



Universidad de Oviedo

Universidá d'Uviéu

University of Oviedo

Programa de Doctorado en Ingeniería
Náutica, Marina y Radioelectrónica Naval

Tesis Doctoral

***Desarrollo de composites
magnetostrictivos de Fe-Al y Fe-Ga para
su aplicación en sensores de
deformación***

Graciela Riesgo García

Gijón, 2019



Justificación

La presente tesis doctoral aborda el estudio de composites magnetostritivos obtenidos mediante partículas magnéticas de FeAl y FeGa embebidas en matrices de silicona y poliéster. Las partículas magnéticas se han obtenido mediante el molido de cintas de la misma composición obtenidas por enfriamiento ultrarrápido, para así mejorar la magnetostricción de dichos materiales. Se ha encontrado que en el caso de composites sometidos a un campo magnético de 1 T después del proceso de curado, se obtiene una señal del efecto Villari (magnetostricción inversa) sin necesidad de aplicar un campo magnético durante el proceso de medida. Este resultado es de gran importancia desde el punto de vista de la aplicación de dichos materiales en sensores de deformación, ya que evita la utilización de un carrete primario. Se ha desarrollado un modelo que explica los resultados obtenidos. Finalmente se ha fabricado un prototipo de sensor que ha sido probado en aceros navales con un gran éxito.

Durante el desarrollo de los trabajos la doctoranda se ha formado en el empleo de una metodología de investigación y ha adquirido las destrezas necesarias para el manejo de equipamiento científico de ámbito magnético, así como en diversas técnicas como microscopia SEM y TEM, técnicas de ensayos en laboratorio, medida de propiedades magnéticas (efecto Villari, magnetostricción y ciclos de histéresis), así como en el estudio de propiedades mecánicas de materiales, entre otras.

Los resultados obtenidos pueden considerarse de gran interés para la comunidad científica, como pone de manifiesto la aceptación de tres artículos en revistas JCR y una aportación a un congreso de Física.

Por todo ello, la Comisión Académica del Programa de Doctorado en Ingeniería Náutica, Marina y Radioelectrónica Naval de la Universidad de Oviedo acuerda la presentación de la presente tesis doctoral a la Comisión de Doctorado.

Gijón a 28 de octubre de 2019

Presidente de la Comisión Académica del Programa de Doctorado/Director de Departamento

Fdo.: José Manuel Cuetos Megido

Contra la presente Resolución, podrá interponer recurso de alzada ante el Rectorado, en el plazo de un mes, a partir del día siguiente al de la presente notificación, de conformidad con el art. 122 de la Ley 39/2015, de 1 de octubre, de Procedimiento Administrativo Común de las Administraciones Públicas

SRA. GRACIELA RIESGO GARCÍA

(Doctorando, Director de la Tesis Doctoral y Sr. Director del Centro Internacional de Postgrado)



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español/Otro Idioma: Desarrollo de composites magnetostrictivos de Fe-Al y Fe-Ga para su aplicación en sensores de deformación	Inglés: Development of magnetostrictive composites of Fe-Al and Fe-Ga to apply in strain sensors
2.- Autor	
Nombre: Graciela Riesgo García	DNI/Pasaporte/NIE:
Programa de Doctorado: Programa de Doctorado en Ingeniería Náutica, Marina y Radioelectrónica Naval (Interuniversitario)	
Órgano responsable: Departamento de Ciencias y Tecnología Náutica	

RESUMEN (en español)

El control de esfuerzos y deformaciones en el casco de un buque resulta de vital importancia para la seguridad de la navegación y el buen funcionamiento del mismo. Actualmente el control del buen estado de la estructura del buque se lleva a cabo por las Sociedades de Clasificación en las revisiones quinquenales de los buques en base a los informes elaborados por el personal de a bordo tras exámenes visuales de todas las estructuras del buque accesibles. En algunos casos, principalmente en petroleros, este control se lleva a cabo mediante el uso de galgas extensiométricas. No obstante, este último procedimiento no resulta muy idóneo debido a las condiciones ambientales del medio marino que afectan al buen funcionamiento de dichas galgas extensiométricas.

En el presente trabajo se lleva a cabo un estudio del efecto de la magnetoestricción inversa en composites de Fe-Al/poliéster, Fe-Al/silicona y Fe-Ga/silicona para su utilización como elemento sensor de un sensor magnetostrictivo que nos permita la medida de esfuerzos y deformaciones.

Las partículas magnéticas de los composites se han obtenido mediante la molienda en un molino Attritor y otro planetario de cintas de la misma composición obtenidas por enfriamiento ultrarrápido. El motivo de utilizar las cintas es que como se indica en la literatura y así lo hemos comprobado en las cintas de Fe-Al, estas cintas obtenidas por enfriamiento ultrarrápido presentan una alta magnetoestricción.

Los primeros resultados que hemos obtenido indican que hay dos efectos que afectan a la magnetoestricción inversa (efecto Villari) que son uno magnético debido a la interacción dipolo-dipolo de las partículas magnéticas y otro mecánico debido a la fácil deformación de los materiales elastómeros.

Se ha comprobado que cuando los composites isótropos (orientación aleatoria de las partículas magnéticas) se somete a un campo magnético de 1T los composites siguen teniendo una distribución isotrópica pero quedan en un estado de remanencia magnética. Esto nos ha permitido obtener una señal del efecto Villari sin necesidad de aplicar un campo magnético en el proceso de medida. Este hecho resulta de suma importancia a la hora de desarrollar un sensor magnetostrictivo utilizando estos composites como elemento sensor, ya que evita la utilización del carrete primario.

Debido a los distintos orígenes de la magnetoestricción en estos materiales resulta muy complejo desarrollar un modelo que explique los resultados del efecto Villari. En los composites de Fe₇₅Ga₂₅/silicona hemos comprobado que la variación del flujo magnético debido a la tensión en la muestra es originada por la variación de la sección transversal del composite al ser sometido a una tensión. Se ha desarrollado un modelo simple basado en esta variación que explica los resultados obtenidos. También hemos comprobado que este modelo no explica los resultados en otros composites. No obstante, si se comprueba la influencia de las propiedades mecánicas en el efecto Villari.

Se ha medido el módulo de Young de los composites mediante microindentación (curvas P-h) y los resultados obtenidos muestran la estrecha relación entre dicho módulo de Young y el efecto Villari.



Por último, se ha realizado una prueba de concepto para verificar la idoneidad de los sensores magnetoestrictivos basados en estos composites para la medidas de las deformaciones en la estructura de un buque. Para ello, se ha desarrollado un prototipo de sensor que ha sido aplicado a aceros navales de distintos espesores a los que se ha ido deformando mediante una máquina de tracción. Las medidas obtenidas muestran la idoneidad de este prototipo y resultan muy prometedoras para desarrollar un modelo definitivo de sensor.

RESUMEN (en Inglés)

The control of stresses and deformations in the hull of a ship is vitally important for the safety of navigation as well as for its proper functioning. Currently, the control of the good condition of the ship's structure is carried out by the Classification Societies during the regular reviews of the ships, based on the reports prepared by the on-board personnel after visual examinations in all accessible parts of the ship. In some cases, mainly in tanker vessels, this control is carried out through the use of strain gauges. However, this procedure is not very suitable due to the marine environmental conditions that affect the proper functioning of strain gauges.

In the present work a study of the effect of reverse magnetostriction on Fe-Al/polyester, Fe-Al/silicone and Fe-Ga/silicone composites is carried out for its subsequent use as a sensor element of a magnetostrictive sensor, which may allows us to measure the stresses and deformations.

The magnetic particles of the composites have been obtained by grinding, in an Attritor mill, and another in a Planetarium mill, of ribbons of the same composition obtained by melt spinning technique. The reason for using these ribbons is that, as indicated in the literature and as we have verified so, the Fe-Al ribbons obtained by melt spinning have a high magnetostriction.

The first results we have obtained indicate that there are two effects that affect inverse magnetostriction (Villari effect) which are: a magnetic one, due to the dipole-dipole interaction of the magnetic particles, and another mechanical one, due to the easy deformation of the elastomeric materials.

It has been found that when the isotropic composites (random orientation of the magnetic particles) undergo a magnetic field of 1T, the composites continue to have an isotropic distribution but remain in a state of magnetic remanence. This has allowed us to obtain a signal of the Villari effect without the need to apply a magnetic field in the measurement process. This fact is of the utmost importance when developing a magnetostrictive sensor using these composites as a sensor element, since it avoids the use of the primary coil.

Due to the different origins of magnetostriction in these materials, it is very complex to develop a model that explains the results of the Villari effect. In Fe₇₅Ga₂₅ / silicone composites we have verified that the variation of the magnetic flux due to the tension in the sample, is caused by the variation of the cross-section of the composite when subjected to a tension. A simple model based on this variation has been developed and it explains the results obtained. We have also verified that this model does not explain the results in other composites. However, the influence of mechanical properties on the Villari effect is checked.

The Young's modulus of the composites has been measured by microindentation (P-h curves) and the results obtained show the close relationship between the Young's modulus and the Villari effect.

Finally, a proof of concept has been carried out to verify the suitability of magnetostrictive sensors based on these composites for the measurement of deformations in the structure of a ship. For this reason, a sensor prototype has been developed, which has been applied to naval steels of different thicknesses that had been deformed by a tensile tests. The measurements obtained show the suitability of this prototype and are very promising to develop a definitive sensor model.



Universidad de Oviedo
Universidá d'Uviéu
University of Oviedo

Programa de Doctorado en Ingeniería
Náutica, Marina y Radioelectrónica Naval

Tesis Doctoral

***Desarrollo de composites
magnetostrictivos de Fe-Al y Fe-Ga para
su aplicación en sensores de
deformación***

Por:

Graciela Riesgo García

Presentada en cumplimiento de los requisitos para la obtención del
Grado de Doctor

Directores de Tesis:

Prof. Dr. José Ángel García

Prof. Dr^a. Laura Elbaile

Gijón, 2019

Agradecimientos:

Después de este intenso periodo de 5 años, hoy es el día de escribir este apartado de agradecimientos para concluir mi tesis doctoral.

Recuerdo perfectamente como nació este trabajo, fue en la cafetería de la Escuela Superior de Marina Civil de Gijón, en una charla entre tres compañeros de trabajo: José Manuel Valdés, José Ángel García y yo, buscando ideas para poder iniciar el proceso de investigación que me ha llevado a esta tesis.

Por aquel entonces yo trabajaba en dicha escuela como profesora asociada, con unas condiciones laborales precarias y sin ninguna posibilidad de mejora sin la obtención del Doctorado. La titulación académica y profesional y mis años de experiencia en buques no servían de mucho y esto era algo difícil de aceptar. Después de muchas charlas surge la posibilidad de unir mi mundo “marino” con otro totalmente nuevo para mi “física” a través de las deformaciones estructurales y el magnetismo. Esto me permitía conocer una nueva disciplina para su aplicación en algo en lo que yo ya había invertido tantas horas, los barcos.

Así fue como nació este trabajo y aunque sabía que el camino no iba a ser fácil, el esfuerzo, sacrificio y aprendizaje me han llevado a este reto del cual me siento tremendamente orgullosa.

En estos años también he sido madre y la conciliación laboral y familiar ha sido complicada. También ha habido un cambio laboral importante en el que he tenido que dejar mi trabajo en la Universidad para embarcarme en mi actual trabajo en Salvamento Marítimo, con un proceso de concurso oposición por el que he tenido que prorrogar la presentación de esta tesis. Gracias a mi “equipo de trabajo” y al apoyo de mi familia y amigos no he tirado la toalla.

Como he dicho, nada de esto hubiera sido posible sin mi “equipo de trabajo”, empezando por mi director de tesis, José Ángel García, persona de infinita paciencia, siempre optimista y de buen humor, humilde, capaz de hacer lo imposible posible, del desorden el orden, de una servilleta de papel una explicación magistral, etc. Es cierto que a su lado me siento infinitamente pequeña pero estoy muy orgullosa de haber conocido y trabajado con alguien tan grande.

A mi queridísima codirectora de tesis Laura Elbaile, por su paciencia, ayuda y apoyo emocional. No olvidaré las horas de laboratorio en Oviedo, colocando y soldando las galgas extensiométricas imposibles para el ojo de cualquier humano, tomando medidas en el electroimán cuando mi barriga ya me impedía hasta agacharme y por ser un referente para mí de mujer, madre, trabajadora y buena persona.

A Javier Carrizo, mi apoyo incondicional en el laboratorio de Gijón, de infinita paciencia y apasionado de su trabajo. El hombre de los imanes de todo tipo y tamaño, del horno de inducción y del sistema de enfriamiento ultrarrápido, de los

instrumentos y utensilios raros de Amazon, de los desarrollos matemáticos infinitos con un lápiz bien afilado, y de los gráficos en excel.

A Charo, por la discusión de resultados, por los desarrollos y ajustes matemáticos, por los gráficos y por las horas de laboratorio.

A María García del Dpto. De Ciencia de los Materiales de la Universidad de Oviedo por las medidas en la máquina de tracción y por la realización de alguna que otra probeta.

A Ranier Sepúlveda del Grupo de Investigación Metalurgia e Ingeniería de los Materiales de la Universidad de Sevilla por la molienda de las cintas y la caracterización estructural.

A Yadir Torres Hernández del Dpto. De Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte de la Universidad de Sevilla por la caracterización mecánica.

A los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo por la molienda de cintas y técnicas SEM y TEM.

A Pedro Vicente, Director Técnico de los Astilleros Armón en Gijón, por facilitarnos información sobre los aceros y las probetas necesarias para hacer la prueba de concepto.

También quiero agradecer a todos los compañeros de la Escuela Superior de la Marina Civil de Gijón y del Departamento de Ciencia y Tecnología Náutica por su apoyo y empeño en que esto saliera adelante. Ahora siento que estoy más cerca de poder volver, nunca se sabe.

Este último apartado lo quiero dedicar a mi familia y amigos. A mis padres por haberme inculcado la importancia del esfuerzo y perseverancia, por haberme regalado mucho tiempo para poder sentarme frente al ordenador sin distracciones. Ojalá pueda transmitir los mismos valores a mi hija y prometo dedicaros todo el tiempo que os merecéis.

A mi marido e hija, Gil y Julia, por haberme soportado todo este tiempo, por animarme y entender este mundo, por ser el motor de mi vida. Disfrutaremos de este tiempo extra que se avecina. Los imanes de la nevera nos recordarán estos años.

A Tomás González, amigo por encima de jefe y gran consejero, gracias por dejarme tiempo para esto y por esos dibujos y esquemas que acompañan este trabajo, la jubilación está bien merecida.

A Carlos Mayo por esos cafés y consejos reconstituyentes para mi mente.

A Tania Salgado por ser amiga y compañera de grandes batallas, por ser mi paño de lágrimas en muchas ocasiones, pero sobre todo, gracias por animarme

a luchar y a no rendirme, tú sabes mucho de esto. Las tareas de coaching te las recompensaré algún día.

A Marlene Bartolomé, amiga, compañera de piso y clase hace unos cuantos años, compañera de trabajo a posteriori, luchadora y referente ¿quién nos iba a decir que llegaríamos hasta aquí? Ahora sí, no hay excusa para esa comida....

A todos:

Gracias de corazón.

Índice:

Capítulo 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1. Buque.....	1
1.2. Esfuerzos.....	3
1.2.1. Esfuerzos longitudinales.....	3
1.2.2. Esfuerzos transversales.....	5
1.3. Sistemas de control de esfuerzos.....	6
1.4. Sensores magnetostrictivos.....	10
1.5. Materiales magnetoreológicos o magnetoactivos.....	12
Capítulo 2: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	19
2.1 Horno de Arco.....	19
2.2 Sistema de enfriamiento ultrarrápido.....	20
2.3 Fabricación de polvos.....	21
2.4 Fabricación de composites	23
2.5 Caracterización estructural	26
2.6 Caracterización mecánica.....	28
2.7 Caracterización magnética	30
2.8 Sistema medida efecto Villari.....	33
Capítulo 3: COMPOSITES DE Fe-Al	36
3.1 Fabricación de cintas de FeAl	36
3.2 Fabricación de polvos de FeAl.....	37
3.3 Caracterización estructural y magnética de los polvos de FeAl.....	38
3.4 Composites de FeAl-polyester	49
3.5 Composites de FeAl-silicona	52
3.6 Análisis de la magnetoestricción	53
Capítulo 4: COMPOSITES DE Fe-Ga	61
4.1 Fabricación de cintas de Fe-Ga.....	61
4.2 Fabricación y caracterización estructural de polvos de FeGa.....	62
4.3 Composites de Fe ₇₅ Ga ₂₅ y silicona.....	64
4.3.1. Caracterización magnética	65
4.3.2. Propiedades mecánicas	66

4.3.3. Efecto Villari.....	69
4.3.4. Modelo geométrico.....	70
4.4. Composites de Fe ₈₁ Ga ₁₉ y silicona.....	74
4.4.1. Propiedades mecánicas.....	76
4.4.2. Estudio del efecto Villari en función de la composición y el tamaño de las partículas.....	79
Capítulo 5: Prueba de concepto.....	86
Conclusiones	95
Referencias	97
Bibliografía	102
Anexos	

Capítulo 1: INTRODUCCIÓN

1.1. Buque

El Diccionario de la Real Academia define el buque como “*barco con cubierta, que por su tamaño, solidez y fuerza es adecuado para navegaciones o empresas marítimas de importancia*”. La Organización Marítima Internacional define el buque como “*una embarcación, de cualquier tipo, que opere en el medio marino*”. De forma general podemos establecer que buque es toda unidad flotante apta como medio de transporte en el agua destinada a la navegación y que debe reunir condiciones tales como: flotabilidad, solidez y resistencia, estanqueidad y navegabilidad.

Desde sus orígenes, se emplearon distintos materiales para la fabricación de estos. A mediados del siglo XIX se inició la construcción mixta madera-hierro que permitió un considerable aumento del tamaño de los buques al mismo tiempo que los hacía más ligeros y resistentes. Sin embargo, pronto empezaron a surgir problemas, por una parte la baja resistencia a la corrosión del hierro provocaba demasiados fallos estructurales y, por tanto, pérdidas de buques y de vidas humanas. Por otra parte, para ensamblar las planchas de hierro se utilizaba la técnica de remachado, donde era necesario reforzar los empalmes con planchas adicionales que podían representar hasta el 20% del peso total de la estructura. Además, esta técnica suponía un elevado coste económico en la mano de obra necesaria para remachar una a una cada plancha de hierro del casco y estructuras.

A finales del siglo XIX, Francia y Reino Unido, construyen los primeros buques de acero. El bajo coste, la ductilidad, la resistencia mecánica y la facilidad para trabajarlo, hacían del acero un material sin competencia para la construcción de grandes buques. Sin embargo, finalizada la II Guerra Mundial, un gran número de barcos habían sufrido fallos estructurales cuyas causas estaban relacionadas con el diseño inadecuado de algunas uniones, la fragilidad del acero a bajas temperaturas, los defectos en la soldadura, la geometría inadecuada de los entalles y el cálculo inadecuado de los esfuerzos en determinadas zonas. A todo esto, hay que sumarle la propia calidad del acero fabricado. El incremento del porcentaje de carbono en los aceros los hacía más económicos sin reducirles la resistencia, pero como se dedujo posteriormente este aumento afectó a la eficacia de la soldadura y redujo la tenacidad del acero.

Por todo ello, en 1948 la *American Bureau of Shipping*, especificó los procedimientos de fabricación y pruebas de impacto, las técnicas de soldadura y el diseño de estructuras para los aceros navales.

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día, son las propias Sociedades de Clasificación las que establecen las especificaciones y características de los aceros navales. Estos aceros han de poseer una resistencia suficientemente elevada como para soportar sin romperse, ni sufrir deformación permanente, a las diferentes tensiones a las que se ve sometido el buque durante su servicio. Esta elevada resistencia debe lograrse sin necesidad de recurrir a espesores exagerados que sean incompatibles con la limitación de peso de estas estructuras.

De forma general las características exigibles a los aceros de construcción naval son la resistencia, deformabilidad, facilidad con que pueden ser mecanizados, aptitud para el corte por gas y la soldabilidad. Por otra parte, las Sociedades de Clasificación establecen exigencias relativas a las características mecánicas, composición química, práctica de desoxidación o tamaño de grano, tratamiento térmico, etc. Todas estas características aparecen recogidas en varios documentos de la "Asociación Internacional de Sociedades de Clasificación" (IACS) [1].

En general y en función de las características mecánicas y químicas los aceros navales se subdividen en:

- Aceros de resistencia normal: Son aquellos con un límite elástico mínimo de 235 N/mm² y con un mayor contenido de carbono (aprox. 0,21%). Se identifican con las letras A, B, C, D o E. Siendo el "A" un acero dulce normal aceptable hasta un espesor de 12,7 mm; el "B" similar al "A" pero un poco más resistente, en las aberturas, a la formación de grietas y aceptable hasta un espesor de 25,4 mm; la calidad C, D y E son aceros más tenaces que los anteriores y también más resistentes en la aberturas a la formación de grietas.
- Aceros de alta resistencia: Son aquellos cuyo límite elástico es superior a 315 N/mm², su contenido de carbono ronda el 0,18% y se identifican por las letras AH, DH o EH.

Los aceros de alta resistencia se emplean para la construcción de buques militares y submarinos y para las estructuras sometidas a mayores esfuerzos de grandes buques mercantes como petroleros, portacontenedores y graneleros.

Como se ha visto, los materiales y métodos empleados en la construcción de un barco de acero o de cualquier otro material son fundamentales, ya que cualquier fallo en las planchas, soldaduras, etc., puede tener graves consecuencias. La normativa es exigente en este aspecto y, en general, las inspecciones utilizan la más avanzada tecnología para la detección de defectos en las soldaduras, uniones, grietas o cualquier alteración en los materiales.

1.2. Esfuerzos

El buque está sometido a esfuerzos estructurales por la acción de causas externas (viento, mar, oleaje, etc.) y/o internos (peso del buque y de la carga transportada) y debe ser capaz de soportarlos con un cierto margen de seguridad. Esos esfuerzos son numerosos en carácter e importancia, y pueden afectar a la estructura integral o total del buque y/o de forma local a determinadas partes del mismo.

El buque puede ser concebido como una viga flotante formada por todos los elementos estructurales longitudinales que se extienden de proa a popa de modo continuo (forro del casco, cubiertas, refuerzos longitudinales del fondo y cubierta, etc.) y por los transversales que cumplen la función de conexión entre aquéllos (como es el caso de cuadernas, varengas, baos, etc.)(Fig. 1).



Fig. 1 Elementos estructurales longitudinales y transversales del buque

El buque, con sus bodegas o tanques cargados y flotando en aguas tranquilas, está sometido a las siguientes fuerzas:

- a) El propio peso (compuesto por el peso del casco, superestructuras, máquinas, etc.);
- b) El peso de la carga, combustible, lastre, agua dulce, etc.; y
- c) El empuje, por el principio de Arquímedes, igual al peso del agua desalojada por la obra viva.

1.2.1. Esfuerzos longitudinales:

Considerando pequeñas secciones transversales a lo largo de la viga-casco, se puede observar la falta de equilibrio entre las distintas fuerzas, puesto que cada

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

sección no flota libremente ya que forma parte del total del buque. Es decir, la suma de los pesos no es igual al empuje en cada una de las secciones. Por ello existirá una resultante hacia arriba o hacia abajo actuando sobre ese trozo de la viga buque.

Para una condición de carga dada donde los mayores pesos se sitúen en los extremos del buque (proa y popa), la viga flexionará hacia abajo en estos extremos y, como resultado de esta acción, la parte superior de la viga estará sometida a tensiones de tracción y la inferior de compresión. Sin embargo, para otra condición de carga donde los mayores pesos se sitúen en la parte central del buque, la viga flexionará hacia abajo en el centro y, por tanto, la parte superior de la viga estará sometida a tensiones compresión y la inferior de tracción.

Los esfuerzos a los que se ve sometida la viga-casco como consecuencia del desequilibrio local longitudinal entre las fuerzas verticales provocadas por el peso del buque y de la carga y el empuje hacia arriba producido por la flotabilidad se denominan *esfuerzos cortantes*. Es el forro del casco el elemento estructural del buque que más contribuye a la resistencia a este tipo de esfuerzos, además de ser la defensa contra la entrada de agua de mar.

Por otra parte, el buque va a estar afectado por factores externos como son las olas. Al navegar podrá encontrarse en infinitas posiciones con respecto a las mismas. De esas posiciones, las que interesan, por ser las más desfavorables, son las que se producen cuando el buque se encuentra con su sección media sobre la cresta o en el seno de una ola (Fig. 2).

Cuando el buque se encuentra con su sección media sobre la cresta de una ola, como la altura de la ola en el centro es mayor que en los extremos, los esfuerzos aumentarán en la parte central y disminuirán en los de los extremos. La viga-buque tenderá a flexionarse en el centro, produciéndose tensiones de tracción en la cubierta superior y de compresión en el fondo.

En cambio, cuando el buque se encuentra en su sección media en el seno de la ola, como la altura de la ola en los extremos es mayor que en el centro, los esfuerzos aumentarán en los extremos y disminuirán en el centro. La viga-buque tenderá a flexionarse en el centro, produciéndose tensiones de compresión en la cubierta superior y de tensión en el fondo.

