo tanto, en la fase martensita la cinta tiene mayor capacidad de expansión térmica que en la fase austenita a medida que aumenta el campo aplicado. El

valor de los coeficientes de expansión térmica es de 0.0015 (1/K) para la fase martensita y 0.0006 (1/K) para la fase austenita.

Asimismo, se ha calculado la deformación en % de la cinta en función del campo para una serie de temperaturas características a lo largo de las fases de la cinta, en la fase martensita (200 K), en la fase de transformación parcial (240 y 250 K) y en la fase austenita (300 K):

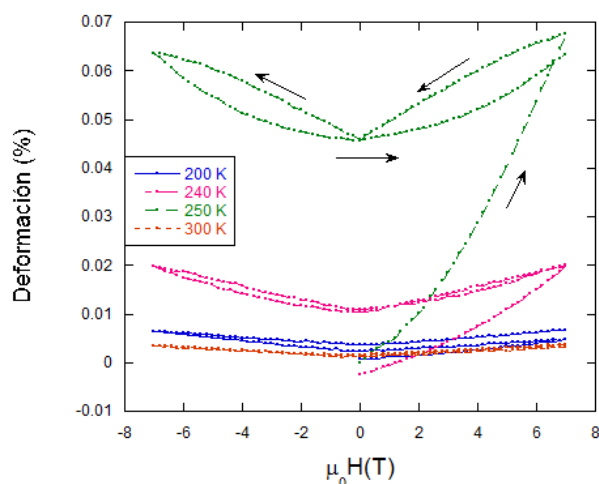


Figura 35: Deformación (%) de las cinta de 15 m/s en función del campo.

En la figura 35 se puede observar cómo aumenta la deformación al inicio al aumentar el campo magnético debido a la transformación martensítica. Una vez deformada la cinta, al retirar campo se vuelve a la fase martensita pero no de forma completa, ya que la deformación no vuelve al punto de inicio y por tanto no es reversible.

4 Conclusiones.

A lo largo de este trabajo se han estudiado diferentes propiedades de las cintas de $Mn_{49}Ni_{39}Sn_8Fe_4$ fabricadas mediante la técnica "melt-spinnig" en la que se produce una solidificación rápida a partir de la fundición de la aleación en forma de "bulk".

En primer lugar, se ha analizado la microestructura de las cintas mediante el SEM concluyendo que el tamaño de grano y el espesor de las cintas depende de la velocidad de la rueda. El tamaño de grano disminuye a medida que aumenta la velocidad de la rueda y es menor para la cara lisa que para la cara rugosa. El espesor de las cintas también disminuye con la velocidad de la rueda en la medición con ambos métodos, mediante en SEM y el micrómetro. De forma que las cintas son más frágiles a medida que aumenta la velocidad de la rueda, lo cual es fácilmente comprobable mediante la inspección visual de las cintas, dado que al manipularlas las cintas de 25 y 30 m/s se parten con más facilidad.

Además, se ha estudiado la composición de las cintas, de nuevo mediante el SEM, utilizando el método EDX que mide cantidades muy pequeñas de los compuestos de la aleación. Sin embargo, en este caso, no se ha encontrado dependencia de la composición de las cintas con la velocidad de la rueda. Aún así, este resultado es positivo, puesto que durante todo el estudio se ha analizado la misma aleación, pudiendo así comparar únicamente las velocidades a las que se han fabricado las cintas y con la certeza de obtener la misma composición si se repitiera el proceso de fabricación.

En segundo lugar, mediante técnicas de calorimetría y haciendo uso del DSC se han obtenido las temperaturas de cambio de fase y la entropía de las cintas. La temperatura media (temperatura media de las temperaturas martensita inicial y final) presenta una clara dependencia frente a la velocidad, destacando las cintas de 15 m/s que presentan una temperatura media de transición menor que el resto de las velocidades. Esto afectará en el carácter magnético de las cintas y por tanto en su imanación, siendo la cinta de 15 m/s la que tenga una mayor imanación.

Finalmente, se ha realizado la caracterización magnética de las cintas mediante el VSM. Gracias a este equipo se han podido realizar numerosas medidas: imanación, diagramas de cambio de fase, caracterización de la muestra de 15 m/s y deformación de estas cintas.

En estas medidas se ha comprobado que la imanación aumenta con el campo y sobre todo para las cintas de 15 m/s, en las que el momento magnético es mucho mayor que para el resto de las cintas. En estas cintas la temperatura media de la transformación martensítica es mucho menor, por lo que está más lejos de su temperatura de Curie lo que permite que la aleación tenga un carácter magnético mayor antes de producirse la transformación martensítica y que la imanación sea mayor incluso para bajo campo. Para el resto de velocidades la diferencia entre estas temperaturas aumenta con el campo, pero la de 15 m/s presenta de nuevo una diferencia mayor y su imanación sigue siendo la más alta. Es por esto que se han caracterizado las cintas de esta velocidad y se ha calculado la deformación producida por temperatura y por campo. No obstante, esta deformación no es muy elevada (0.2%) en comparación con la deformación del 3% [26] que suelen presentar los MMSMAs. También se ha comprobado que la transformación martensítica

no es reversible al deformarse aplicando campo o variaciones de temperatura.

En conclusión, las cintas de 15 m/s presentan en general las mejores características que el resto de las velocidades de la rueda fabricadas. No son extremadamente frágiles y tienen mayor variación de la imanación ya que la temperatura de Curie no es cercana a la temperatura media de transición. Sin embargo, su valor es de unos 263 K, que corresponde a una temperatura de -10°C y, por tanto, al no trabajar a temperaturas cercanas a temperatura ambiente, su aplicación industrial presenta complicaciones para conseguir un entorno en el que se trabajen estas temperaturas.