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

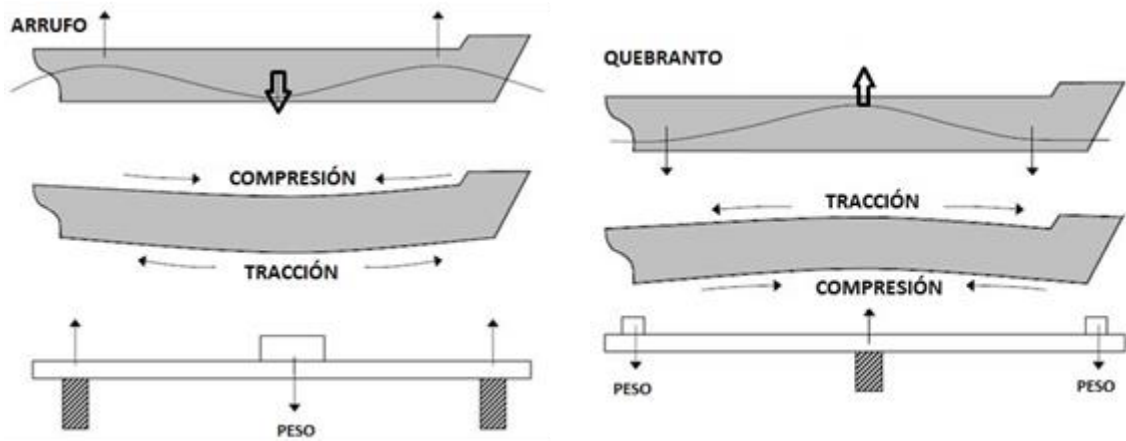


Fig. 2 Esfuerzos longitudinales y deformaciones en los buques

La combinación de estos esfuerzos longitudinales debidos tanto a causas internas como externas da lugar a dos tipos de deformaciones en la viga-casco: quebranto (cóncavo) y arrufo (convexo). Estas deformaciones pueden dar lugar a fallos estructurales en el casco del buque (Fig. 3).



Fig. 3 Fallos estructurales en buques. Izq: Buque petrolero Prestige. Dcha: Buque portacontenedores MOL Confort.

1.2.2. Esfuerzos transversales:

Los principales esfuerzos estructurales transversales, se deben a dos razones:

- ✓ A la presión del agua sobre la obra viva: La presión del agua tiende a deformar hacia adentro tanto los costados como el fondo del buque. Estos esfuerzos deben ser asumidos por las planchas del costado y cuadernas. (Fig. 4)
- ✓ El balance del buque hacia una y otra banda hace que la parte del buque que queda fuera del agua (obra muerta y superestructuras) tiendan a ser

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

“arrancadas” por la fuerza de inercia debida a la aceleración tangencial de este movimiento oscilatorio. Los esfuerzos así generados deben ser absorbidos por elementos estructurales tales como cuadernas, baos, varengas y vagras. (Fig.4)

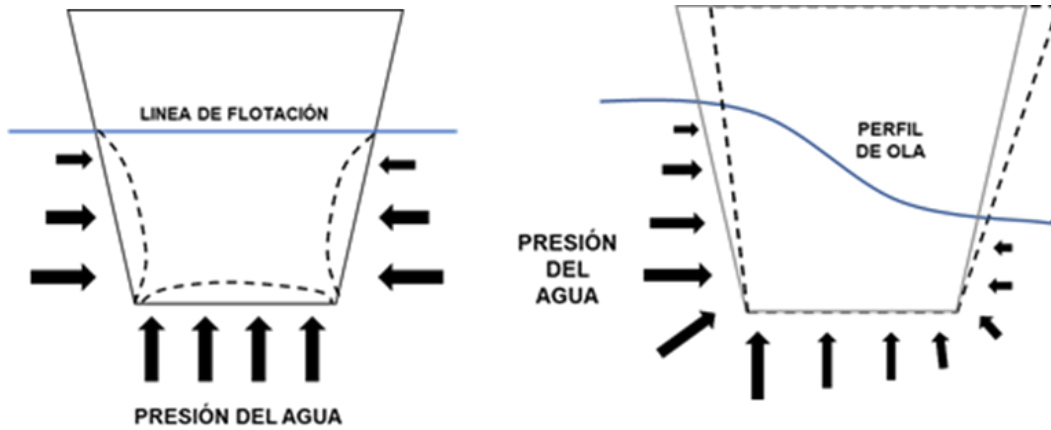


Fig. 4 Esfuerzos estructurales transversales. Izq: Debido a la presión del agua. Dcha: Debido al balance del buque

Las deformaciones físicas debidas a estos esfuerzos son apreciables en elementos estructurales tan importantes como las cuadernas y sus cartabones de unión y esto puede dar lugar a un efecto dominó que puede extenderse al resto de refuerzos y a las planchas del forro.

1.3. Sistemas de control de esfuerzos

En el sector de la construcción naval y en el sector marítimo, las Sociedades de Clasificación son organizaciones que agrupan un número importante de profesionales, como inspectores de buques e ingenieros navales, con el objetivo de promover tanto la seguridad de los buques como la protección del medio ambiente marino, asegurando elevados criterios técnicos para el proyecto, fabricación, construcción y mantenimiento de los buques.

La materialización de estos objetivos se logra mediante el desarrollo de “Reglas de Clasificación”, ejecución y control de cumplimiento de estas.

En la actualidad existen más de 50 Sociedades de Clasificación que se han desarrollado de forma independiente, por lo que ante el riesgo e inconveniente de no tener los mismos reglamentos de certificación, se creó la “Asociación Internacional de Sociedades de Clasificación” (IACS), cuyos principales objetivos son los de conseguir progresivamente una mayor uniformidad entre

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

las reglas desarrolladas por sus miembros y recoger los criterios que un buque debe cumplir en cuanto a resistencia estructural y fiabilidad en las instalaciones y maquinaria.

El control del buque por parte de estos organismos se establece desde:

- Antes de la construcción del buque: Aprobando, según su reglamento los planos de casco, máquinas y electricidad presentados por el astillero.
- Durante la construcción del buque: Comprobando que el astillero construye según los planos aprobados y los criterios del reglamento y que los materiales y equipos están aprobados.
- Durante la vida útil del buque: Verificando, de forma periódica, que el buque mantiene las condiciones de seguridad para las que fue diseñado.

Los Estados de abanderamiento requieren que los buques que naveguen bajo su bandera cumplan unos ciertos estándares; en la mayoría de los casos estos se cumplen si el buque tiene el certificado de cumplimiento de un miembro de la IACS.

Ciertas Sociedades de Clasificación pueden estar autorizadas para inspeccionar buques y emitir certificados en nombre del Estado bajo cuya bandera estén registrados los buques. Estas inspecciones suelen estar relacionadas con el cumplimiento de los principales Convenios de la Organización Marítima Internacional (OMI).

A bordo, es la propia tripulación la que realiza periódicamente inspecciones sobre el estado de las estructuras. Estas inspecciones se limitan a lo que el ojo puede ver tratando de detectar: deformaciones, grietas, corrosión, etc. Con los datos obtenidos se elabora un informe que se entrega al Armador para proceder a las reparaciones oportunas cuando el buque entre en dique seco (cada 5 años).

En dique seco son los inspectores de la Sociedad de Clasificación del buque quienes deciden, en función de estos informes y de sus propias inspecciones qué elementos estructurales necesitan ser reforzados o reemplazados. Las deficiencias más comunes están relacionadas con fracturas en las conexiones de los cartabones con las cuadernas, en los cartabones de soporte de los mamparos de colisión, en los longitudinales de fondo con el refuerzo de varenga, deformaciones en la zona del castillo de proa, etc. Por tanto, estas deformaciones deben controlarse para evitar el riesgo de fallo estructural del buque con consecuencias tan desastrosas como la pérdida de vidas humanas, contaminación medioambiental, etc.

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el diseño de buques ha alcanzado una etapa en la que se evalúa la fiabilidad de las estructuras utilizando los módulos de simulación de diferentes programas de análisis de elementos finitos (FEA) [2]. Estos programas junto con las normas establecidas por las Sociedades de Clasificación y por la OMI proporcionan seguridad en el diseño y uso del buque durante su vida útil.

Aunque, la cuantificación numérica existe para describir los momentos de flexión del casco, las fuerzas de tracción y de compresión inducidas cuando el buque navega en aguas tranquilas o entre olas, en carga o en lastre, etc., las principales empresas de diseño de buques y las Sociedades de Clasificación todavía tienen muy pocos datos o cuantificación disponible para diferentes combinaciones de carga en diferentes estados del mar y en diferentes condiciones de viento a lo largo de las diferentes rutas comerciales de los buques. Por otra parte, en estos cálculos se considera la estructura del buque en su totalidad, no teniendo en cuenta cómo estas condiciones afectan a un refuerzo estructural o a una parte concreta del buque, así de ese modo, es muy difícil predecir la respuesta estructural del barco al entorno.

En la actualidad las diferentes tecnologías utilizadas para medir las deformaciones en los buques son básicamente las galgas extensiométricas, los sistemas de detección mediante Rayos-X y sensores de fibra óptica [3].

- Galgas extensiométricas:

Las galgas extensiométricas consisten esencialmente en un conductor o semiconductor de pequeña sección que se monta sobre la superficie a medir, de manera que sigue las pequeñas elongaciones de la superficie. A consecuencia de los esfuerzos la galga extensométrica sufre un cambio de resistencia. Una descripción detallada del empleo de galgas extensiométricas para medir esfuerzos es la realizada por Karl Hoffmann [4].

Las galgas extensiométricas también se utilizan en bancos de pruebas para estimar la fatiga del material y determinar su vida útil en función de los esfuerzos a los que puede estar sometido.

Recientemente, las galgas también se han utilizado para el desarrollo de un sistema de control remoto y un sistema experimental de telemetría para medir los esfuerzos sufridos, por un modelo de buque, en condiciones de mar reales [5], [6].

- Técnicas de rayos X o gamma:

La inspección mediante el uso de rayos X o rayos gamma, se basa en obtener una imagen de la zona o área a inspeccionar mediante la emisión

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

de dichos rayos. Cualquier tipo de defecto que pudiera haber en la zona inspeccionada se verá reflejado en la placa de la radiografía. Estas técnicas permiten determinar tensiones en materiales a escala microscópica a partir de distorsiones en la estructura de su red cristalina; por ejemplo, estudiando los cambios relativos en las distancias interatómicas. Con todo, este procedimiento está limitado a las capas más cercanas a la superficie, con una profundidad máxima de entre 5 y 15 μm .

La ventaja que ofrece este tipo de ensayo no destructivo es el registro permanente de los análisis realizados, ya que al quedarse todo reflejado en la placa de la radiografía, se puede utilizar para futuras inspecciones. Además, su uso es bastante notorio en la inspección de uniones soldadas, y por lo tanto, hace que sea uno de los métodos más utilizados en este sector [7].

- Sensores de fibra óptica:

Si bien existen diferentes tipos de sensores de fibra, todos ellos tienen en común el hecho de que el elemento sensible es la propia fibra óptica, y los elementos eléctricamente activos se encuentran únicamente en los extremos de la misma. De esta forma, la fibra óptica funciona simultáneamente como transductor y como medio de transmisión. Esta característica, junto con la capacidad de incorporar múltiples puntos de medida en una única fibra óptica, y el reducido peso y óptimas prestaciones de transmisión de información del cable de fibra, ofrecen importantes ventajas frente a otras tecnologías de monitorización.

Los sensores ópticos más usados hoy en día son los basados en difracción de Bragg. Consisten en una pequeña longitud de fibra óptica en cuyo núcleo se graban una serie de franjas (red de Bragg) con el fin de que el índice de refracción no sea constante, sino que varíe periódicamente a lo largo de la longitud de fibra. De esta forma, estas franjas o marcados funcionan como filtros que reflejan una determinada longitud de onda de la luz que ilumina la fibra óptica y dejan pasar todo el resto del espectro óptico.

Al aplicar una deformación uniforme a la red ya sea por esfuerzo mecánico, por dilatación térmica o por ambas combinadas, se modifica su periodo. Esto hace que se observe un desplazamiento del valor de longitud de onda de Bragg proporcional a la deformación de la misma. Esta propiedad capacita al sensor para que, pegado o embebido correctamente sobre el material, pueda comportarse como sensor local de deformaciones.

Ya en 1986 en la Conferencia sobre "*Offshore Technology*" se presentó un trabajo sobre potenciales aplicaciones para un sistema de sensor de tensión de fibra óptica [8].

Otras aplicaciones de fibra óptica en buques pueden verse en los siguientes artículos [9] [10] [11].

1.4. Sensores magnetostrictivos

Una de las propiedades más utilizadas para la fabricación de sensores de no contacto para la medida de esfuerzos y deformaciones es la magnetostricción.

Existen varios tipos de magnetostricción, pero en este estudio nos centraremos en la magnetostricción lineal.

La magnetostricción es la propiedad de los materiales ferromagnéticos que hace que cambien de forma al aplicarles un campo magnético. Este cambio de forma es debido a la reorientación de los dominios magnéticos en la dirección del campo magnético aplicado (Fig. 5)

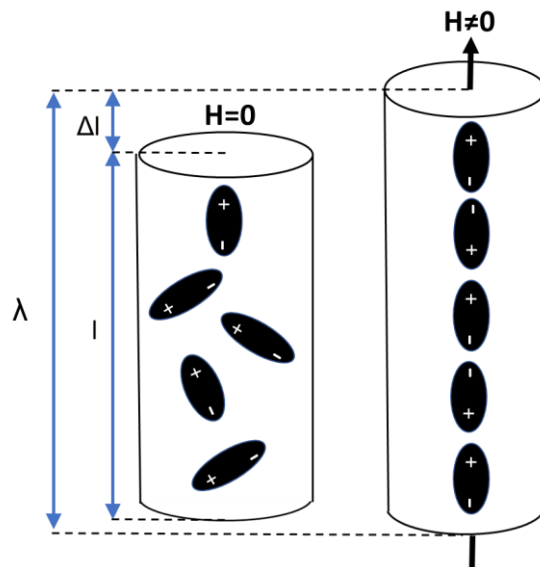


Fig. 5 Reorientación de los dominios magnéticos en la dirección del campo aplicado

Este fenómeno fue descrito por primera vez en 1842 por James Prescott Joule, que observó como una barra de hierro aumentaba su longitud al aplicarle un campo magnético en la dirección longitudinal.

La magnetostricción viene dada por:

$$/ = \frac{Dl}{l}$$

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

Al valor medido de λ cuando la imanación está saturada se denomina magnetostricción de saturación y se denota λ_s , y este valor puede ser positivo o negativo. Cuando la magnetostricción es positiva el material sufre un alargamiento en la dirección de la imanación, mientras que si es negativa el material se acorta en dicha dirección. La deformación depende de la imanación y, por tanto, del campo magnético aplicado.

En las últimas décadas, se ha realizado un esfuerzo considerable en la obtención de materiales magnetostrictivos con el fin de adecuarlos a la diferente demanda de los sensores magnéticos [12].

Inicialmente se usaron materiales monolíticos, como el terfenol-D ($Tb_xDy_{1-x}Fe_2$) que es un excelente material magnetostrictivo, sin embargo, su aplicación es bastante limitada por su fragilidad, por la dificultad para formar muestras con un gran volumen que impiden su utilización en grandes actuadores de fuerza adecuados para estructuras civiles de gran escala, por el alto coste de sus componentes y por sus altas pérdidas por corrientes de Eddy que impiden su utilización en detectores ultrasónicos.

Recientemente se han realizado estudios con aleaciones de Fe-Al y Fe-Ga [13] y los resultados obtenidos pueden abrir la posibilidad de usar estos materiales como sensores magnetostrictivos.

Si la magnetostricción es el cambio de longitud de un material al aplicarle un campo magnético externo, al efecto contrario, es decir, al cambio de la susceptibilidad magnética cuando el material sufre una tensión externa se le denomina magnetoestricción inversa o efecto Villari y es el fundamento de algunos de los sensores basados en materiales magnetostrictivos.

Este efecto está estrechamente relacionado con el valor de la magnetostricción del material. Si un material tiene magnetostricción positiva, se alarga al imanarse y, si se le aplica una tensión de tracción, se producirá un aumento de la imanación. Este fenómeno puede apreciarse en la forma de los ciclos de histéresis donde al comprimir el material de magnetostricción positiva se reduce la inducción residual (M_r) y se aumenta el campo coercitivo del material (H_c) (Fig.6).

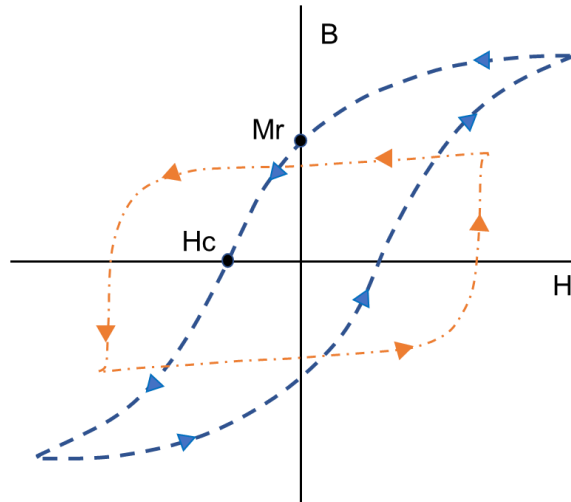


Fig. 6 Forma del ciclo de histéresis al comprimir el material

1.5. Materiales magnetoreológicos o magnetoactivos

Entre los distintos materiales que se pueden utilizar como elemento sensor en los sensores magnetostrictivos están los materiales magnetoactivos o magnetoreológicos. Estos materiales son capaces de tener respuesta a estímulos externos de características electromagnéticas y su uso está bastante arraigado en el desarrollo de sensores.

Aunque el primer estudio sobre el efecto magnetoreológico, fue publicado en 1940 por Jacob Rabinow, el interés por estos materiales no surgió hasta los años 90, con los trabajos realizados por Jolly et al [14].

Los materiales magnetoreológicos (MR) son aquellos que responden a la aplicación de un campo magnético con un cambio en sus propiedades mecánicas.

Pertenecen al grupo de los llamados materiales inteligentes ya que tienen la capacidad de cambiar una o más de sus propiedades ante la influencia de un estímulo externo. Es decir, las propiedades mecánicas de un MR pueden controlarse mediante la aplicación de un campo magnético externo. Estas propiedades se pueden cambiar de forma continua, rápida y reversible con la aplicación de dicho campo magnético.

Los MR están formados por nano o micro partículas magnetostrictivas suspendidas en una matriz no magnética. Esta matriz es un sólido portador, tal como gel, silicona, poliéster, etc., con elasticidad suficiente para permitir la orientación de las partículas ante el campo magnético externo aplicado. Debido a la elasticidad, a estos portadores sólidos se les denomina elastómeros y a la

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

mezcla resultante del portador o matriz elastómera con las partículas magnéticas se le denomina elastómero magnetoreológico (MRE).

Las partículas magnéticas más utilizadas en este tipo de materiales son de tipo ferromagnético, desde el hierro puro a aleaciones de hierro y cobalto, hierro al carbono y aleaciones de tierras raras.

Los MRE pueden clasificarse según varios parámetros como:

- ✓ Las propiedades de las partículas magnéticas.
- ✓ La naturaleza y densidad de la matriz (gel, silicona líquida, silicona sólida, poliéster, etc.)
- ✓ Los aditivos (aceite de silicio, polvos de vidrio, etc.)
- ✓ La naturaleza de las partículas
- ✓ La concentración de las partículas
- ✓ La distribución de las partículas
- ✓ El método de fabricación

Se han dedicado multitud de trabajos a la obtención de nuevos materiales mediante la variación de la matriz [15] [16] y el tipo, tamaño y concentración de las partículas magnéticas para adecuar sus propiedades mecánicas, magnéticas y eléctricas a distintas aplicaciones.

Las partículas dentro del elastómero pueden distribuirse de forma homogénea y aleatoria o pueden agruparse (por ejemplo, en estructuras columnares similares a cadenas). De esta manera se pueden establecer dos categorías de MRE:

- Isótropos: El composite se fabrica y cura sin la presencia de un campo magnético y, por tanto, las partículas magnéticas se alinean aleatoriamente en la matriz. (Fig. 7 a))
- Anisótropos: El composite se cura en presencia de un campo magnético que produce una alineación de las partículas a lo largo de las líneas de campo, formando estructuras columnares (cadenas) que permanecen después de finalizar el proceso de curado (Fig. 7 b))

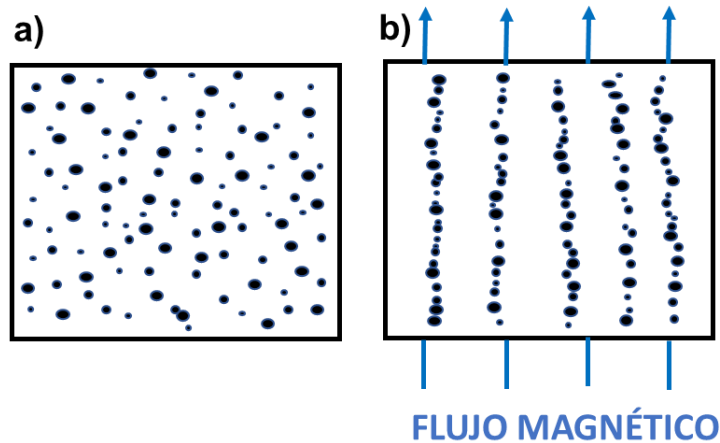


Fig. 7 a) Elastómero magnetoreológico isótropo, b) Elastómero magnetoreológico anisótropo

La distribución de partículas en la microestructura MRE está influenciada por muchos factores, como las fuerzas de interacción magnética entre partículas, la orientación y la fuerza del campo magnético, el tamaño de la muestra, la fracción de volumen de partículas, la temperatura, etc.

Las estructuras columnares de los MRE anisótropos restringen la movilidad del elastómero. La creación de estas cadenas de partículas orientadas en el elastómero conduce a un estado de energía magnética mínima [17]. Este estado de energía magnética se va incrementando a medida que se aplica un campo magnético externo, de tal manera que, cuanto mayor sea el campo magnético aplicado mayor es la energía mecánica necesaria para romper dichas estructuras que se oponen a la deformación del elastómero.

En la mayoría de los estudios el campo magnético se aplica paralelo a las cadenas de partículas con el fin de aumentar la interacción entre las partículas de dichas cadenas [14] [18].

En los MRE anisótropos el incremento en el módulo de elasticidad es mucho más significativo si la tensión aplicada es paralela al alineamiento de las partículas.

A este efecto se debe añadir el efecto de la magnetoestricción, en el que las partículas, con forma esférica y alargada, bajo la influencia del campo magnético, se convierten en dipolos, que giran en dirección del vector del campo magnético, lo que conduce a la deformación del elastómero [19]. Los momentos dipolares inducidos por el campo magnético en las partículas ferromagnéticas tienden a provocar un estado de mínima energía. Estas interacciones entre partículas en un campo magnético provocan su atracción

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

mutua, lo que también introduce una deformación en la matriz elastómera y, en consecuencia, también aumenta la rigidez del material [20].

En definitiva, los cambios de las propiedades de los MRE bajo la influencia de un campo magnético dependen en gran medida de la microestructura formada durante el proceso de curado. Las interacciones entre las partículas en un campo magnético las acercan, provocando deformaciones en la matriz del elastómero, lo que resulta en una mayor rigidez del MRE. Esto cambia las curvas de tensión-deformación [21].

Combinando el campo magnético y la tensión en estos materiales se obtienen una serie de fenómenos magneto-mecánicos interesantes para ser usados en distintas aplicaciones.

Como se ha dicho anteriormente, los MRE pertenecen al grupo de los denominados materiales inteligentes o multifuncionales. Generalmente, el término “material inteligente” se refiere a un tipo de material que puede cambiar sus propiedades físicas (rigidez, viscosidad, forma, color, etc.) bajo la influencia de varios estímulos externos [22].

Los materiales inteligentes se pueden utilizar como sensores o como actuadores. Los sensores fabricados con materiales inteligentes (Fig. 8) emplean, como señal de entrada, campos mecánicos como deformaciones, esfuerzos o temperaturas y, en base al correspondiente fenómeno físico, estos campos son transformados en señales de salida que pueden ser fácilmente medibles, y que generalmente implican campos eléctricos que producen diferencia de potencial eléctrico o campos magnéticos que inducen corriente eléctrica

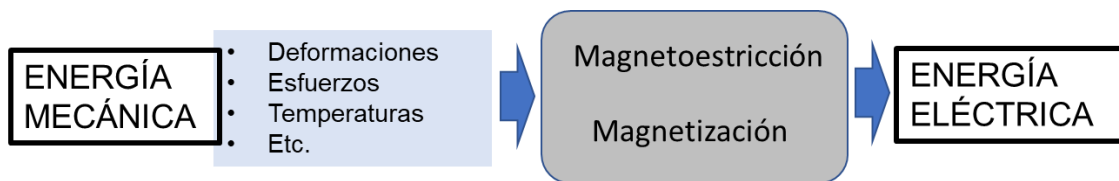


Fig. 8 Esquema de un sensor fabricado con materiales inteligentes

Los actuadores emplean como señales de entrada campos eléctricos, térmicos o magnéticos que mediante las propiedades del material activo son transformadas en una señal de salida mecánica como un campo de desplazamientos, deformaciones o esfuerzos, con la consiguiente generación de una fuerza que puede ser empleada en realizar un cierto trabajo.

Entre los diferentes materiales inteligentes los más versátiles son los piezoeléctricos y magnetostrictivos porque pueden operar como sensores o como actuadores

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales inteligentes más habituales y conocidos se pueden clasificar de la siguiente forma:

MATERIALES INTELIGENTES
Materiales con memoria de forma Aleaciones con memoria de forma Polímeros con memoria de forma Cerámicas con memoria de forma Aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma
Materiales electro y magnetoactivos Materiales electro y magnetoreológicos Materiales piezoeléctricos Materiales electro magnetostrictivos
Materiales foto y cromoactivos Fotoactivos Electroluminiscentes Fluorescentes Fosforescentes Cromoactivos Fotocrómicos Termocrómicos Electrocrómicos

El interés por los materiales MRE ha aumentado en los últimos años en distintos campos tales como:

- ✓ **Industria aerodinámica:** Debido a su capacidad para atenuar las vibraciones y absorber energía. El proyecto MESEMA “*Magnetoelastic Energy Systems for Even More Electric Aircraft*”, financiado por la Unión Europea entre los años 2004-2007 [16], tenía el objetivo de desarrollar sistemas a partir de materiales magnetoelásticos incorporados en transductores de vibraciones (que convierten la energía mecánica propia de las vibraciones en una señal eléctrica de salida) y que sirven para impulsar un sistema de actuadores destinado a aplicaciones en aeronaves. Este proyecto permitió el estudio de materiales magnetoelásticos y el desarrollo de sensores y módulos de control para integrarlos en estructuras inteligentes. También se desarrolló una tecnología de control de actuadores con materiales magnetoelásticos que sirve para reducir los niveles totales de ruido de banda ancha en la cabina de las aeronaves a turbo-reacción, a la vez que reduce apreciablemente las vibraciones en los componentes del fuselaje. Con

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

materiales similares también se consiguió una absorción de las vibraciones para reducir el nivel de alteraciones por ruidos en los helicópteros.[23], [24].

- ✓ Industria de la automoción, siendo la pionera en patentar un nuevo método para variar la rigidez en la suspensión de vehículos [25]. También se emplean estos materiales en el sistema de amortiguación, sustituyendo el aceite convencional por un fluido magnetorreológico que con la presencia de un electroimán permite al usuario variar la cantidad de amortiguamiento [17]. Los sensores registran las condiciones en carretera y los electroimanes controlan las partículas de hierro suspendidas en aceite dentro de los amortiguadores (Fig. 9).

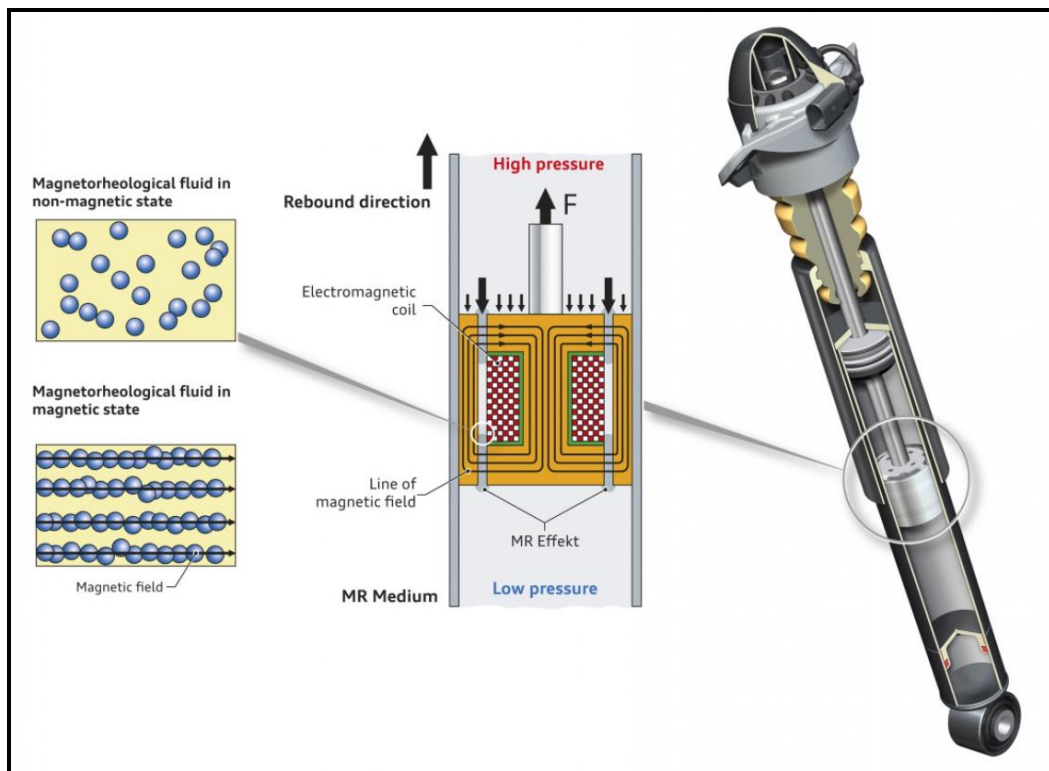


Fig. 9 Esquema de un amortiguador con fluido magnetorreológico.

<https://steemit.com/suspension>

Para el sistema de suspensión de vibraciones del asiento del vehículo [26]. Así como para los cinturones de seguridad y el sistema airbag para ajustar la fuerza de soporte al peso y tamaño del pasajero, etc.

- ✓ Ingeniería civil: En el campo de la ingeniería civil estos materiales se emplean en puentes, edificios o en cualquier otra estructura que necesite contrarrestar las vibraciones causadas por los terremotos y los movimientos producidos por las rachas de viento [27].

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

- ✓ Campo biomédico: Se han creado microrrobots flexibles a escala milimétrica basados en materiales magnetoelásticos y que inyectados en el torrente sanguíneo podrían realizar microcirugías localizadas y otras funciones. Estos microrrobots pueden flotar en un fluido, rodar por una superficie y dar saltos para evitar obstáculos. Están compuestos por una cinta rectangular de un elastómero de silicona (Ecoflex 00-10) en la que se han incrustado micropartículas magnéticas de neodimio-hierro-boro (NdFeB) con un diámetro de unos 5 μm . La superficie del microrrobot es hidrófuga y se puede hacer biocompatible. Aplicando campos magnéticos variables adecuados se puede lograr que realice movimientos oscilatorios que conducen a una locomoción multimodal [28].

También en el campo biomédico se trabaja con MRE para la detección y terapias de algunos cánceres [29] [30], para su empleo como contraste de imágenes de la resonancia magnética, para la liberación de fármacos de una forma más controlada [31], para la fabricación de músculos artificiales [32],[33]. Para la fabricación de microbombas de corazón sin válvulas [34], para detectar la presencia de patógenos como la Salmonella en los alimentos y superficies y así minimizar la propagación de enfermedades transmitidas por los alimentos y optimizar el control de los sistemas de saneamiento y calidad de las empresas procesadoras de alimentos. [35]. Para la detección de la bacteria Escherichia coli, [36] etc.

En este trabajo se pretende estudiar la magnetoestricción inversa o efecto Villari en distintos tipos de composites para el desarrollo de un sensor que permita medir los esfuerzos y deformaciones en la estructura de un buque. Con este tipo de sensor se podría controlar y registrar, de forma continuada, la evolución de dichos esfuerzos y deformaciones estructurales a lo largo de la vida útil del buque. Este registro permitiría evaluar la seguridad estructural del buque y la toma de las medidas preventivas oportunas para evitar el fallo estructural.

Capítulo 2: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se explican todas las técnicas experimentales utilizadas en este trabajo.

2.1. Horno de Arco.

El horno de arco utilizado es el modelo Mini Arc Melting System MAM-1 cuyo principio de funcionamiento es similar al de la soldadura por arco eléctrico convencional, pero a diferencia de ésta, el electrodo está situado en una cámara de vacío para evitar la corrosión. Las pastillas de aleación se introducen en la cámara sobre una placa base. Esta placa es de cobre y está refrigerada por una corriente continua de agua. Sobre la placa se coloca un crisol de cuarzo y todo el conjunto queda cerrado herméticamente en una cámara de vacío. Es importante asegurar que no haya oxígeno en el interior de la misma, por ello, se llena y vacía varias veces con gas inerte argón. Para poder producir el arco eléctrico es necesario que la cámara se encuentre presurizada con argón a unos 0,6 bares de presión.

Desde el exterior el operario, protegido por una pantalla y con la ayuda de un mando, manipula el electrodo para fundir homogéneamente las pastillas de aleación y así convertirlas en perlas de aleación (Fig. 10).

Por último, se deja enfriar el material y antes de abrir la cámara, se iguala la presión del interior con la atmosférica.



Fig. 10 Horno de arco

2.2. Sistema de enfriamiento ultrarrápido

Las perlas de aleación obtenidas en el horno de arco se funden en el horno de inducción del sistema de enfriamiento ultrarrápido (Fig.11).

El principio físico de funcionamiento de este horno es el de las corrientes de eddy.

Previamente al fundido, las perlas se introducen en un crisol con varios recubrimientos que forman capas ordenadas de adentro hacia afuera en el siguiente orden: nitruro de boro, wolframio y grafito. Estos materiales son excelentes conductores con un elevado punto de fusión y, por tanto, favorecen el paso de la corriente y el fundido de las perlas. El crisol, en su parte inferior, lleva un tapón de nitruro de boro con un pequeño orificio que permite la salida de la mezcla fundida. Las dimensiones del agujero varían en función del tipo y grosor de cinta que se quiera obtener.

Este crisol se rosca en el interior de la bobina inductora de corriente. Esta bobina es el elemento principal del conjunto, ya que genera el fenómeno físico de las corrientes de eddy en la muestra, y permite alcanzar la temperatura necesaria para el fundido de las perlas. Para estas aleaciones (descritas en los capítulos 3 y 4) esta temperatura puede variar entre los 1200°C- 1400°C.

El horno de inducción está dentro de una cámara que debe cerrarse herméticamente con atmósfera en vacío de aproximadamente 10^{-4} mbar. Una vez alcanzada la temperatura de fusión, el material es expulsado con una sobrepresión de aproximadamente 6 bares obtenida por eyección de gas argón, hacia la rueda de enfriamiento ultrarrápido. El material fundido impacta sobre esta rueda de cobre, de 200 mm de diámetro, que tiene una gran capacidad de absorción de calor, lo que permite el enfriamiento del material a razón de un millón de grados por segundo. La rueda gira a aproximadamente a 20 m/s permitiendo la proyección del material hacia un tubo de varios metros de longitud. Esta técnica permite la solidificación rápida del material fundido favoreciendo la formación de láminas finas conocidas como cintas.

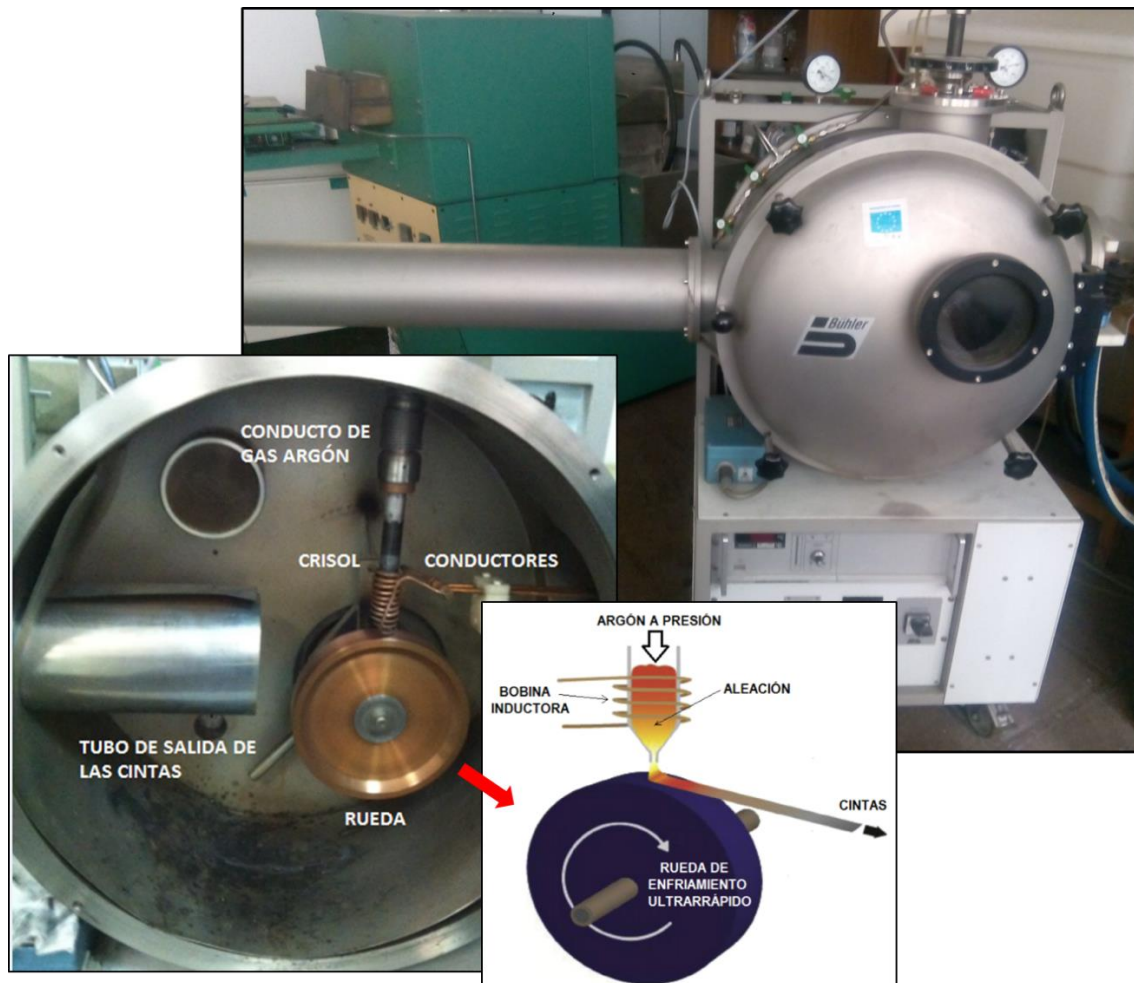


Fig. 11 Horno de inducción y sistema de enfriamiento ultrarrápido

2.3. Fabricación de polvos

Las cintas descritas en el apartado anterior se recortaron manualmente para proceder a la molienda mecánica para la obtención de polvos. Para ello, se emplearon dos tipos de molinos:

- Molino tipo Attritor ball-mill en cuyo interior se introducen las cintas recortadas y unas bolas de acero de 5 mm de diámetro. El funcionamiento se basa en el giro de un eje principal al que se unen unas paletas que permiten el movimiento de las bolas de acero que producen la molienda de las cintas. Este mecanismo se observa en la Fig. 12. Dado que el tamaño del grano varía en función de las horas de molienda, se han establecido unas 30 horas para obtener un tamaño de partícula de aproximadamente 5 μm . Esta molienda mecánica fue realizada por el Grupo de Investigación Metalurgia e Ingeniería de los Materiales de la Universidad de Sevilla con el que estamos colaborando para estos trabajos.

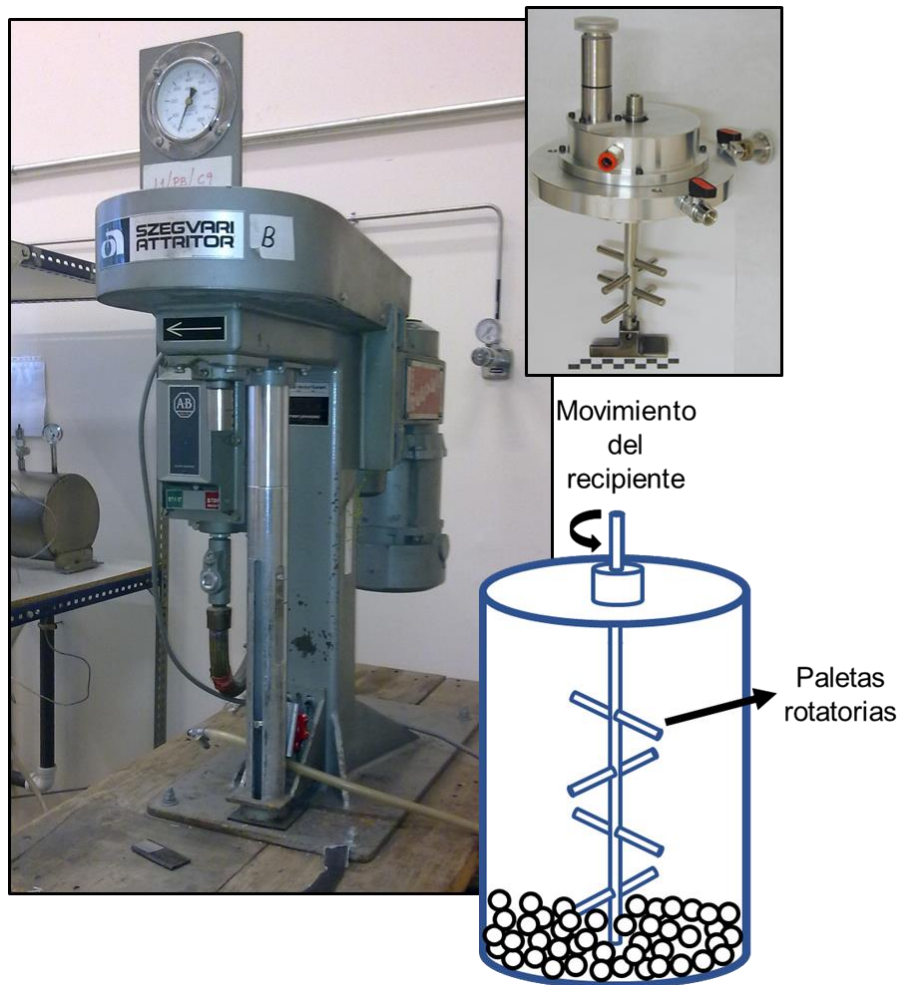


Fig.12 Molino Attritor ball-mill y esquema de funcionamiento

- Molino planetario PM 400-RETSCH cuyo funcionamiento consiste en introducir el material de molienda en unos recipientes junto a las bolas de molienda de acero. Estos recipientes van colocados de forma excéntrica sobre una plataforma principal que gira en sentido contrario al de los recipientes de molienda (Fig. 13). El movimiento de las bolas de acero dentro de los recipientes es afectado por el efecto Coriolis. La diferencia de velocidad entre las bolas y los recipientes se traduce en una acción combinada de fuerzas de choque y fricción que libera gran cantidad de energía dinámica y que favorece el alto grado de trituración de este tipo de molinos. Esta molienda mecánica fue realizada en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo.

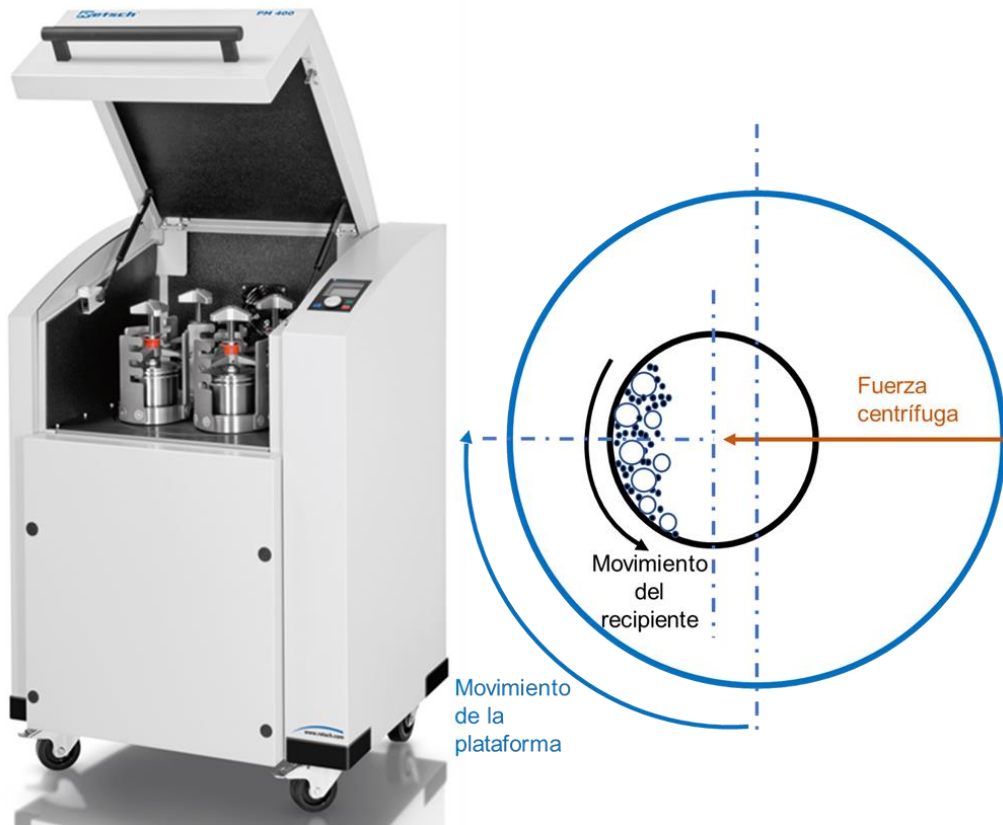


Fig. 13 Esquema de funcionamiento del molino planetario

2.4. Fabricación de composites

Se define composite (Fig.14) como un material integrado por una mezcla o combinación de dos o más nano o microconstituyentes que difieren en forma y composición química y que son esencialmente insolubles entre sí. En definitiva, son aquellos en los que la sustancia componente es un refuerzo (conocido por fibra o partícula) soportado por otra fase que actúa como material aglutinante (conocido como matriz).



Fig. 14 Constituyentes de un composite

Capítulo 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las matrices utilizadas para este trabajo fueron:

- Matriz polimérica de resina de poliéster (Crystic R115PA)
- Matriz polimérica de resina de poliéster reforzada con fibra de vidrio de clase E. En algunos composites se añadió la fibra de vidrio en forma de hilos en el sentido longitudinal, y en otros, en polvo (troceado fino con un tamaño de fibra < 1 mm).
- Matriz de silicona sólida (Ceys Ms-Tech)
- Matriz de silicona líquida (Quilosa professional MS Líquida)

El proceso de fabricación de los composites varía en función de la matriz utilizada, por ello, se describe primero el proceso de fabricación de los composites con matriz polimérica y, a continuación, los de matriz de silicona.

- **Matriz polimérica:** Se fabricaron composites de resina de poliéster con polvos magnéticos de Fe₈₁Al₁₉ y de Fe₇₅Ga₂₅, y composites de poliéster reforzados con fibra de vidrio y polvos magnéticos de la misma composición. En este último caso, se utilizaron hilos de fibra de vidrio colocados longitudinalmente y polvos de fibra de vidrio distribuidos al azar. Tras varias pruebas, el porcentaje de fibra de vidrio elegido fue del 10%, el valor máximo admisible para la fibra en polvo.

El procedimiento de fabricación de los composites de poliéster y polvos magnéticos consiste en mezclar las cantidades de resina de poliéster y de polvos magnéticos en función del porcentaje deseado, del volumen de la probeta y de las densidades de ambos materiales. Es necesario añadir al poliéster un pequeño porcentaje de catalizador para favorecer la curación. La mezcla se hace de forma manual con un agitador y, una vez homogénea, se vierte en un molde cilíndrico previamente recubierto por un desmoldante. La mezcla se deja curar a temperatura ambiente durante aproximadamente 48 horas.

Para la fabricación de los composites de poliéster y polvos magnéticos reforzados con fibra de vidrio en forma de hilos, se ha seguido el procedimiento de relleno por capas. Esta técnica consiste en pesar cada elemento en función del porcentaje deseado, del volumen de la probeta y de las densidades. Se mezcla el poliéster, el catalizador y los polvos magnéticos de la misma manera descrita en el apartado anterior para formar la masa aglutinante. Sobre un molde cilíndrico abierto en sentido longitudinal y recubierto por desmoldante se van colocando capas de hilos de fibra de vidrio en sentido longitudinal. Cada una de estas capas es impregnada por la masa aglutinante hasta rellenar el cilindro. Como en el caso anterior, se deja secar unas 48 horas.

Capítulo 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la fabricación de los composites de poliéster, polvos magnéticos y fibra de vidrio en polvo se procedió al picado manual de la fibra hasta obtener un troceado fino de un tamaño inferior a 1mm. A continuación, se pesaron cada uno de los elementos de la misma manera descrita anteriormente, y se mezcló el conjunto hasta obtener una mezcla uniforme para rellenar el molde cilíndrico. El tiempo de secado fue el mismo que en los casos anteriores.

- **Matriz de silicona:** En este caso se ha utilizado silicona sólida (Ceys Ms-Tech) y silicona líquida (Quilosa professional MS Líquida). Con la balanza de precisión se realiza el pesaje de la cantidad de polvos magnéticos y de silicona correspondientes a los porcentajes deseados. Ambos elementos se mezclan de forma manual con ayuda de un agitador a temperatura ambiente hasta obtener una mezcla homogénea. Con ayuda de una jeringa se introduce la mezcla en el molde. En este caso, se han utilizado dos tipos de moldes, uno cilíndrico para los composites de silicona sólida y, otro prismático (3 mm de espesor) y abierto para la silicona líquida ya que necesita humedad para favorecer su secado (Fig.15). El tiempo de curado para los composites de silicona sólida es de aproximadamente 72 horas y para los de silicona líquida 5 o seis días.