Bibliografía

- [1] BCmaterials. [Online]. Available: <https://www.bcmaterials.net>
- [2] L. S. A. Maya and L. V. Useche, “Materiales compuestos inteligentes.” *Scientia et Technica*, vol. 25, pp. 1–2, 8.
- [3] E. L. Cuéllar, “Una introducción a las aleaciones con memoria de forma.” 12 2002, Mexican Institute of Acoustics. [Online]. Available: <http://eprints.uanl.mx/10090/1/16LopezCuellar.pdf>
- [4] J. Klemas, “Materiales inteligentes. Aleaciones metálicas y polímeros con memoria de forma.” pp. 9–19, 2002, Laboratorio de Biomateriales CES-EIA. [Online]. Available: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=4804628>
- [5] J. V. Humbeeck, “Shape memory alloys: A material and a technology.” *Advanced Engineering Materials*, vol. 11, pp. 837–838, 3 2001. [Online]. Available: [https://doi.org/10.1002/1527-2648\(200111\)3:11<837::AID-ADEM837>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/1527-2648(200111)3:11<837::AID-ADEM837>3.0.CO;2-0)
- [6] S. E. Deghi, “Movimiento de maclas inducido por un campo magnético y el efecto memoria de forma ferromagnética en policristales masivos de NiMnGa.” pp. 13–20, 3 2016, (TFG), Universidad Nacional de Córdoba.
- [7] M. L. Muñoz, S. Garrido, and D. Blanco, “Materiales inteligentes: Aleaciones con memoria de forma (SMA).” 11 2009, Universidad Carlos III de Madrid, Universidad Politécnica de Madrid. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/258108524>
- [8] D. C. Lagoudas, Ed., *Shape Memory Alloys*. Springer US, 2008, vol. 1. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-47685-8>
- [9] J. M. Guilemany and J. Fernández, “Nuevo procedimiento de educación de doble memoria de forma en aleaciones.” 3 1990, Universidad de Barcelona, Facultad de Química.
- [10] R. N. Giordano, D. S. E. Urreta, and D. G. P. López, “Aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma.” 12 2012, (TFG), Universidad Nacional de Córdoba.
- [11] G. Castellano, “Acoplamiento spín-órbita.” 11 2017.
- [12] P. O. C. Villa and D. D. R. Jara, “Efectos calóricos en aleaciones tipo Heusler con efecto memoria de forma magnético.” 8 2011, (Tesis doctoral), Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C.
- [13] E. J. S. Infante, “Diseño de un hormo de inducción para fundición de aluminio.” 2019, (TFG), Fundación Universidad de América, Facultad de Ingenierías.
- [14] C. O. A. Ortiz, “Propiedades mecánicas y calóricas de cintas elaboradas por solidificación rápida de aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma base Níquel.” 6 2017, (Tesis doctoral), Universidad del País Vasco.

- [15] V. Gupta and V. Kothari, Eds., *Manufactured Fibre Technology*, 1st ed. Springer-Science+Business Media, B.V. [Online]. Available: <http://www.thomson.com>
- [16] D. S. Jamarillo, J. M. Barandiarán, M. Kohl, D. Cong, H. Hosoda, J. L. S. Llamazares, and V. A. Chernenko, *Advanced Lightweight Multifunctional Materials*. Woodhead Publishing, 2020.
- [17] H. High-Tech, “Tm3000-TableTopSEM-BrochureHTD-E188Q.”
- [18] B. R. D. Gáscue and J. L. Prin, “Operando el microscopio electrónico como herramienta para el estudio de los polímeros y otros materiales. El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB),” 11 2014, Universidad de Oriente, Instituto de Investigación en Biomedicina y Ciencias Aplicadas. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/267832818>
- [19] A. Naik, “Fundamentos del microscopio electrónico y su aplicación en la investigación textil.”
- [20] D. E. Ribadeneira, “Microscopía electrónica: Fundamentos, Teoría y Aplicaciones.” 12 1998, (TFG), Escuela Politécnica Nacional.
- [21] S. Suriñach, M. D. Baro, S. Bordas, N. Clavaguera, and M. T. Clavaguera-mora, “La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales.” 11 1992, Universitat Autònoma de Barcelona, Física de Materiales, Departamento de Física.
- [22] A. J. L. Navascués and R. J. O. Hertogs, “Magnetómetro de gradiente alterno de campo.” 4 2011, (TFG), Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación.
- [23] R. L. Fagaly, “Superconducting quantum interference device instruments and applications.” *Review of Scientific Instruments*, vol. 77, 10 2006.
- [24] D. J. Ringgold, “Magnetismo e histéresis en estructuras a bajas escalas utilizando un Magnetómetro de Muestra Vibrante.” 2017, (TFG), Universidad Nacional de Ingeniería. [Online]. Available: <http://cybertesis.uni.edu.pe/handle/uni/5641>
- [25] P. Lázpita, M. Sasmaz, J. M. Barandiarán, and V. A. Chernenko, “Effect of Fe doping and magnetic field on martensitic transformation of Mn-Ni(Fe)-Sn metamagnetic shape memory alloys.” *Acta Materialia*, vol. 155, pp. 95–103, 8 2018.
- [26] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata, and K. Ishida, “Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation.” *Nature*, vol. 439, p. 957–960, 2006.