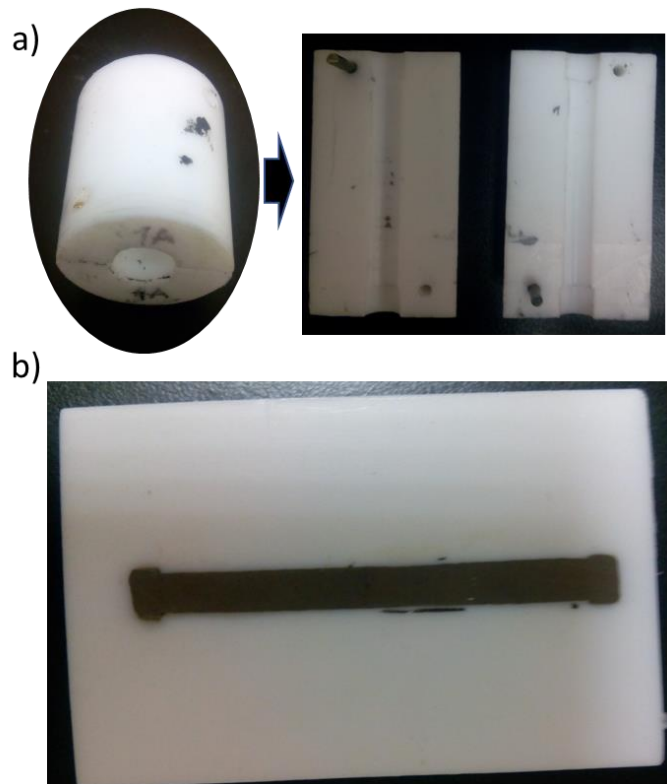


Fig. 15 Moldes para la fabricación de composites a) silicona sólida y poliéster b) silicona líquida

2.5. Caracterización estructural.

Para la caracterización estructural de las muestras se han utilizado las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

- La técnica de difracción de rayos X (DRX) se emplea para la identificación de las fases cristalinas de un material. Consiste en hacer incidir un haz de radiación electromagnética sobre la materia, de manera que cada uno de los átomos se convierte en un centro emisor de radiación con la misma longitud de onda.

Esta caracterización estructural fue realizada por el Grupo de Investigación Metalurgia e Ingeniería de los Materiales de la Universidad de Sevilla. El equipo XDR utilizado en este trabajo es el Bruker D8 Advance (Fig. 16)

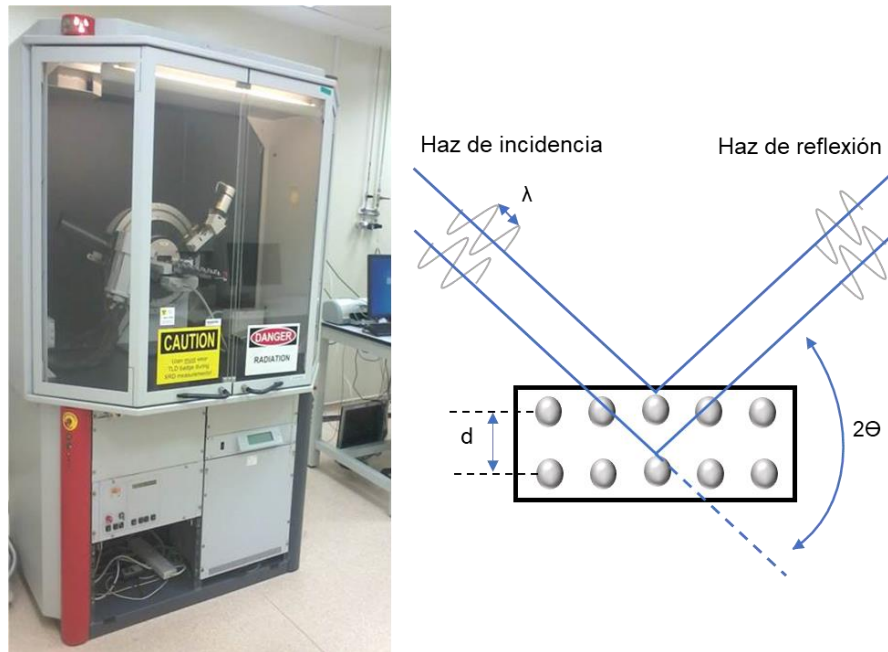


Fig. 16 Equipo XDR Bruker D8 Advance

- La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) se utiliza para la caracterización superficial de materiales y, por tanto, nos permite obtener información morfológica de los materiales.

Esta técnica consiste en focalizar un haz de electrones para barrer la superficie de la muestra. Las interacciones entre el haz y la muestra dan como resultado la emisión de fotones y electrones que se captan en detectores adecuados para la obtención de la información de la muestra.

Capítulo 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las principales propiedades del SEM son la alta resolución y la gran profundidad de campo que le da aspecto tridimensional a las imágenes.

El equipo SEM utilizado en este trabajo es el modelo JEOL-6460LV perteneciente a los servicios científico-técnicos de la Universidad de Oviedo. (Fig. 17).



Fig. 17 Equipo SEM JEOL-6460LV. www.jeol.co.jp

- La técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) permite la observación directa, sobre una superficie fluorescente, de la imagen formada por los electrones que atraviesan una capa fina del material analizado. Una vez que el haz ha traspasado el material, pasa por una serie de lentes magnéticas encargadas de ampliar y enfocar la imagen de la muestra sobre una placa fluorescente.

El equipo TEM utilizado en este trabajo es el modelo JEOL-JEM 2100 perteneciente a los servicios científico-técnicos de la Universidad de Oviedo. (Fig. 18)



Fig. 18 Equipo TEM JEOL-JEM 2100

2.6. Caracterización mecánica.

Para la caracterización mecánica de los composites se han utilizado las técnicas de microindentación (curvas P- h) y ensayos de tracción.

- Los ensayos de microindentación consisten en presionar un indentador sobre la superficie de la muestra dejando una impresión sobre el material. Dependiendo de la carga máxima aplicada y de la geometría de la huella dejada se pueden obtener parámetros como la dureza o el módulo de elasticidad del material.

En estos ensayos se imprime sobre la muestra, que está en reposo sobre una plataforma rígida, un marcador o indentador de geometría piramidal bajo una carga estática conocida. El área de contacto proyectada se mide después de retirado el indentador. De esta manera se obtienen las curvas P-h que representan la penetración medida en μm en función de la fuerza aplicada medida en N.

Para cada muestra se han realizado varios ensayos y con los datos obtenidos se hizo un tratamiento estadístico ya que las propiedades del material pueden cambiar bastante en zonas muy próximas.

Estas medidas fueron hechas por el Dpto. Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte de la Universidad de Sevilla, con el sistema

MTR/50-50/NI utilizando el software Scratch Test de MICROTEST (Fig. 19)

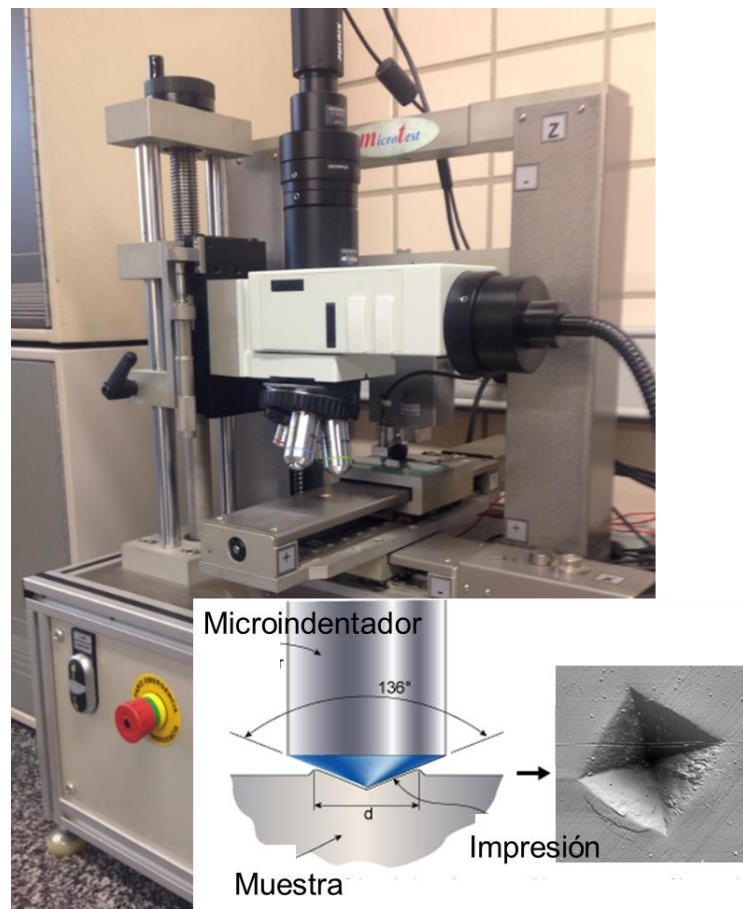


Fig. 19 Sistema microindentación MTR/50-50/NI

- En los ensayos de tracción se somete cada probeta normalizada a un esfuerzo axial de tracción creciente para determinar el módulo de elasticidad o módulo de Young. Este parámetro indica la relación existente entre los incrementos de los esfuerzos aplicados ($\Delta\sigma$) en el ensayo de tracción y los incrementos de deformación longitudinal unitaria ($\Delta\varepsilon$) producidos.

El proceso para la realización de las medidas de tracción consiste en colocar cada probeta entre las mordazas de la máquina de tracción aplicándoles la presión necesaria para que no se produzca el deslizamiento del material por las mismas. A continuación, se coloca el extensómetro en la probeta. La función de este elemento es medir el alargamiento entre sus propias fronteras en vez de medir el desplazamiento de las mordazas, lo que aportará una mayor exactitud en los resultados finales.

Capítulo 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para estos ensayos de tracción se ha utilizado la máquina MTS 400/M del laboratorio de magnetismo de la Escuela Superior Marina Civil de Gijón (Fig. 20 a)) y la máquina INSTRON 5582 del Departamento de Ciencia de los Materiales de la Universidad de Oviedo (Fig.20 b)). Para la adquisición de datos y para el tratamiento de las medidas experimentales la máquina de tracción está conectada a un PC con el programa informático TestWorks.

En el programa TestWorks utilizado se establece la velocidad de desplazamiento del carro y la frecuencia de muestreo en la toma de datos. Una vez iniciado el ensayo, se hace un seguimiento continuo del gráfico y los datos, tanto de tensión como de desplazamiento, con el fin de detectar cualquier problema durante la prueba.

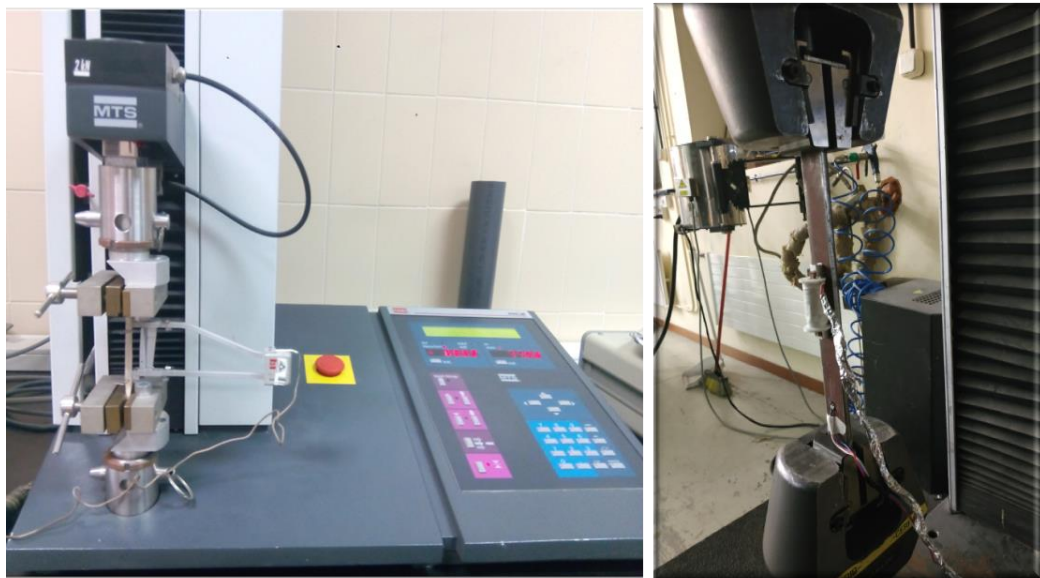


Fig. 20 a) Máquina de tracción MTS 400/M. b) Máquina de tracción INSTRON 5582

2.7. Caracterización magnética.

La caracterización magnética de las cintas y de los composites se realizó con un magnetómetro de muestra vibrante y la magnetostricción con galgas extensiométricas.

La caracterización magnética consiste en hacer vibrar una muestra imanada en el interior de un electroimán. Al variar el campo magnético aplicado se produce una variación del flujo magnético de la muestra que se transforma en una diferencia de potencial en una bobina.

Capítulo 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Esta diferencia de potencial depende del momento magnético de la muestra y teniendo su masa podemos obtener la imanación de la misma para diferentes campos magnéticos. (Fig. 21)

En nuestro caso se ha utilizado el magnetómetro de muestra vibrante (EV9 VSM 2,2T) de los servicios científico-técnicos de la Universidad de Oviedo.

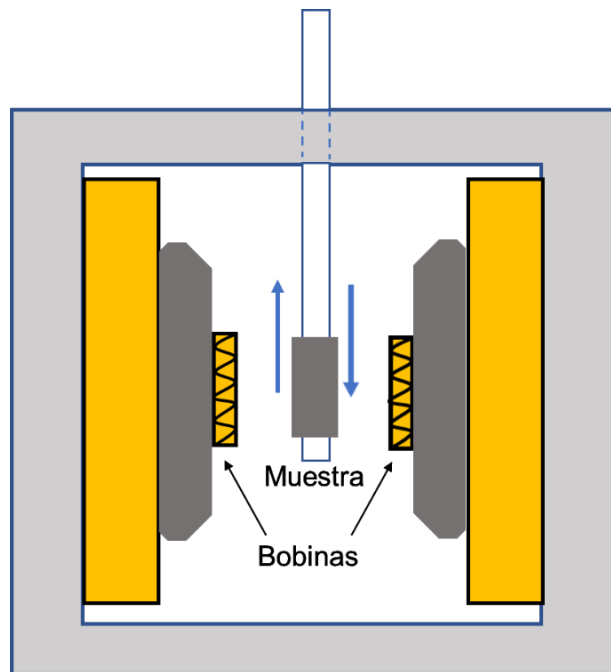


Fig. 21 Esquema de magnetómetro de muestra vibrante

Para la medida de la magnetostricción se utilizaron galgas extensiométricas. Las galgas consisten en un hilo conductor muy fino en forma de rejilla, como muestra la Fig. 22, que se utilizan frecuentemente para medir la deformación de los materiales por su simplicidad comparada con otros métodos. Sus principales ventajas son subbajo coste, que es un método de medida muy sensible a los cambios de longitud y que su uso es posible para un amplio rango de temperaturas.

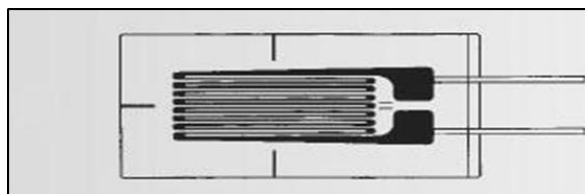


Fig. 22 Galga extensiométrica para la medida de deformaciones uniaxiales

Capítulo 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El fundamento de medida de deformaciones con galgas se basa en el pequeño cambio de resistencia eléctrica de los conductores eléctricos al someterles a tensión mecánica.

En nuestro caso, las galgas utilizadas son de la marca HBM con las siguientes características:

- Longitud de rejilla: 0,6 mm
- Resistencia $120\Omega \pm 0,35\%$
- Factor de galga (K) $1,73 \pm 1,5\%$

Para realizar las medidas de magnetostricción es necesario pegar la galga extensiométrica sobre la superficie del composite o de la cinta a medir. Este proceso es laborioso y para evitar errores en las medidas es necesario que la superficie de la muestra esté libre de polvo, grasa o cualquier otro contaminante. Cada una de las muestras se limpiaron con acetona.

Para no tocar directamente la galga durante su colocación y pegado en la muestra se protegen, con una fina tira de teflón, tanto las patillas de la galga como la rejilla de medida. Con la ayuda de cinta adhesiva se transporta la galga hasta la muestra a medir, donde se pega a su superficie con Cianocrilato Z70.

A continuación, se sueldan las patillas de la galga y los cables del instrumento de medida de la deformación a un contacto eléctrico. El conjunto se sitúa sobre un portamuestras roscado a un soporte que se introduce entre los polos de un electroimán (Fig. 23).

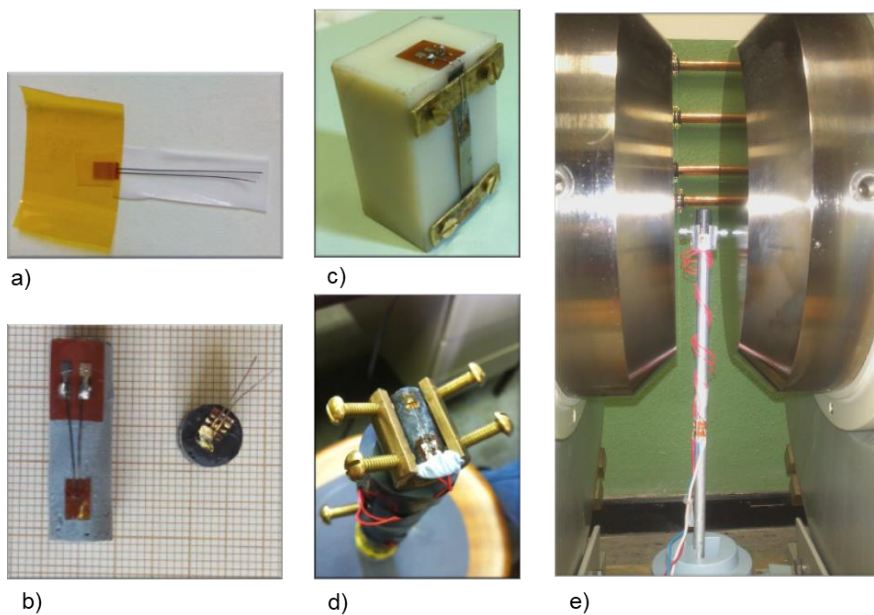


Fig. 23. a) y b) galgas extensiométricas. c) y d) Portamuestras para cintas y composites. e) Soporte para colocar la muestra en el electroimán.

Finalmente, se toman las medidas de la deformación en función de la variación de la intensidad del campo magnético. La señal producida en la galga tras la deformación se mide en un amplificador portátil diseñado por TML para la medida de esfuerzos y deformaciones usando galgas extensiométricas como sensores (TC-31K). Este equipo dispone de varias resistencias internas que completan el circuito con la galga extensiométrica que se conecte, permitiendo, con el sistema de puente de Wheatstone, medir variaciones de resistencia desde $10^{-4} \Omega$ hasta $10^{-2} \Omega$.

Todos los ensayos de magnetostricción fueron efectuados en nuestro Laboratorio de Magnetismo de la Facultad de Ciencias de Oviedo.

2.8. Sistema medida efecto Villari

La medida del efecto Villari se ha llevado a cabo en nuestro laboratorio utilizando una instalación desarrollada en el trabajo final de grado “Diseño y construcción de una instalación para la medida de efectos magnetomecánicos en composites magnéticos” bajo mi dirección, en 2016.

Para la medida del efecto Villari hay que tener en cuenta que al aplicar una tensión mecánica a un material magnetostrictivo la imanación de este material varía, esta variación de la imanación va a dar lugar a una variación del flujo magnético a través de un carrete que rodea a la muestra.

Esta variación de flujo magnético en el carrete da lugar a una fuerza electromotriz inducida que de acuerdo con la ley de Faraday será:

$$V(t) = -N \frac{\partial}{\partial t} \iint \vec{B} \cdot d\vec{S}$$

Siendo \vec{B} el campo magnético, $d\vec{S}$ la superficie elemental y N el número de vueltas del carrete.

Esta señal se lleva a un flúxmetro que obtiene la variación de flujo mediante la integración de esta fuerza electromotriz:

$$\Delta\Phi = -\frac{1}{N} \int_1^2 V(t) \cdot dt$$

Para medir el efecto Villari en nuestros composites utilizamos el montaje que se puede ver en la Fig. 24:

Capítulo 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

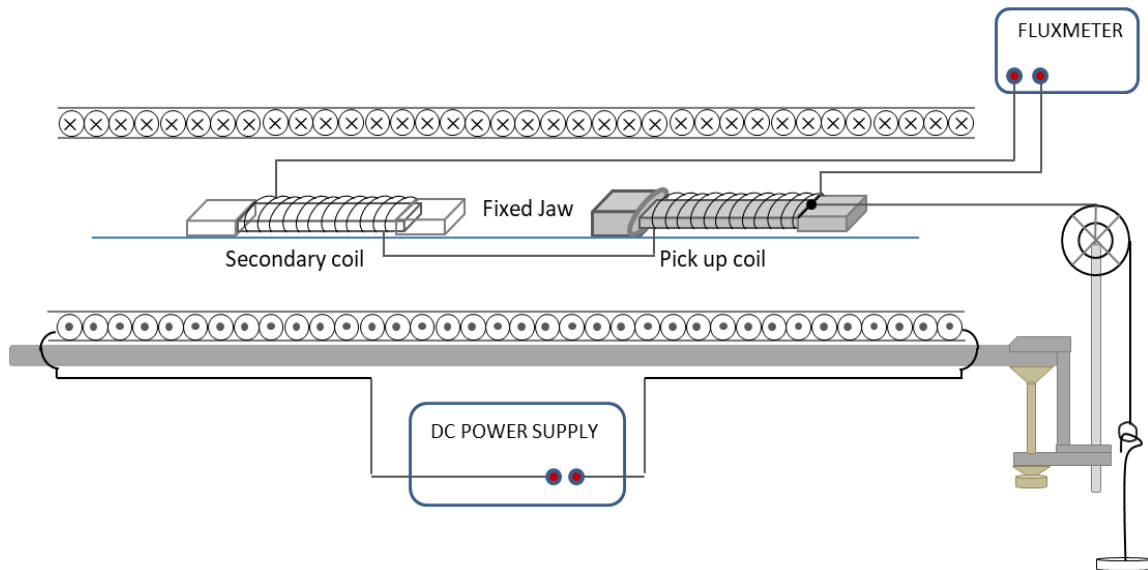


Fig. 24 Esquema del sistema de medida efecto Villari.

Este sistema de medida consiste en una fuente de alimentación con un amperímetro conectado en serie para saber la intensidad de corriente que estamos aplicando. Esta fuente de alimentación proporciona corriente eléctrica a una bobina primaria para imanar la muestra. Esta bobina tiene un diámetro interno de 50 mm y está formada por 360 vueltas de alambre de cobre de 1 mm de diámetro y genera un campo magnético máximo de 2mT/A^{-1} . La señal Villari se obtiene por medio de un flúxmetro que está conectado en serie a una bobina en cuyo interior se aloja la muestra y a otra bobina secundaria colocada en serie oposición a la primera. Estas bobinas tienen un diámetro interno de 7 mm y están formadas por 20.000 vueltas de alambre de cobre de 0,05 mm de diámetro.

En uno de los extremos de la muestra se fija una pinza de un material paramagnético (aluminio) y, en el otro, se hace firme un hilo en el cual se cuelgan los diferentes pesos para aplicar la tensión de tracción a la muestra y así medir la variación de flujo magnético ($\Delta\Phi$) que experimenta al ir deformándose.

Las mediciones del efecto Villari se han realizado en un ciclo de carga/descarga de cinco para asegurar la repetitividad de los resultados.

La calibración del carrete primario se muestra en la Fig. 25:

Curva de calibración del carrete

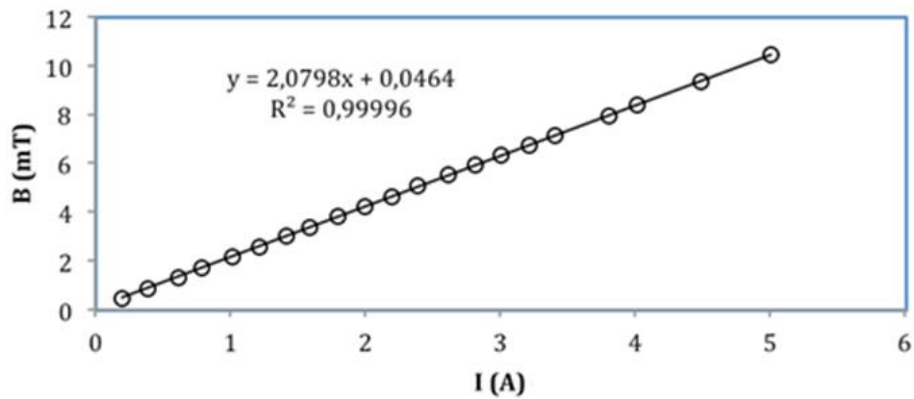


Fig. 25 Curva de calibrado del carrete primario.

La tensión en la muestra se aplica colgando pesos de la misma ayudándonos de una polea de rozamiento despreciable. Conociendo el valor de estos pesos calculamos la tensión aplicada y representamos el valor de Φ respecto de la tensión. Como conocemos las dimensiones de la probeta, sabemos que el valor de la tensión viene dado por la siguiente expresión:

$$T = \frac{m \cdot g}{a}$$

Donde "T" representa la tensión, "m" la masa, "g" la gravedad y "a" el área transversal de la probeta.

Capítulo 3: COMPOSITOS DE Fe-Al

3.1. Fabricación de cintas de FeAl

La aleación elegida para la fabricación de estas cintas fue de $Fe_{81}Al_{19}$ por su alta magnetostricción. Para la fabricación se partió de polvos de alta pureza (99,9%) de Fe y Al.

Los polvos de ambos metales se pesaron por separado en una balanza de precisión y se mezclaron manualmente en un mortero hasta obtener una mezcla homogénea. Las cantidades de Fe y Al se calcularon en función de su peso molecular para obtener pastillas de amalgama de aproximadamente 6 gramos.

Esta mezcla se introdujo en un molde cilíndrico cerrado con un pistón de acero y con la ayuda de la prensa hidráulica se formaron pastillas de amalgama (Fig. 26).

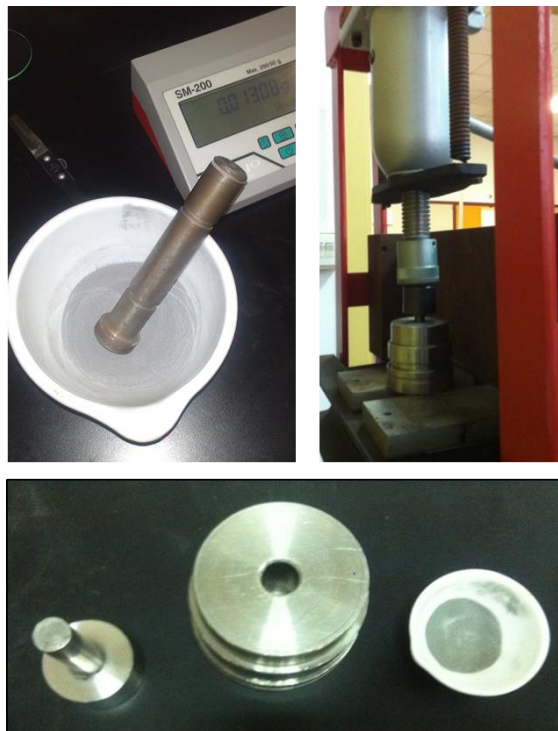


Fig. 26 Mezcla en mortero y molde cilíndrico para prensado hidráulico.

Como ya se ha explicado en el apartado 2.1 estas pastillas se convirtieron en perlas de aleación en el horno de arco en atmósfera de vacío.

Las perlas así obtenidas se convierten en cintas con el sistema de enfriamiento ultrarrápido descrito en el apartado 2.2. Para ello, las perlas del material aleado

se introducen en el crisol con un tapón de nitruro de boro con un agujero circular de 2 mm. Este crisol se sitúa roscado al conducto de gas argón en el interior de la bobina inductora de corriente. Desde el exterior puede controlarse la altura del crisol con respecto a la rueda de enfriamiento ultrarrápido.

Cerrada la cámara y hecho el vacío, desde el exterior con ayuda de un medidor digital de temperatura y de una sonda pirométrica, se controla el fundido de las perlas. La temperatura de fundido para esta aleación de $\text{Fe}_{81}\text{Al}_{19}$ es de aproximadamente 1400°C . El material fundido es proyectado hacia la rueda de enfriamiento ultrarrápido que gira a aproximadamente $17,5 \text{ m/s}$. El sentido de rotación de esta rueda proyecta el material fundido hacia un tubo de varios metros de longitud. En este paso la aleación se solidifica rápidamente favoreciendo así la formación de las cintas de aleación. Estas cintas tienen unas dimensiones de aproximadamente 2 mm de ancho y $60 \mu\text{m}$ de espesor.

3.2. Fabricación de polvos de FeAl.

Estas cintas de $\text{Fe}_{81}\text{Al}_{19}$ fueron recortadas manualmente antes de ser molidas. La molienda se realizó en un molino de bolas tipo Attritor en una vasija de acero inoxidable refrigerada por agua. Las bolas que se utilizaron para la molienda son de acero inoxidable de 5 mm de diámetro.

Durante el proceso de molienda se empleó un 4% en peso de benceno para impedir que las partículas de menor tamaño se soldasen unas con otras. La razón por la que se utiliza el benceno en estos procesos es que sus moléculas son muy estables debido a la alternancia de enlaces dobles y simples entre sus átomos de carbono, lo que implica una baja descomposición durante el proceso de molienda. La molienda se llevó a cabo por impacto y cizallamiento a 400 rpm bajo atmósfera inerte de nitrógeno a 15°C . Los tiempos de molienda fueron de 4, 7, 10, 30 y 100 horas.

La técnica de molienda mecánica es un proceso que no está libre de contaminación. La propia atmósfera, el agente de control de proceso (C_6H_6 Sigma-Aldrich) así como los medios de pulido podrían transferir algunos niveles de elementos no deseados a la molienda. Por lo tanto, se utilizó un analizador para evaluar la cantidad de carbono, hidrógeno y nitrógeno presente en las cintas molidas. La tabla I muestra el nivel de carbono, hidrogeno y nitrógeno presentes en las partículas en función del tiempo. Como puede observarse, podría haberse producido cierta contaminación durante el proceso de molienda, bien debida a la atmósfera de nitrógeno y/o al agente de control de procesos. Las cintas recortadas parecen capturar rápidamente y conservar una pequeña cantidad de nitrógeno (menos del 0.170% peso). Datos semejantes aparecen recogidos en distintos artículos [37] [38].

Con respecto al nivel de contaminación del carbono, en la muestra de FeAl-4H (1,711% peso), podría deberse a que al principio del proceso de molienda el benceno se transfiere a los trozos de cinta recortada pero no se distribuye homogéneamente a lo largo de todo el polvo. A medida que avanza la molienda, el benceno se distribuye de forma más homogénea, y se va incorporando en la matriz metálica [39].

La contaminación por carbono e hidrógeno del polvo se reduce de alguna manera con el tiempo de molienda no pudiéndose descartar la sublimación de benceno. De hecho, los niveles presentes de carbono, hidrógeno y nitrógeno están cerca de valores publicados en otros artículos relacionados [40], siendo niveles muy bajos y aceptables de contaminación. Los valores de estos niveles de contaminación se muestran en la Tabla I.

Muestra	%C	%H	%N
FeAl 4h	1.711	0.225	0.153
FeAl 7h	0.386	0.016	0.039
FeAl 10h	1.044	0.022	0.097
FeAl 30h	0.854	0.016	0.043
FeAl 100h	0.471	0.022	0.128

Tabla I. Muestra los niveles de contaminación (at.%) de carbono, hidrogeno y nitrógeno de polvos de FeAl.

3.3. Caracterización estructural y magnética de los polvos de FeAl

Para la caracterización estructural de los polvos de FeAl se hizo un estudio tanto de la evolución del tamaño de partícula mediante la técnica de difracción láser, así como un estudio de la morfología mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM).

Se llevó a cabo la difracción de rayos X para los polvos de Fe-Al a los diferentes tiempos de molienda. Las mediciones se hicieron de 25° a 90° a intervalos de 0,015° a temperatura ambiente. El tamaño de la cristalización del polvo durante la molienda fue determinado por el método Rietveld empleando el software Topas 4.2. [41].

En la tabla II se muestra el tamaño medio ponderado del volumen de las partículas (μm), el tamaño de los cristales (nm) y la deformación del retículo cristalino (%) de las partículas de polvo para los diferentes tiempos de molienda.

Tiempo de molienda (h)	Promedio diámetro de las partículas (µm)	Tamaño del cristal (nm)	Deformación retículo cristalino (%)
4	421	12.0	-
7	344	12.4	0.08
10	23.3	5.6	0.33
30	25.1	6.8	0.37
100	26.0	6.7	0.43

Tabla II. Muestra el diámetro promedio de las partículas, tamaño del cristal y deformación del retículo cristalino para los diferentes tiempos de molienda.

Como puede observarse el tamaño del cristal es menor de 7 nm después de 10 h, lo que indica una nanocrystalización rápida. Después de 10 h de molienda hay un aumento del tamaño del cristal. Se ha obtenido un resultado similar por Zeng y Baker en polvos de FeAl [42], atribuyendo este comportamiento a una recristalización y/o crecimiento del grano. La deformación del retículo cristalino aumenta continuamente con el tiempo de molienda.

Estos resultados se explican porque la molienda no produce solamente la reducción del tamaño de partícula del material sino también un proceso de soldadura en frío. Así que, en nuestro caso, en las primeras etapas de molienda (hasta las 10 h) se produce un refinamiento del material con una reducción en el tamaño de las partículas, pero, cuando el tiempo de molienda aumenta se produce la soldadura en frío lo que provoca un aumento en el promedio de tamaño de las partículas.

En las siguientes figuras se muestra la evolución del tamaño de partícula en función del tiempo de molienda. Después de 4 h (Fig. 27) los tamaños de partícula varían de unos pocos µm a más de 1000 µm.

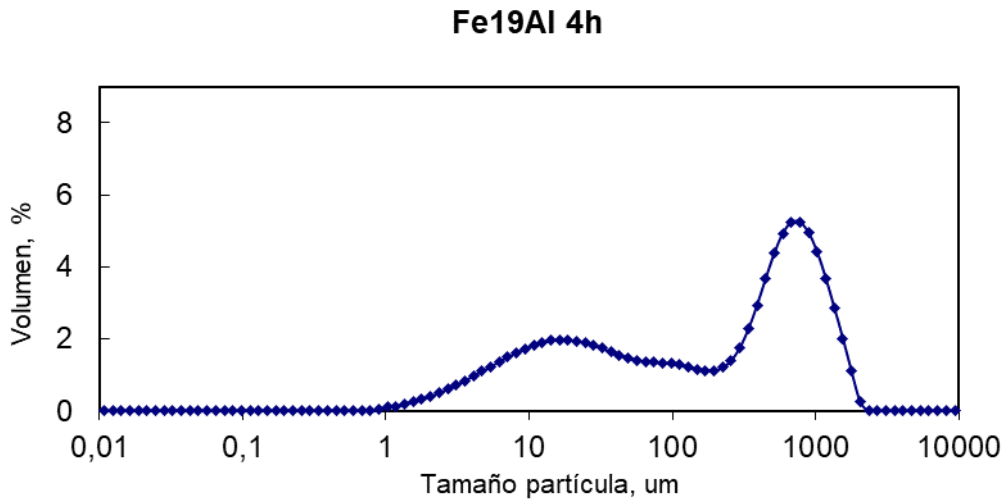


Fig. 27 Evolución del tamaño de partícula para 4h de molienda

Después de 7 h de molienda (Fig. 28), la distribución del tamaño no cambia de manera sustancial.

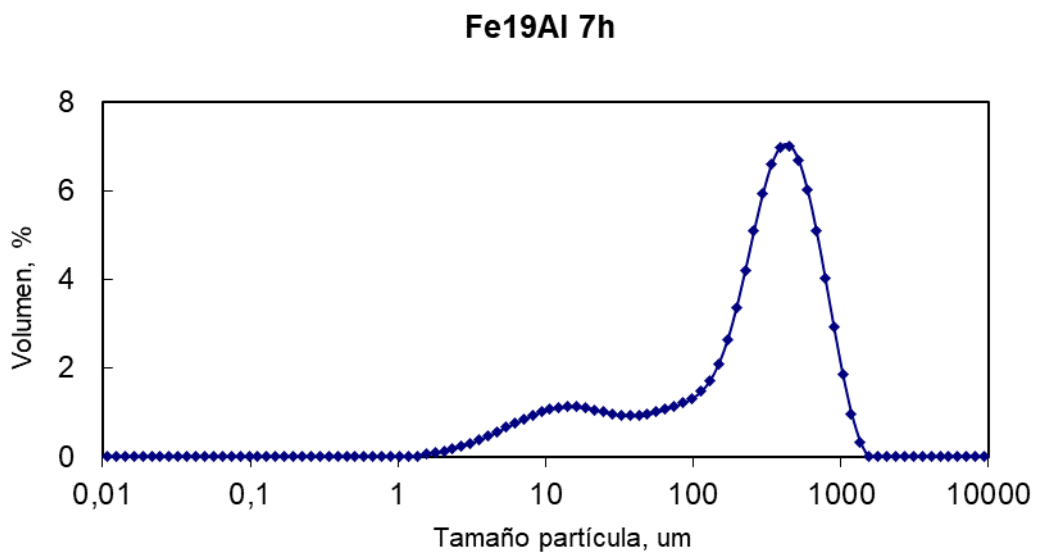


Fig. 28 Evolución del tamaño de partícula para 7h de molienda

Sin embargo, como puede verse en la Fig. 29, después de las 10 h la distribución cambia drásticamente. Hay un pico en torno a 10 μm y la mayoría de las partículas tienen tamaños entre 1 μm y 30 μm .

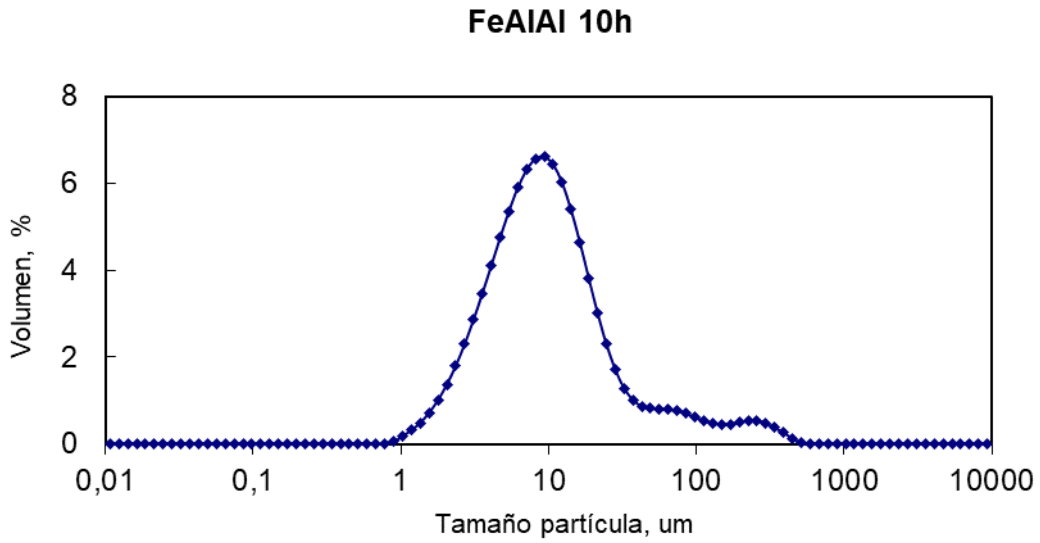


Fig. 29 Evolución del tamaño de partícula para 10h de molienda

Con tiempos de molienda mayores no hay una reducción de los tamaños de partícula. De hecho, después de 100 h hay un ligero aumento. Además, como se puede ver en la Fig. 30, después de 100 h aparece otro pico cerca de 200 μm .

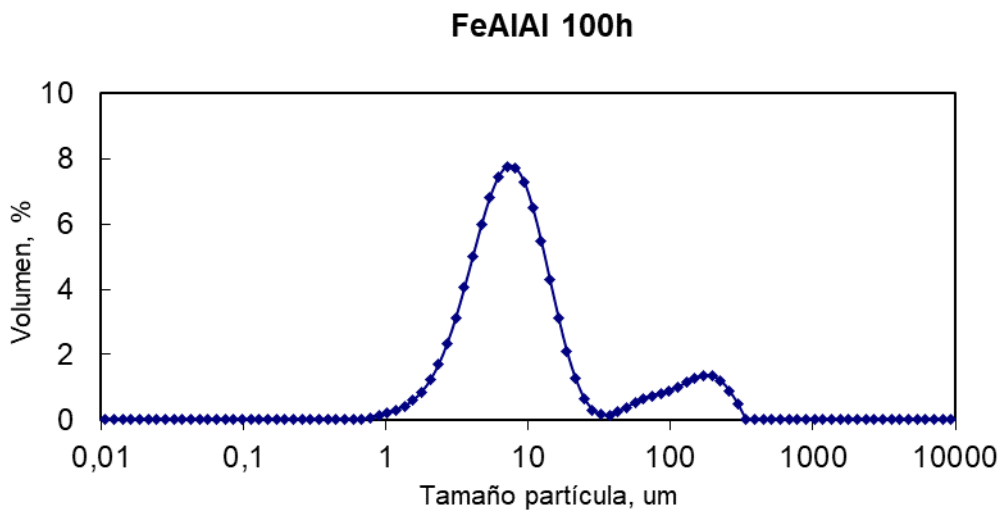


Fig. 30 Evolución del tamaño de partícula para 100h de molienda

En la Fig. 31 se muestra el diagrama conjunto de los resultados obtenidos a los distintos tiempos de molienda pudiendo observarse con mayor claridad la evolución del tamaño de las partículas.

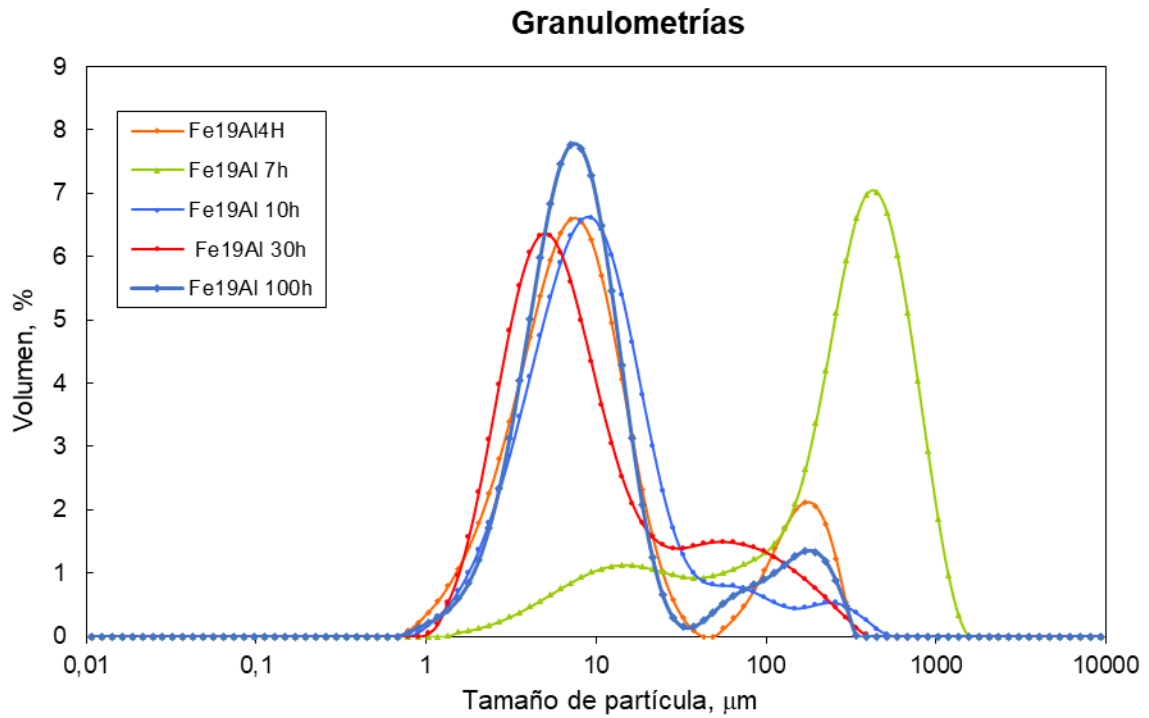


Fig. 31 Resultados de la evolución del tamaño de la partícula en función del tiempo de molienda.

En las siguientes figuras se muestran las micrográficas SEM de los polvos después de 4, 7, 30 y 100 h de molienda. Como puede observarse en la Fig. 32 los polvos molidos durante 4 h tienen una forma plana que recuerda la forma original de las cintas y hay una gran variedad de tamaños.

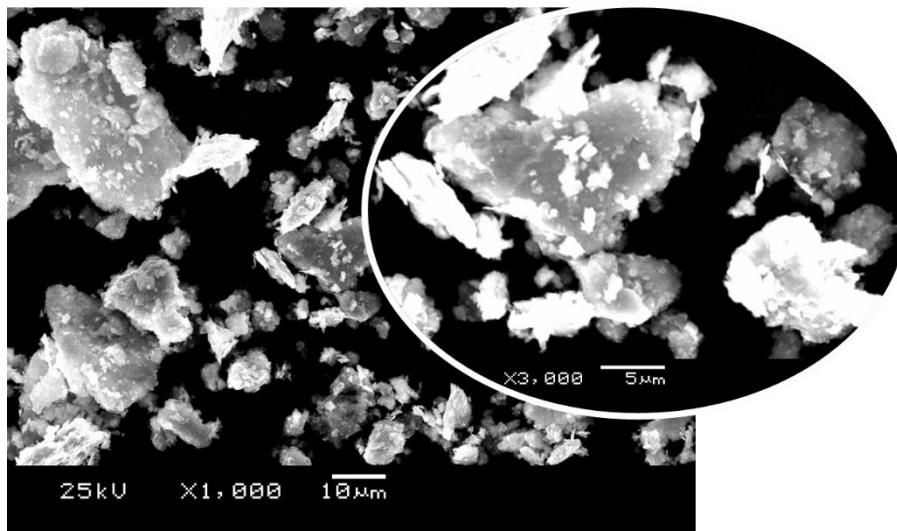


Fig. 32 Imágenes SEM partículas $Fe_{81}Al_{19}$ después de 4h de molienda.

Capítulo 4. COMPOSITOS DE Fe-Ga

Después de 7 h de molienda se puede observar (Fig. 33) como la forma planar persiste pero hay más uniformidad en los tamaños del polvo.

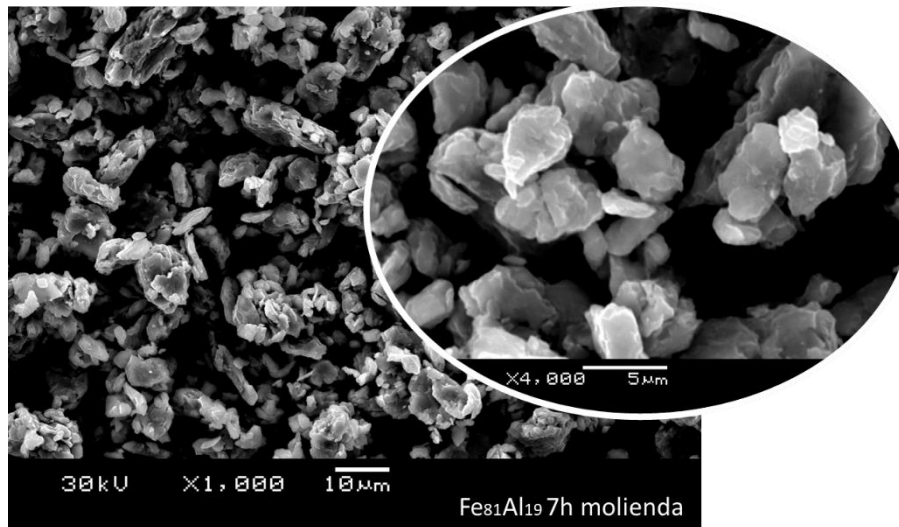


Fig. 33 Imágenes SEM partículas Fe₈₁Al₁₉ después de 7h de molienda

En el caso de los polvos obtenidos después de 10, 30 y 100 h de molienda (Figs. 34, 35 y 36 respectivamente) se pueden observar formas más redondeadas que aumentan con el tiempo de molienda y mayor homogeneidad en el tamaño de las partículas.

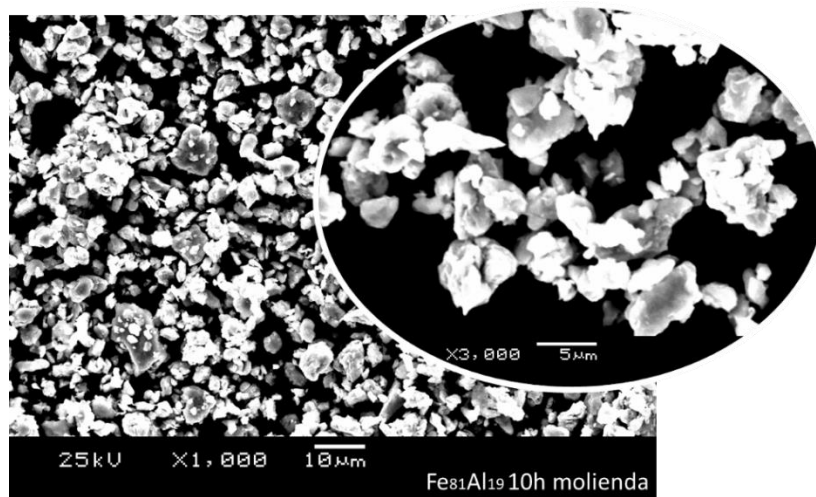


Fig. 34 Imágenes SEM partículas Fe₈₁Al₁₉ después de 10h de molienda

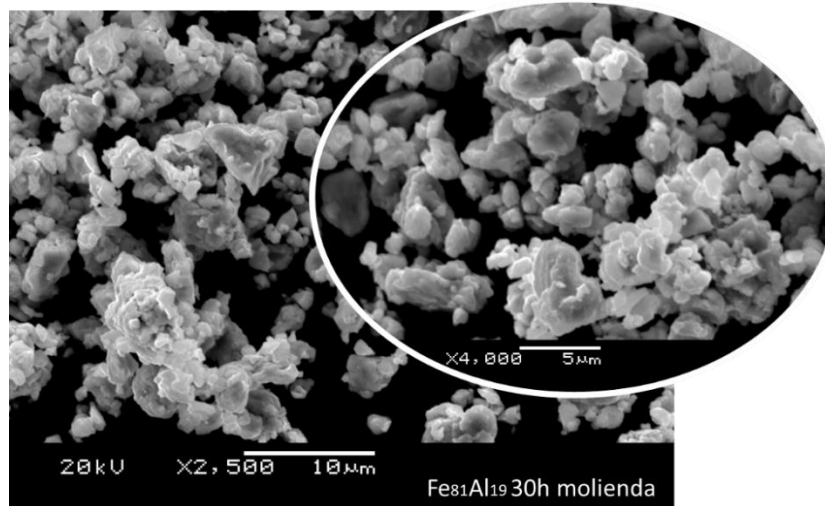


Fig. 35 Imágenes SEM partículas Fe₈₁Al₁₉ después de 30h de molienda

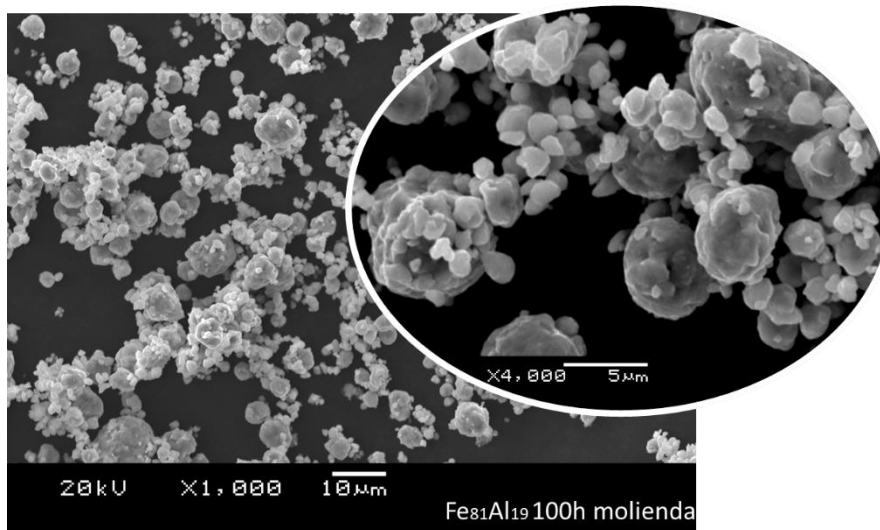


Fig. 36 Imágenes SEM partículas Fe₈₁Al₁₉ después de 100h de molienda

En la Fig. 37 se muestra la evolución de los patrones de difracción de rayos X de los polvos en función del tiempo de molienda así como el patrón de la cinta original Fe₈₁Al₁₉.

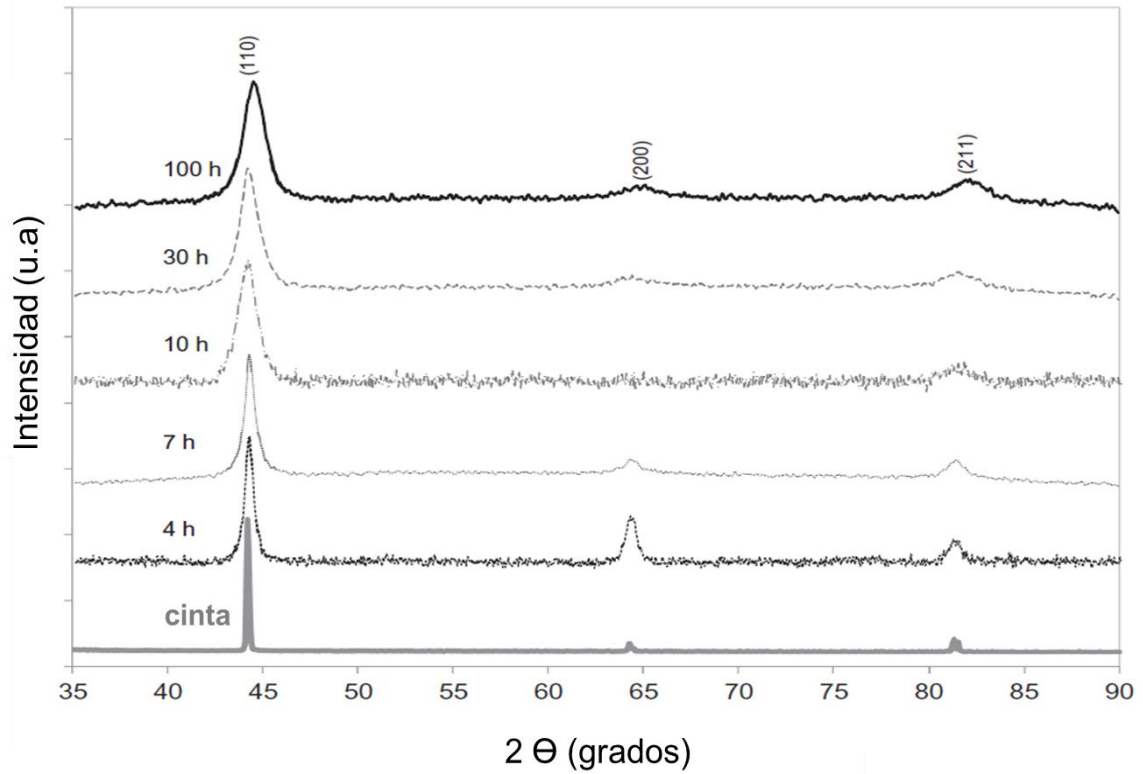


Fig. 37 Patrones difracción rayos-X de la cinta y de los polvos de Fe₈₁Al₁₉ a diferentes tiempos de molienda

Es bien sabido que las aleaciones de FeAl con un contenido de hasta un 22% en peso de aluminio tienen una estructura desordenada en la que los átomos de Fe y Al se distribuyen aleatoriamente en las posiciones de una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC). Pero, para concentraciones de Al entre el 18 y 37% en peso aparece también la estructura cúbica DO₃. Véase la Fig. 38 donde se muestra el diagrama de fases.

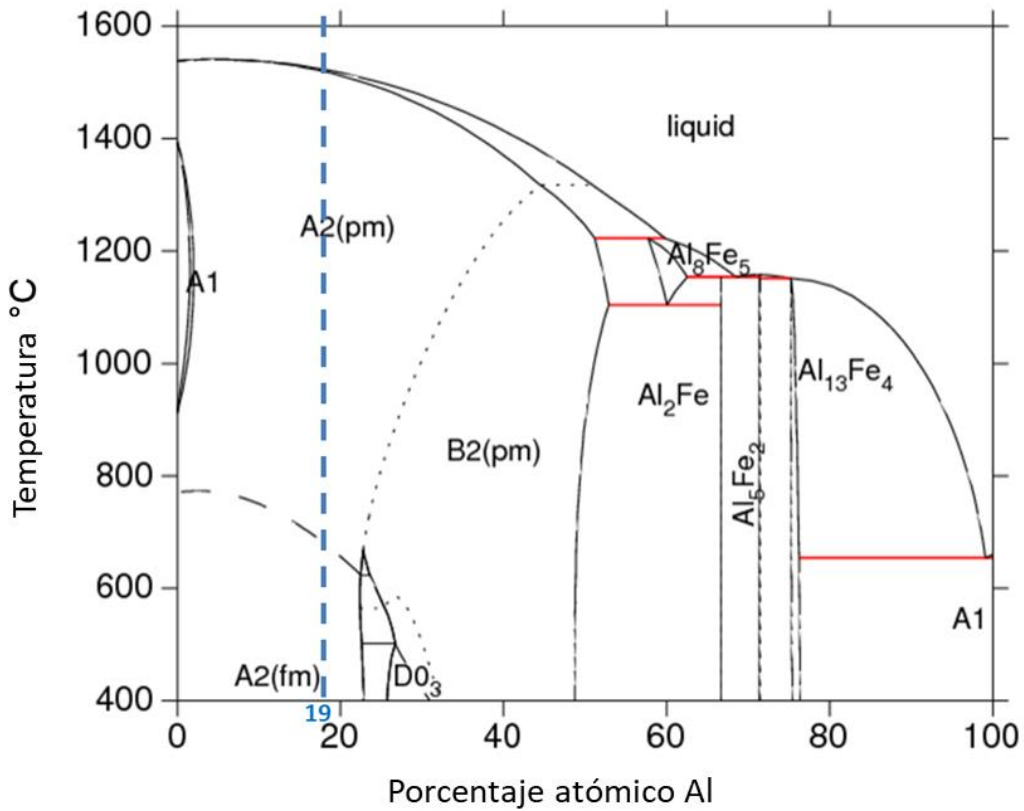


Fig. 38 Diagrama de fases del Aluminio.

En las cintas Fe₈₁Al₁₉ los patrones de DRX muestran los tres picos (1 1 0), (2 0 0) y (2 1 1) que indican la existencia de la fase A2 desordenada. La falta del pico (1 1 1) indica que la superestructura DO₃ no está presente.

Los patrones de difracción del polvo muestran líneas casi simétricas con las posiciones de pico correspondientes a la cinta (Fig. 37). También podemos observar un ensanchamiento del pico (1 1 0), que indica una disminución o refinamiento del grano que pasa de 12 nm después de 4 h de molienda a aproximadamente 7 nm después de 100 h (Tabla II).

Estos resultados han sido confirmados por micrografía TEM en la cinta de Fe₈₁Al₁₉ (Fig. 39):

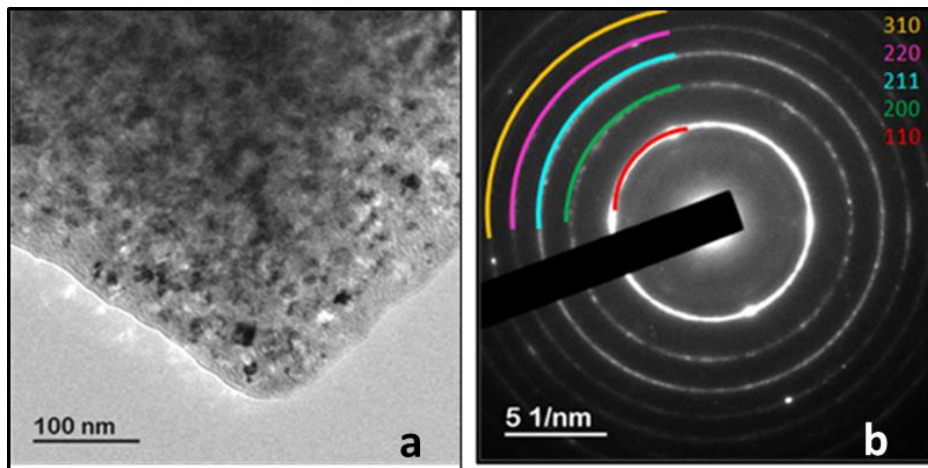


Fig. 39. a) Micrografía TEM cinta Fe₈₁Al₁₉. b) Patrones de difracción de la muestra.

Como puede observarse los patrones consisten en anillos concéntricos que corresponden a los picos (1 1 0), (2 0 0), (2 1 1), (2 2 0) y (3 1 0) confirmando, por tanto, los resultados de las mediciones de DRX sobre la falta de la superestructura DO₃.

La falta de la fase DO₃ podría explicarse como consecuencia de la rápida solidificación en la técnica de enfriamiento ultrarrápido que no permite la transición uniforme y progresiva de los átomos para la formación de dicha fase.

La caracterización magnética de los polvos a temperatura ambiente se realizó utilizando un magnetómetro de muestra vibrante (EV9-VSM 2.2 T MicroSense). Los ciclos de histéresis de las muestras aparecen recogidos en la Fig. 40. Como podemos observar la imanación de saturación de los polvos después de 4 h de molienda es de 178 emu/g, dato menor que el de la cinta original (212 emu/g) y prácticamente no cambia hasta las 100 h de molienda (Fig. 36)

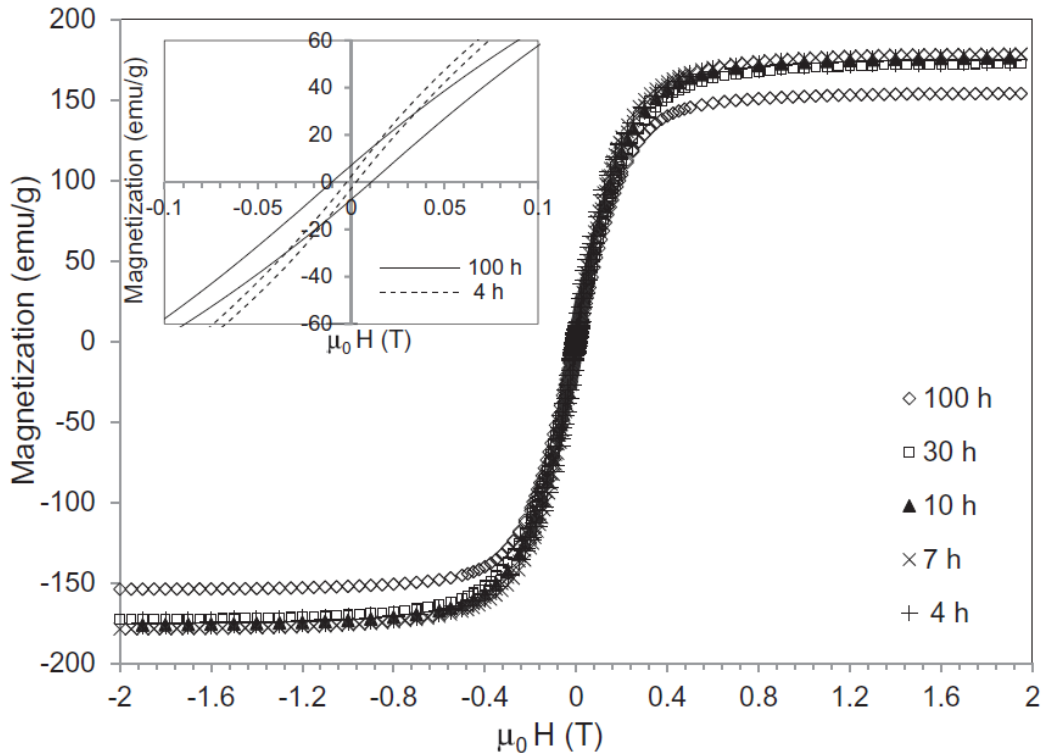


Fig. 40 Ciclos de histéresis de las partículas a distintos tiempos de molienda. En el recuadro se muestra un zoom de la parte central del ciclo de histéresis de los polvos molidos durante 100h y 4h.

Las magnitudes magnéticas como el campo coercitivo, la imanación de saturación y la imanación de remanencia de las partículas para los diferentes tiempos de molienda se muestran en la tabla III:

Muestra	H _c (mT)	M _s (emu/g)	M _r (emu/g)
FeAl 4h	2.50	178	2.70
FeAl 7h	3.25	177	2.45
FeAl 10h	4.50	177	3.84
FeAl 30h	5.03	178	3.89
FeAl 100h	12.0	154	7.19

Tabla III. Parámetros magnéticos: campo coercitivo, imanación de saturación e imanación de remanencia de las partículas de polvo para los diferentes tiempos de molienda.

Tras el tiempo de molienda más largo (100 h) la imanación de saturación se reduce a 154 emu/g. Mientras tanto, el campo coercitivo aumenta

continuamente del valor de 2,5 mT correspondiente a las 4 h de molienda hasta el valor de 12 mT para los polvos de 100 horas de molienda.

Como se había observado anteriormente el comportamiento magnético de las aleaciones FeAl depende de su composición y de la relación entre las fases ordenadas y desordenadas presentes en el material. Esta relación se puede modificar por deformación mecánica aumentando la fase desordenada y, por lo tanto, aumentando la imanación de saturación de la muestra.

Sin embargo, en nuestro caso, el material de partida es una cinta obtenida por enfriamiento ultrarrápido y que presenta una estructura desordenada BCC (fase A2). De esta manera, la molienda no cambia la relación de fases (ordenadas/desordenadas) y, en consecuencia, no hay una variación apreciable de la imanación de la saturación de los polvos hasta las 100 h de molienda.

La disminución de la imanación de saturación en los polvos obtenida después de 100 h de molienda podría atribuirse a la aparición una pequeña fase ordenada debida al aumento de la temperatura durante el proceso de molienda [43].

El continuo aumento del campo coercitivo de las muestras con el tiempo de molienda se puede explicar por las tensiones inducidas durante la molienda y los defectos en las superficies de las partículas. Un comportamiento similar ha sido obtenido por Jiraskova et al.[44] en polvos $Fe_{82}Al_{18}$ producidos por la molienda mecánica de un lingote de la misma composición.

3.4. Composites de FeAl-polyester

Con los polvos de FeAl molidos durante 100 h se han fabricado composites con matriz de poliéster (Polyester Crystic R115). La proporción de polvos de $Fe_{81}Al_{19}$ en el composite fue del 11% Vol.

Para que la resina se endurezca, deberemos mezclarla con el catalizador recomendado por el fabricante. Este se proporcionará en la medida exacta para que se endurezca en el tiempo deseado, puesto que a mayor cantidad de catalizador, mayor velocidad de endurecimiento de la mezcla de resina-catalizador. En nuestro caso, la proporción utilizada para todos los experimentos realizados ha sido del 3%.

Como ya se ha explicado en el procedimiento experimental, para fabricar estos composites, se ha elaborado un molde cilíndrico de teflón que puede separarse en dos partes simétricas para el desmoldado. Antes de verter la mezcla de resina, catalizador y polvos en este molde es necesario añadir un desmoldante para que una vez seca la probeta, sea posible su extracción sin que se quede pegada al molde. Por último, todos los componentes se mezclaron

Capítulo 4. COMPOSITOS DE Fe-Ga

homogéneamente a temperatura ambiente y la mezcla se vertió en el molde para su curación cerrándolo y sujetándolo firmemente con dos bridas y dejándolo secar durante veinticuatro horas.

Con estas características se fabricaron tres muestras, una de ellas se curó sin campo magnético aplicado y las otras dos fueron curadas aplicando un campo magnético de 140 mT, para alinear las partículas en el composite, en el eje longitudinal en un caso y en el transversal en el otro.

En la Fig. 41 puede apreciarse como se formaron cadenas de partículas en la dirección de las líneas de campo magnético aplicado, que en un caso (a) van en la dirección longitudinal de la muestra y, en el otro (b) en la dirección transversal a la misma.

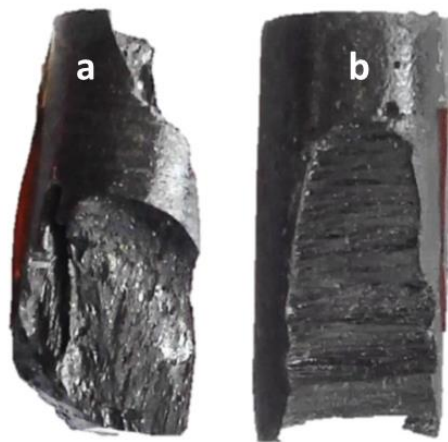


Fig. 41. Orientación de las partículas en el eje longitudinal (a) y en el transversal (b)

La magnetostricción de estos composites se ha medido utilizando galgas extensiométricas de longitud de rejilla 0,6 mm y un electroimán capaz de generar un campo magnético de hasta 2 T.

Las galgas extensiométricas (Fig. 42 a)) se colocaron en el sentido longitudinal de cada muestra y el campo magnético se aplicó a lo largo de dicho eje para medir la deformación en esa misma dirección. En el extremo de la muestra se pegó un contacto eléctrico al que se soldaron las patillas de la galga y los cables del amplificador portátil para la medida de esfuerzos y deformaciones.

El conjunto se colocó sobre un portamuestras cilíndrico (Fig. 42 b)) diseñado para la ocasión, roscado a un soporte vertical para encajar simétricamente el composite entre los polos del electroimán (Fig. 42 c)).

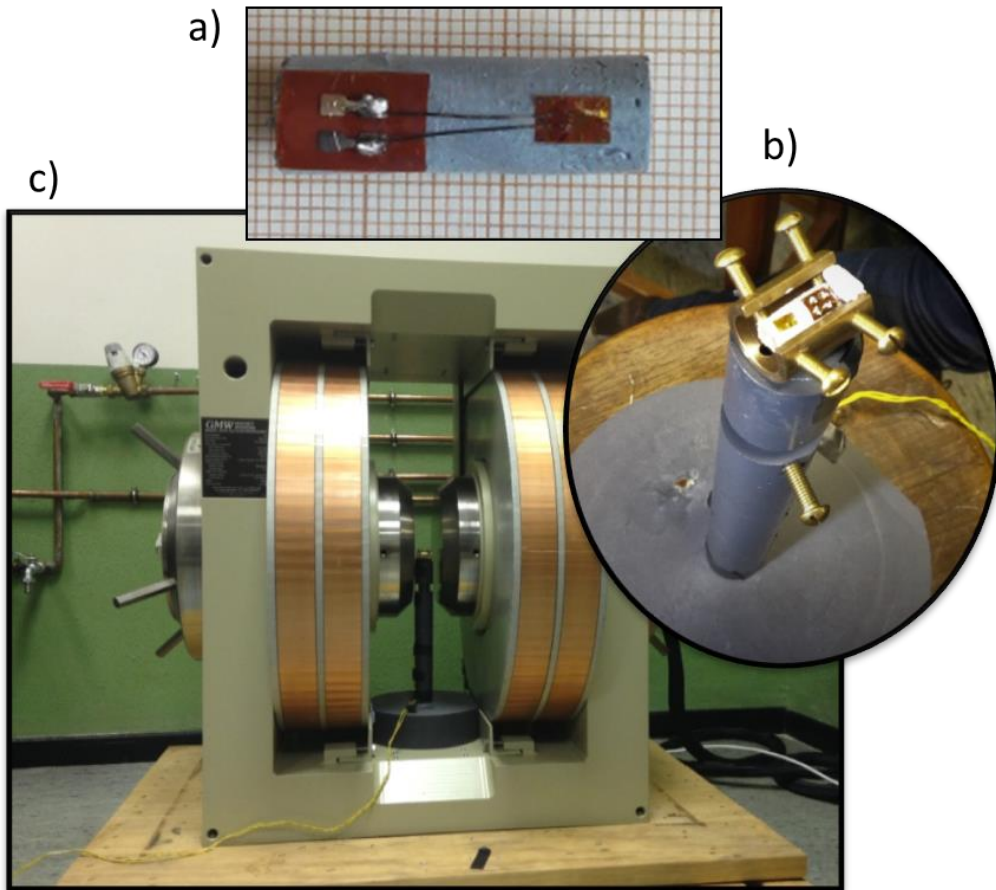


Fig. 42 Composite con la galga extensiométrica a), portamuestras b) y electroimán c).

Las curvas de magnetostricción de los composites con matriz de poliéster se muestran en la Fig. 43. podemos ver que se obtiene una magnetostricción de saturación de 6 ppm para el composite no orientado cuando se le aplica un campo magnético de 400 mT. En el caso de los composites orientados, es decir, los que han sido curados aplicándoles un campo magnético longitudinal y transversal, la magnetostricción de saturación aumenta a un valor de 12 ppm cuando se le aplica un campo magnético de 900 mT.

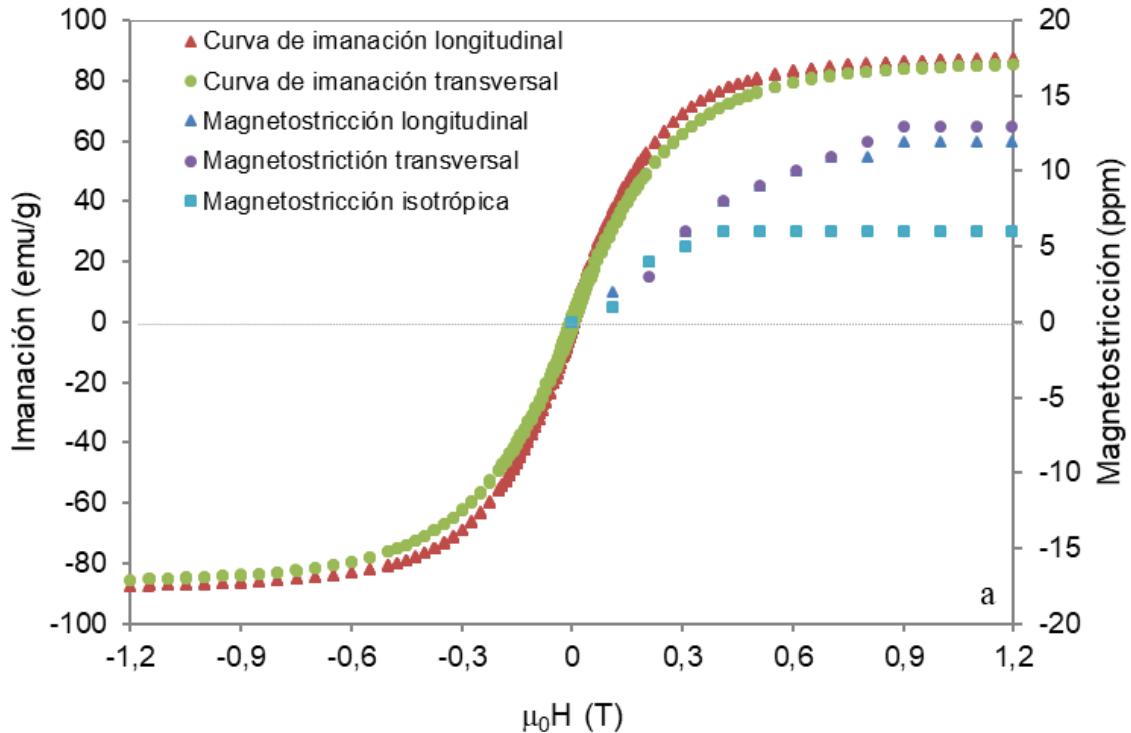


Fig. 43 Curvas de imitación y magnetostricción en composites de poliéster con el campo magnético aplicado en la dirección longitudinal, transversal e isotrópica.

3.5. Composites de FeAl-silicona

Los polvos de FeAl molidos durante 100 h también se han utilizado para fabricar otro tipo de composite con matriz de silicona sólida (Silicone Ceys Ms-Tech) de color blanco y densidad $1,45 \text{ g/cm}^3$. Los composites fueron preparados mezclando los polvos de $\text{Fe}_{81}\text{Al}_{19}$ en la proporción de 11% Vol con la matriz de silicona.

Con este composite de silicona se fabricaron dos muestras, que fueron curadas aplicando un campo magnético de 140 mT, para alinear las partículas en el composite, en el eje longitudinal en un caso y en el transversal en el otro.

La magnetostricción de estos composites se midió de igual forma que las de poliéster. El campo magnético se ha aplicado a lo largo del eje de las muestras y la deformación se ha medido en esa misma dirección.

La Fig. 44 muestra las curvas magnetostricción de los composites hechos con matriz de silicona. Como se puede observar, la magnetostricción de saturación varía entre 18 ppm y 45 ppm para los composites curados en un campo magnético transversal y longitudinal respectivamente.

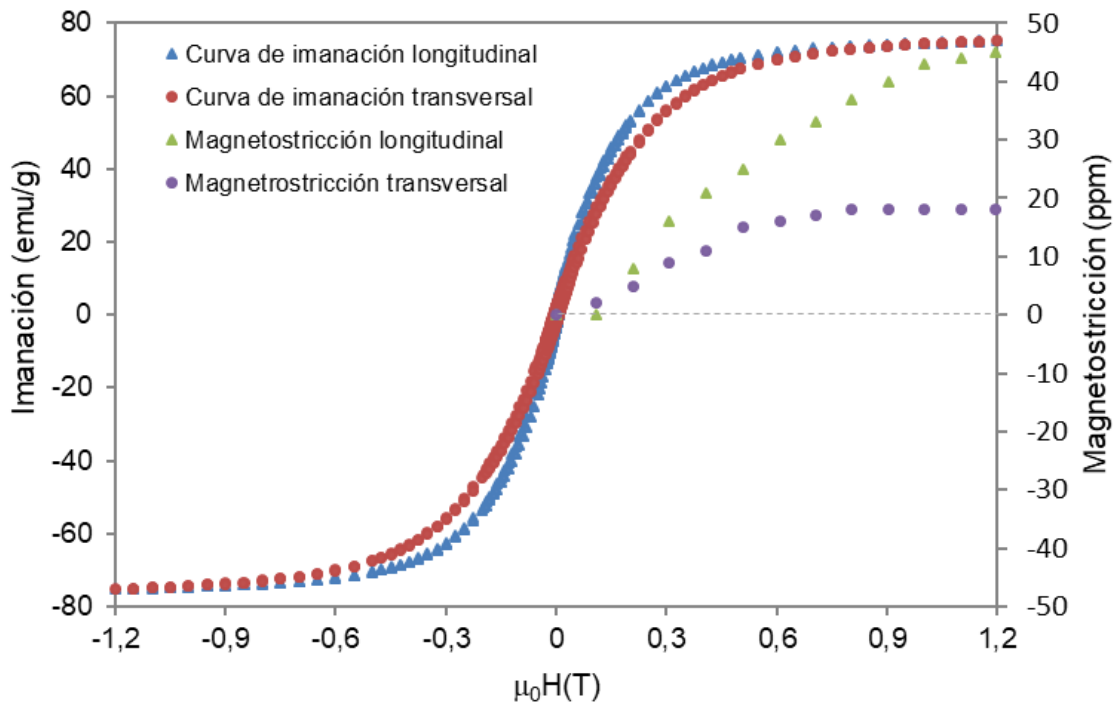


Fig. 44 Curvas de imitación y magnetostricción en composites de silicón con el campo magnético aplicado en la dirección longitudinal, transversal e isotrópica.

3.6. Análisis de la magnetostricción

Es bien sabido que las propiedades de los composites son función de las propiedades de cada una de las fases constituyentes (matriz y polvos magnéticos). Las cantidades relativas de cada uno de ellos, la geometría de los polvos (forma, tamaño, distribución, etc.), la orientación de las partículas, así como el módulo elástico de la matriz [45] son propiedades que van a afectar al comportamiento mecánico del composite [46]

Para analizar el comportamiento de la magnetostricción de estos composites comparamos los datos experimentales obtenidos con los resultados de las predicciones analíticas. Teniendo en cuenta las propiedades elásticas y con el fin de analizar el módulo elástico de un compuesto se deben considerar las configuraciones longitudinales y transversales de los composites. Estas configuraciones dan lugar a límites superiores e inferiores para el módulo elástico:

- Para la configuración longitudinal, utilizando la regla de las mezclas, la predicción del límite superior para el módulo elástico de un compuesto es:

Capítulo 4. COMPOSITES DE Fe-Ga

$$E_c = V_p E_p + V_m E_m \quad (1)$$

Donde:

E_c : Módulo elástico del composite

E_p y E_m : Módulo elástico de las partículas magnetostrictivas y de la matriz respectivamente.

V_p y V_m : Fracción de volumen de las partículas magnetostrictivas y de la matriz respectivamente.

Suponiendo que la tensión generada en estos composites es causada por la fase magnetostrictiva, la tensión en estos compuestos sería:

$$\sigma_c = \lambda_c E_c = V_p \lambda_p E_p \quad (2)$$

Donde:

λ_c y λ_p son la magnetostricción de saturación de toda la fase compuesta y magnetostrictiva, respectivamente.

Sustituyendo la expresión del módulo elástico de las ecuaciones (1) en (2) queda como resultado:

$$\lambda_c = \frac{V_p \lambda_p E_p}{V_p E_p + V_m E_m} \quad (3)$$

- Para la configuración transversal, la predicción del módulo elástico es:

$$\frac{1}{E_c} = \frac{V_p}{E_p} + \frac{V_m}{E_m} \quad (4)$$

$$E_c = \lambda_c = V_p \lambda_p + V_m \lambda_m \quad (5)$$

Teniendo en cuenta que $\lambda_m = 0$

$$\lambda_c = V_p \lambda_p \quad (6)$$

Capítulo 4. COMPOSITOS DE Fe-Ga

Por lo tanto, la magnetostricción del composite solo depende de la fracción de relleno y de la magnetostricción de las partículas de polvo.

Con el fin de obtener los resultados correspondientes necesarios se calculó el módulo de Young de estos composites mediante máquina de tracción (Tester universal MTS400/M, MTS Systems Corp. con una célula de carga de 2 kN). La deformación se midió con ayuda de un extensómetro y los datos (tensión-deformación) fueron automáticamente procesados y grabados.

Para realizar estas medidas fue necesario diseñar un nuevo molde de teflón para que los composites tuvieran una longitud de 13 centímetros con un ensanchamiento en los extremos (Fig. 45). Dicha longitud nos permitió colocar el extensómetro en la parte central del composite y las cabezas anchas permitieron colocarlos entre las mordazas aplicándoles la presión necesaria para impedir el deslizamiento de los mismos y también evitar el efecto mordaza en los resultados de los ensayos.



Fig. 45 Forma del composite para medidas en máquina de tracción

El seguimiento del gráfico y de los datos tanto de tensión como de desplazamiento se hace con el programa TestWorks. Con dicho programa se elige la frecuencia de muestreo en la toma de datos, en nuestro caso fue de 10 Hz, y la velocidad de desplazamiento del carro 5 mm/min.

Antes de iniciar la medida es necesario tarar el canal a "0" en el puente, es decir, se tara la distancia entre mordazas para saber el desplazamiento real de las mismas. Esto es conveniente aun cuando la medida se efectúe con extensómetro, con el fin de comparar el valor obtenido.

Los ficheros con los datos experimentales obtenidos del programa TestWorks son importados en la hoja de cálculo Excel (Microsoft) con el que se realizan las gráficas de tensión-deformación y se obtienen los valores de los módulos de Young de cada muestra.

En las Figs. 46-48 se muestran los gráficos de las medidas de tracción de la cinta de $\text{Fe}_{81}\text{Al}_{19}$ y se ha obtenido un módulo elástico de 70 GPa. De manera

similar, se han obtenido los valores de 3,35 GPa y 1,03 MPa para el módulo elástico de las matrices de poliéster y silicona respectivamente.

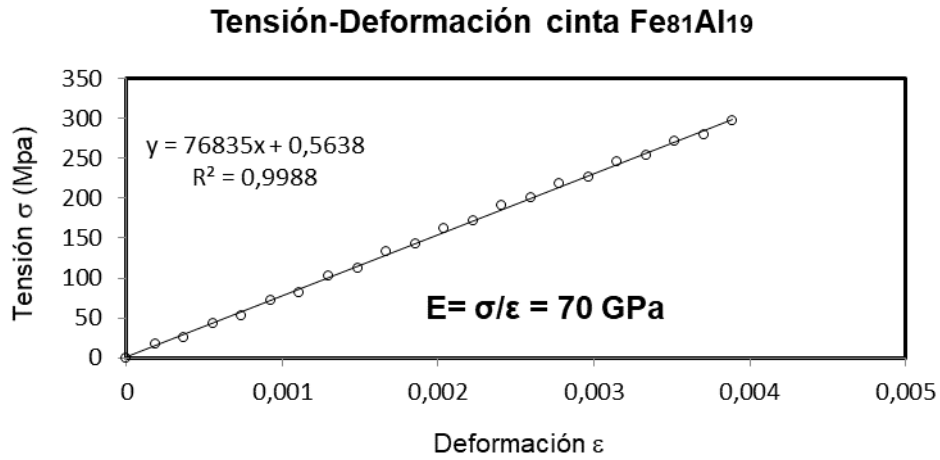


Fig.46 Gráfico tensión-deformación y módulo de Young de la cinta de Fe₈₁Al₁₉

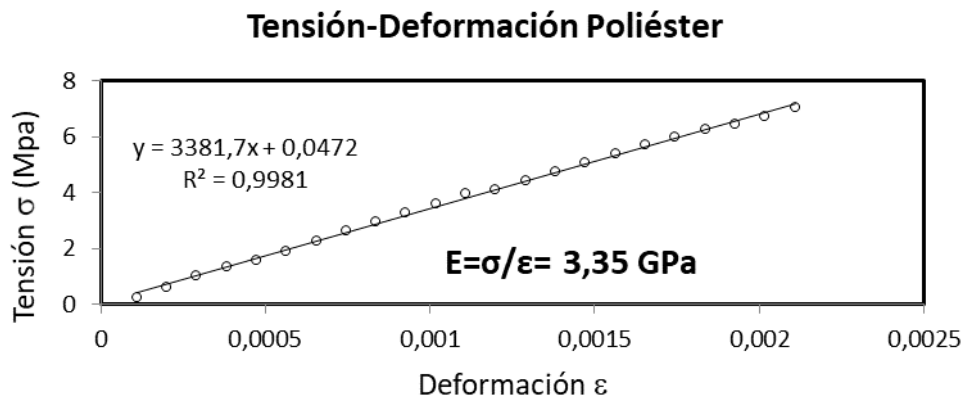


Fig. 47. Gráfico tensión-deformación y módulo de Young del poliéster

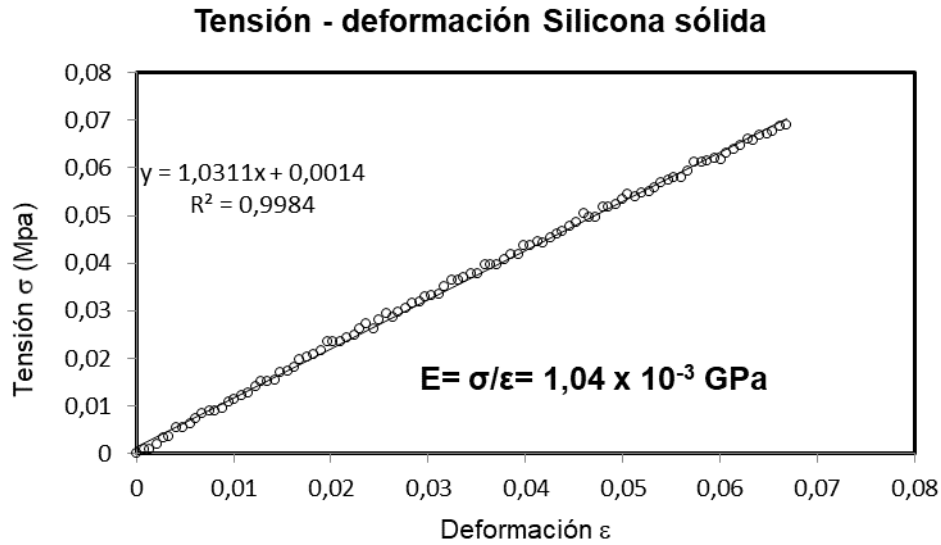


Fig. 48. Gráfico tensión-deformación y módulo de Young de la silicona sólida

Diversos autores [47] han realizado medidas del módulo elástico de aleaciones de FeAl y los resultados obtenidos dependen del proceso de fabricación de la aleación. En el caso de las aleaciones con un contenido de aproximadamente el 20 (at.%) de FeAl el módulo elástico varía entre los valores 135 y 165 GPa. En nuestro caso, el módulo elástico obtenido es significativamente menor, por lo que con el fin de confirmar este valor realizamos medidas de microindentación.

Para ello, se colocaron las probetas en un cilindro de acero previamente sometidas a dos tipos de pulido, en el primero se emplearon papeles abrasivos de diferentes tamaños y en el último un pulido con diamante y gel de silicona. Para la obtención de los datos de la microindentación se usó el software MTR3/50-50/NI suministrado por MICROTEST S.A.

Para cada muestra se fue variando la fuerza aplicada de 0,5 en 0,5 N hasta alcanzar 9 N y se hicieron tres ensayos longitudinales y otros tres transversales para cada valor de fuerza. Los ensayos obtenidos se analizaron para escoger el gráfico (fuerza indentación-penetración) con una huella lo más simétrica posible y con el menor número de imperfecciones. En la Fig. 49 puede observarse uno de estos gráficos correspondientes a la cinta de Fe₈₁Al₁₉ donde se ha obtenido un módulo de Young de 90 GPa.

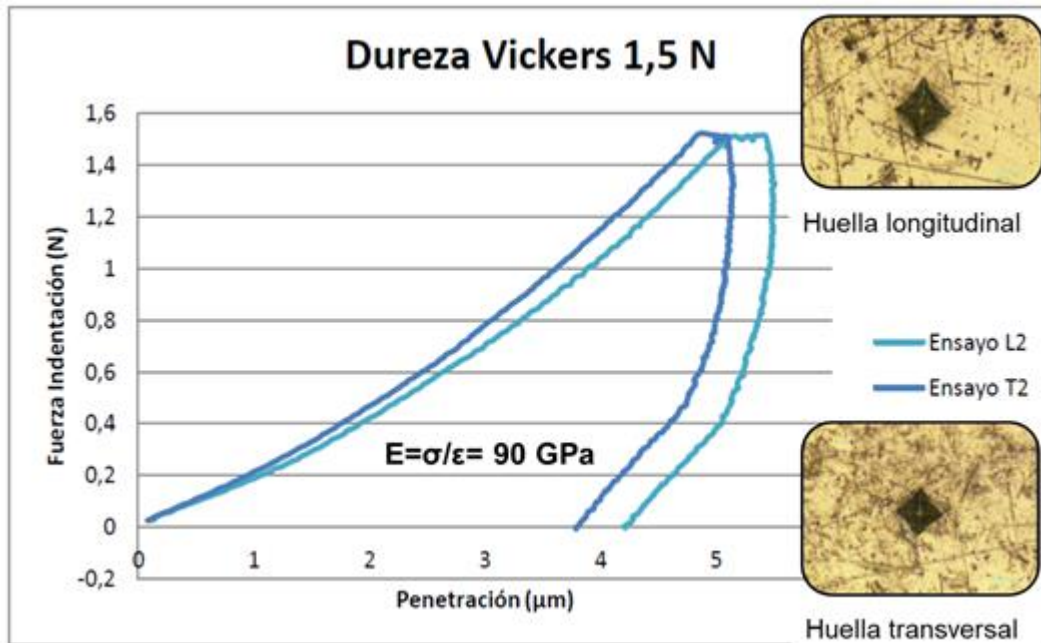


Fig. 49 Gráfico fuerza indentación-penetración, huellas y módulo de Young de la cinta $\text{Fe}_{81}\text{Al}_{19}$

La diferencia entre el valor del módulo de Young obtenido por tracción (70 GPa) y el obtenido por microindentación (90 GPa) es debido al efecto de las mordazas de la máquina de tracción. Sin embargo, el valor de 90 GPa es inferior al indicado por otros autores [47]. Este bajo valor del módulo elástico podría tener explicación en el proceso de fabricación, porque la técnica de enfriamiento ultrarrápido provoca una solidificación muy rápida y, por tanto, quedan congeladas en el material muchas vacantes causando la disminución de su módulo elástico. Por esta razón, en los cálculos posteriores emplearemos el valor de 90 GPa como el módulo elástico de la cinta $\text{Fe}_{81}\text{Al}_{19}$ que está más cerca de los valores dados por otros autores.

Para comparar las medidas de magnetostricción de los composites realizados con matriz de poliéster y matriz de silicona con los límites superior e inferior obtenidos de forma analítica, se sustituyeron en las ecuaciones (3) y (6) los valores del módulo de elasticidad de la cinta de $\text{Fe}_{81}\text{Al}_{19}$, del poliéster y de la matriz de silicona y se ha tenido en cuenta que la magnetostricción de saturación (λ_p) de los polvos es de 35 ppm [48]. De esta forma se ha calculado la predicción del límite superior e inferior de la magnetostricción siendo los resultados obtenidos los mostrados en la Tabla IV.

Capítulo 4. COMPOSITES DE Fe-Ga

Muestra	Módulo elástico de la matriz (GPa)	Predicción de la magnetostricción (ppm)		Medida de la magnetostricción de saturación (ppm)	
		Inferior	Superior	Transversal	Longitudinal
Polyester	3,35	4	27	12	12
Silicona	$1,04 \times 10^{-3}$	4	35	18	45
Cinta	90,0				

Tabla IV. Muestra los resultados del módulo elástico de la matriz, predicción de la magnetostricción y medida de la magnetostricción de saturación.

En la tabla anterior se muestran los valores de magnetostricción de saturación medidos y predichos para estos composites. Podemos observar que los valores medidos se encuentran entre los valores inferior y superior del modelo, excepto el compuesto de silicona curado en el campo magnético longitudinal.

En los compuestos de FeAl/poliéster consideramos tres configuraciones: granos de polvo aleatorios no orientados (material compuesto isotrópico), granos de polvo en columnas orientadas a lo largo de la dirección axial (material compuesto longitudinal) y orientadas a lo largo de la dirección transversal (material compuesto transversal). En los compuestos isotrópicos se alcanza una magnetostricción de saturación de 6 ppm en el mismo campo magnético necesario para saturar las partículas (400 mT). En los otros dos casos, la magnetostricción de saturación es de 12 ppm y se alcanza en un campo magnético superior de aproximadamente 900 mT.

Por tanto, para este tipo de composites hay dos orígenes de la magnetostricción. Uno es la contribución mecánica en la cual la alineación mecánica de las partículas a lo largo de la dirección longitudinal conduce la magnetostricción de saturación al límite superior y la alineación transversal al inferior. El otro es la contribución magnética; en el compuesto longitudinal, la imanación de las partículas y, en consecuencia, la interacción dipolo-dipolo de las mismas tienden a alinearse en la dirección del campo (Fig. 50 a)). De esta forma, si se aplica un campo magnético para medir la magnetostricción longitudinal, se esperaría una mayor deformación en los compuestos transversales que en los longitudinales (Fig. 50)

Capítulo 4. COMPOSITOS DE Fe-Ga

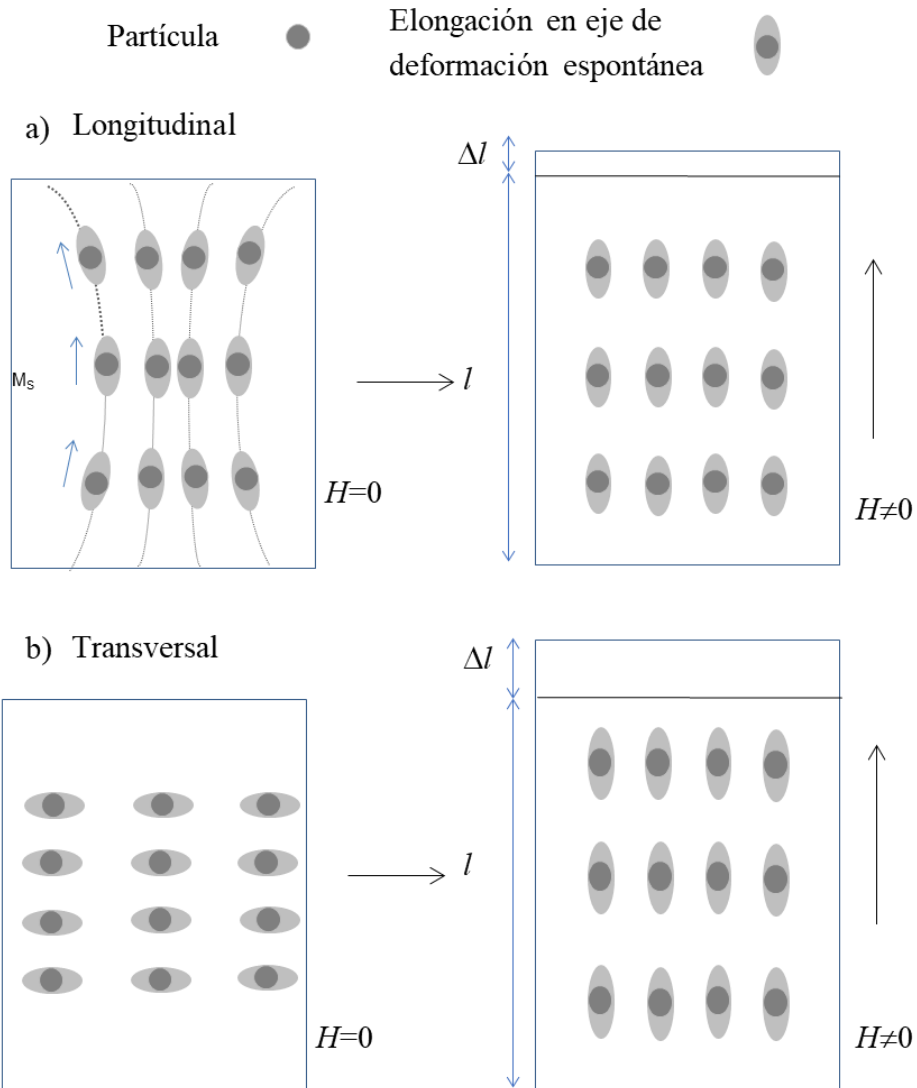


Fig. 50 Alineación de las partículas y deformación en los composites

Como se puede observar en la tabla IV la magnetoestricción de saturación de los compuestos de poliéster curados en un campo magnético en las direcciones longitudinal y transversal es prácticamente la misma (12 ppm). Estos resultados podrían explicarse debido a las propiedades mecánicas de la matriz de poliéster que tiene un módulo de Young de 3,35 GPa y a las contribuciones magnéticas de las partículas de FeAl.

En los materiales compuestos de matriz de silicona, debido a que el módulo elástico de la matriz es muy bajo ($1,04 \times 10^{-3}$ GPa), la interacción dipolar entre las partículas produce una deformación mecánica de los materiales compuestos que también debe tenerse en cuenta [49] [50] y que explicaría el alto valor de 45 ppm en estos compuestos.

Capítulo 4: COMPOSITOS DE Fe-Ga

4.1. Fabricación de cintas de Fe-Ga

Para la fabricación de estas cintas se utilizaron como materias primas metales de Fe y Ga de alta pureza (99,9%). Estos metales se mezclaron en la proporción adecuada para obtener aleaciones de: $Fe_{75}Ga_{25}$ y $Fe_{81}Ga_{19}$.

El galio (Fig. 51) se puede fundir a temperatura ambiente, debido a que su punto de fusión es considerablemente bajo ($\pm 28^{\circ}C$). En cambio, el intervalo de temperatura en el cual el galio permanece en su estado líquido es bastante amplio, siendo uno de los más altos de todos los metales ($\pm 2174^{\circ}C$).



Fig. 51 Estado del galio a temperatura ambiente

Por tanto, para poder mezclar el galio en la proporción adecuada con el hierro es necesario licuarlo. Para ello, se calienta agua en un termo y se somete el recipiente que contiene el galio al procedimiento de “baño María”. Mediante un cuentagotas se extrae el Ga líquido del recipiente y se colocan gotas del mismo en un vidrio de reloj. El conjunto se deja reposar sobre un lecho de hielo picado y sal común para favorecer la solidificación rápida del mismo.

En una balanza de precisión se pesan las gotas de Ga solidificado y se calcula la cantidad de Fe necesario para obtener la composición deseada para cada aleación.

Para homogeneizar ambos materiales se vuelve a fundir el Ga en un recipiente cerámico junto con los polvos de Fe y, con la ayuda de una pistola de aire caliente y de un mortero, se mezclan ambos materiales hasta obtener una amalgama homogénea.

Este amalgama se introduce en un molde metálico cilíndrico y se comprime con la ayuda de un vástago del mismo diámetro al que se le aplica presión con un martillo. De esta manera se obtienen pastillas de amalgama.

Al igual que con las aleaciones descritas en el capítulo anterior, estas pastillas se funden en un horno de arco con la finalidad de obtener las perlas de aleación (Fig. 52). Estas perlas se transforman en cintas por medio del procedimiento de enfriamiento ultrarrápido con una velocidad de rueda de 17,5 m/s. Para estas aleaciones la temperatura de fundido varía entre los $1200^{\circ}C$ -

1300°C. Las cintas así obtenidas tienen unas dimensiones aproximadas de 2 milímetros de ancho y 60 µm de espesor.

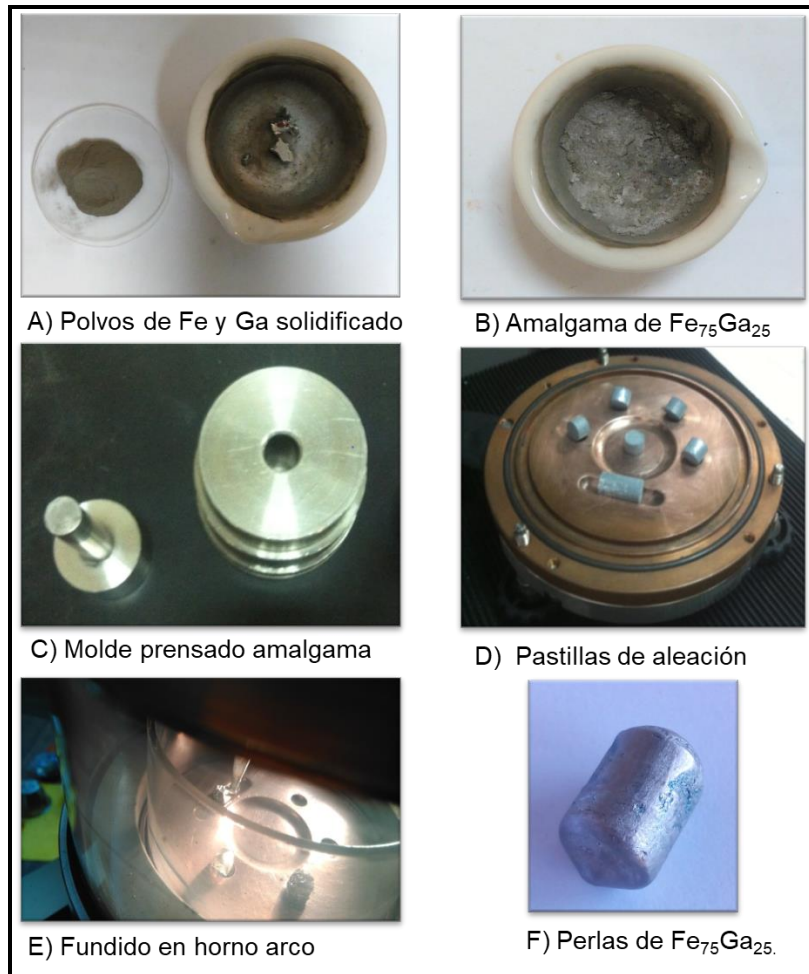


Fig. 52. Proceso para la obtención de perlas de aleación de $Fe_{75}Ga_{25}$

4.2 Fabricación y caracterización estructural de polvos de FeGa

Estas cintas de $Fe_{75}Ga_{25}$ fueron cortadas manualmente y posteriormente recortadas en una trituradora eléctrica (Fritsch Pulverisette P25) antes de ser molidas. Con este procedimiento se consigue homogeneizar y reducir el tamaño de las partículas de cinta a valores inferiores a 1 mm.

Posteriormente, estas partículas se molieron en un molino planetario (PM 400-Retsch) de los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Oviedo, introduciendo el material de molienda en recipientes de acero de 125 ml junto a las bolas de molienda de acero de Ø10 mm. Los polvos así obtenidos se dividieron por medio de tamices en dos tamaños de partícula diferentes, uno de 20 a 50 µm y el otro de 50 a 100 µm.

El estudio de la morfología de los polvos de $Fe_{75}Ga_{25}$ se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Fig. 53 se muestra una imagen

Capítulo 4. COMPOSITOS DE Fe-Ga

de los polvos después de 30 horas de molienda donde puede observarse la homogeneidad en el tamaño de las partículas.



Fig. 53 Imagen SEM de las partículas de Fe₇₅Ga₂₅

Los polvos de Fe-Ga también se sometieron a la técnica de difracción de rayos X para determinar las fases cristalinas. Las mediciones se hicieron de 7° a 57° a intervalos de 0,04° y a temperatura ambiente. El tamaño de la cristalización del polvo durante la molienda fue determinado por el método Rietveld empleando el software Topas 4.2.[51]

Los patrones de difracción de los polvos de Fe₇₅Ga₂₅ así como los patrones de una muestra estándar de polvos de Fe nos permite determinar el error de alineación en el difractor. Las reflexiones a 2θ: 19.8°, 28.2°, 34.7°, 40.3°, 45.3°, 49.9° y 54.2° corresponden a las fases (110), (200), (211), (220), (310), (222), (321). Como puede verse en la Fig. 54 en los patrones de difracción de Rayos-X solo se observan los picos correspondientes a la estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) desordenada. La introducción de los átomos de Ga en las celdas de Fe de esta estructura BCC origina un incremento en el tamaño de la celda, lo cual provoca un desplazamiento de los picos de Bragg a ángulos bajos, mientras que la reducción del tamaño del grano debido a la molienda conduce a un ensanchamiento en los picos.

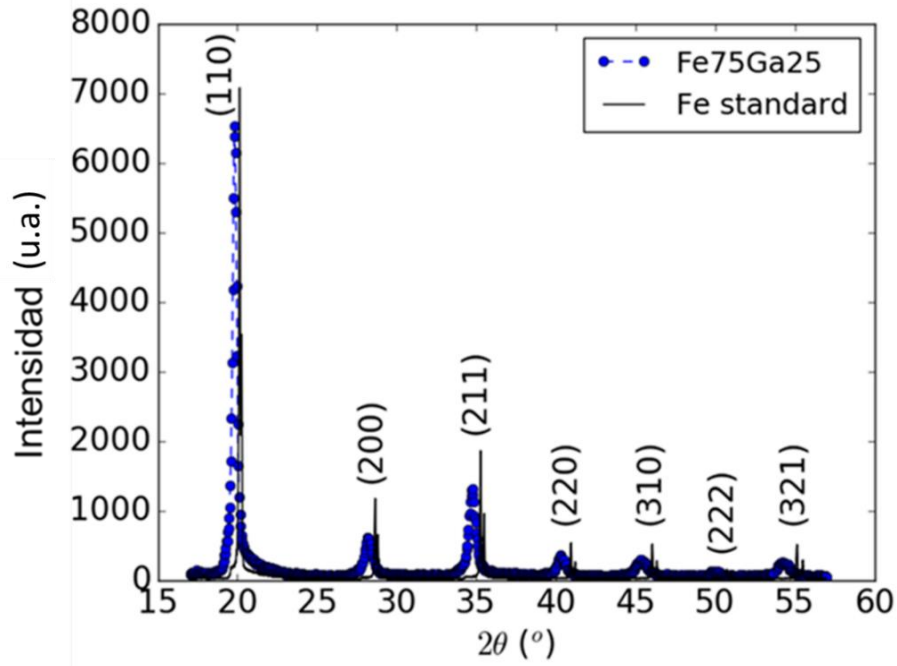


Fig. 54 Patrones de difracción de Rayos X de los polvos de $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25}$ y de la muestra estándar de Fe

A partir de estos parámetros microestructurales se ha determinado el tamaño promedio de los cristales y la microdeformación de acuerdo con las diferentes direcciones del espacio. El tamaño promedio de los cristales es de 13 ± 5 nm, mientras que la microdeformación promedio es de $0.26 \pm 0.13\%$. La reducción del tamaño de grano y el aumento de la microdeformación en las reflexiones (200) y (310) son indicadores de la presencia de efectos planares causados por la aleación mecánica a la que se ha sometido el polvo de $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25}$.

4.3. Composites de $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25}$ y silicona

Con los polvos de $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25}$ de tamaño comprendido entre $50 \mu\text{m}$ y $100 \mu\text{m}$ se fabricaron dos muestras de composite utilizando como matriz silicona sólida (Silicone Ceys Ms-Tech). El porcentaje de polvos elegido para cada muestra fue del 30% y 45% en peso. Ambas se fabricaron mezclando todos los componentes a temperatura ambiente y dejándolas secar en un molde prismático ($50 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$) sin aplicarles ningún campo magnético durante su curación (composites isotrópicos). Después de curadas y medidas, ambas muestras, se sometieron a un campo magnético de 1 T en la dirección longitudinal.

4.3.1. Caracterización magnética

Como puede verse en la Fig 55. no se aprecia ningún cambio en la orientación de las partículas después de aplicar el campo magnético de 1T tras la curación. De esta forma se confirma la distribución isotrópica de las partículas en ambos tipos de muestras.

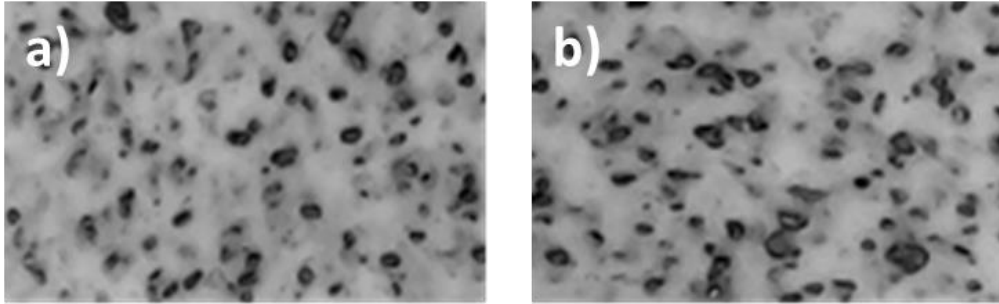


Fig. 55 Composite a) sin aplicarle campo magnético y b) con campo aplicado de 1T después de la curación.

El ciclo de histéresis de ambos composites se muestra en la Fig. 56. Se puede observar que la imanación de saturación del composite del 30% en peso es más pequeña (734 ± 15 A/m) que la del composite del 45% en peso (1660 ± 40 A/m), lo cual es lógico debido al menor contenido de partículas magnéticas de la primera muestra.

En la ampliación de la parte central del ciclo de histéresis se puede apreciar una imanación de remanencia de 1800 ± 20 A/m para el composite del 30% en peso y de 2000 ± 20 A/m para el composite del 45% en peso.

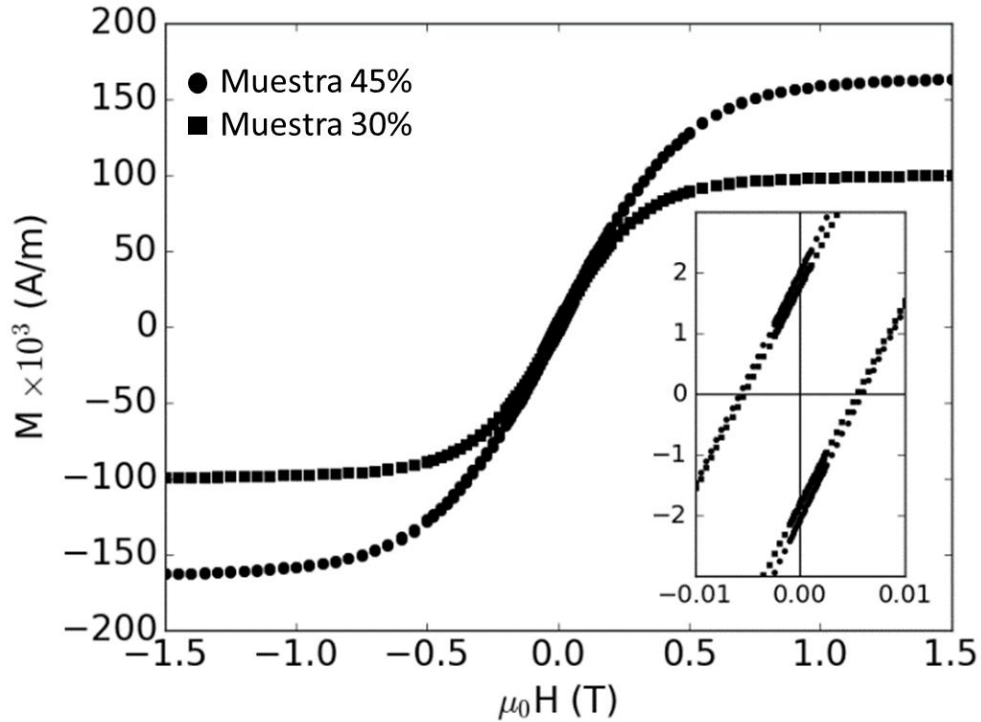


Fig. 56 Ciclos de histéresis de los composites de 30% y de 45% en peso de Fe₇₅Ga₂₅. En el recuadro se muestra la ampliación de la parte central de los ciclos de histéresis.

4.3.2. Propiedades mecánicas

El módulo de Young de estos composites se obtuvo mediante medidas de tensión-deformación y por microindentación (curvas P-h).

El módulo elástico efectivo (E_{eff}), que tiene en cuenta los desplazamientos elásticos del indentador y de la muestra, se calculó utilizando la ecuación:

$$E_{eff} = \frac{S}{\beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{A}}$$

Donde:

S es la pendiente de descarga de la curva P-h

B es el factor de corrección que depende del indentador

A es el área de contacto del indentador en la muestra

Capítulo 4. COMPOSITES DE Fe-Ga

El módulo elástico se calculó a partir del módulo elástico efectivo (E_{eff}) considerando los módulos elásticos (E_i) y la relación de Poisson del indentador (ν_i) y el de la silicona (ν) a través de la siguiente ecuación:

$$E = \frac{(1-\nu^2)}{1/E_{eff} - (1-\nu_i^2)/E_i}$$

En la máquina de tracción se tomaron cinco medidas para cada muestra y las curvas promedio obtenidas se muestran en la Fig. 57 y los resultados correspondientes en la tabla V.

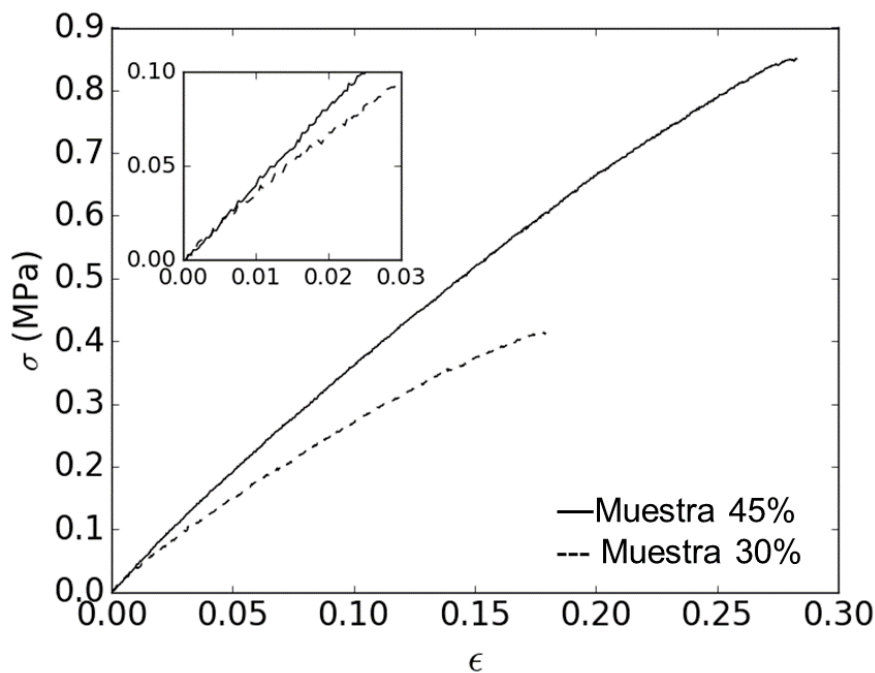


Fig. 57 Curvas tensión-deformación para los composites del 30% y 45% en peso de $Fe_{75}Ga_{25}$. En el recuadro se muestra una ampliación de las curvas correspondiente a la deformación inicial

Como puede apreciarse en la Fig. 57 las curvas tensión-deformación no son lineales, mostrando la curvatura habitual en este tipo de composites elastómeros. Solamente analizamos la zona inicial correspondiente con las deformaciones que se alcanzan en el experimento del efecto Villari (± 130 KPa) que se comenta en el siguiente apartado.

Las curvas P-h se obtuvieron aplicando una carga de 1N/min a intervalos de 10 sg. Para cada muestra se tomaron cinco medidas y el módulo de Young

resultante de las curvas carga/penetración fue evaluado usando el análisis de Oliver y Pharr [2]

En la Fig. 58 se presenta, como ejemplo, una de las curvas P-h obtenidas para cada muestra.

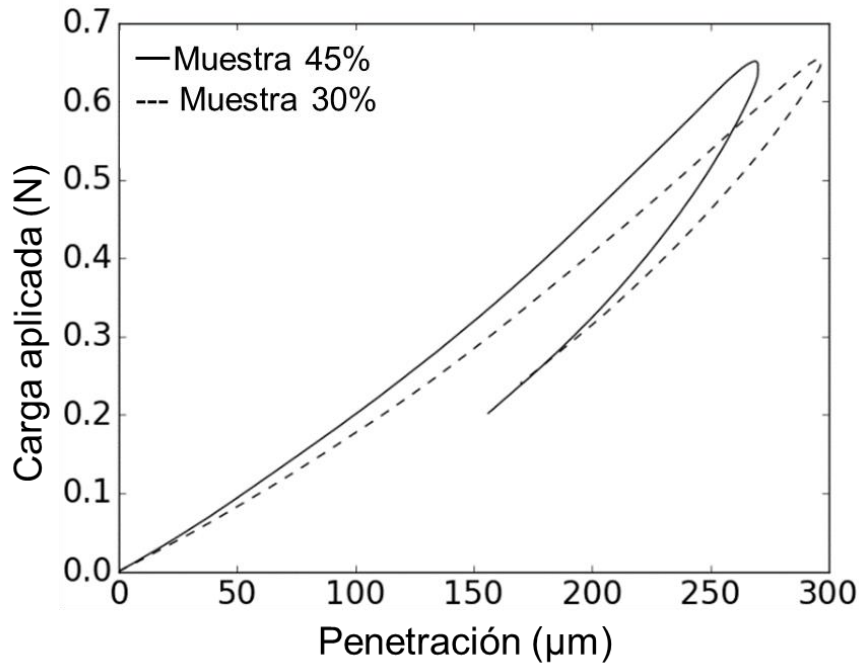


Fig. 58 Curvas P-h de los composites del 30% y 45% en peso de Fe₇₅Ga₂₅

Los módulos de Young obtenidos por ambos procedimientos se muestran en la siguiente tabla V:

Módulo de Young para los composites del 30% y 45%		
	Tracción	Curvas P-h
Composite 30%	3.3 ± 0.2 MPa	2.72 ± 0.08 MPa
Composite 45%	4.1 ± 0.3 MPa	3.2 ± 0.1 MPa

Tabla V Módulos de Young obtenidos por tracción y por curvas P-h

Como puede apreciarse el valor del módulo de Young obtenido por tracción es inferior al obtenido por las curvas P-h y, como ya se ha dicho el anterior capítulo, esta diferencia es debida al llamado “efecto mordaza” que se produce en las muestras sometidas a tracción. Las mordazas ejercen presión en el

composite produciendo deformación en los mismos. Este efecto es bien conocido en materiales de este tipo.

4.3.3. Efecto Villari

En las Fig.59 y Fig.60 se muestran respectivamente los resultados del efecto Villari obtenidos en los composites del 30% y 45% en peso de Fe₇₅Ga₂₅ sin aplicarles el campo de 1T. El efecto Villari en estos composites fue medido aplicando un campo magnético de 2 mT (en adelante composites C30 y C45). Sin aplicar campo durante la medida no se obtuvo ninguna señal en el efecto Villari.

Una vez medido el efecto Villari, estos composites fueron sometidos a un campo magnético de 1T (en adelante composites C30F y C45F) y se midió el efecto Villari aplicando el mismo campo magnético de 2 mT y sin aplicar campo alguno.

Como puede apreciarse en las Figs 59 y 60 el efecto Villari medido con la aplicación del campo magnético de 2 mT es mucho mayor en las muestras que habían sido sometidas a un campo magnético de 1T después de su curación. También se puede observar que la señal Villari es más grande en aquellas muestras con mayor porcentaje de partículas magnéticas, en este caso las del 45% en peso.

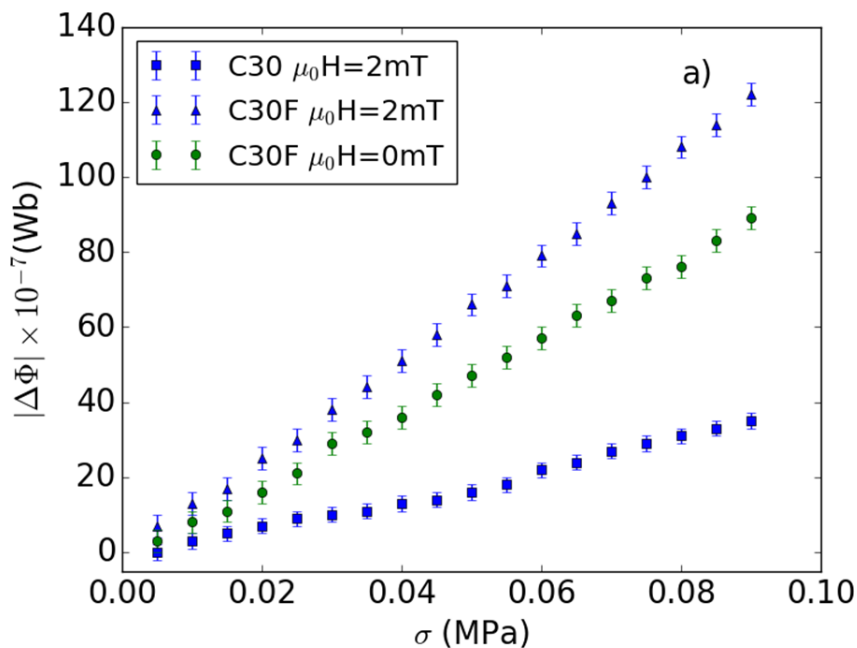


Fig. 59 Variación del flujo magnético para el composite Fe₇₅Ga₂₅ 30% en peso

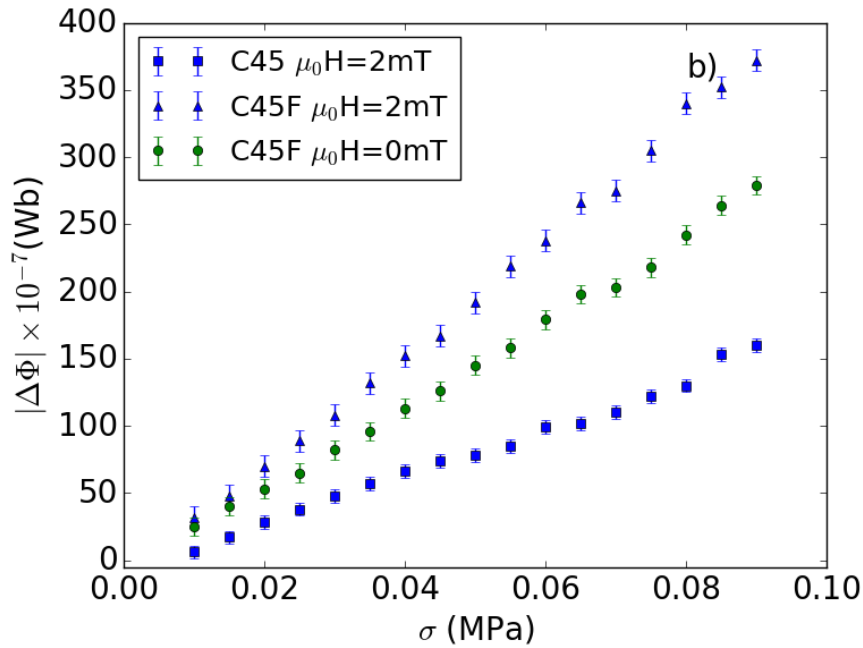


Fig. 60 Variación del flujo magnético para el composite Fe₇₅Ga₂₅ 45% en peso

También se ha conseguido medir la variación del flujo magnético en las muestras sometidas a un campo magnético después de la curación sin necesidad de aplicar un campo magnético, sólo con la tensión aplicada.

Este resultado es realmente importante pues demuestra que se puede obtener una buena respuesta Villari sin necesidad de aplicar un campo magnético a la muestra en el proceso de medida. Esto permite reducir sensiblemente el coste en el diseño de sensores de deformación al prescindir del carrete primario.

4.3.4. Modelo geométrico

Para explicar este resultado se desarrolló un modelo simple basado en el cambio de sección transversal del composite imanado cuando es sometido a una tensión de deformación [52]. Este modelo permite explicar la variación del flujo magnético obtenida en los composites del 30% y 45% en peso a los cuales se ha aplicado un campo magnético de 1T después de la curación y que han sido medidos sin aplicar un campo magnético. Teniendo en cuenta las propiedades elásticas de estos composites y el estrecho rango de tensiones de deformación aplicadas (entre 0.01 y 0.1 MPa) se puede asumir que el volumen de la muestra es constante y, por tanto:

$$(l + \Delta l) s' = ls \quad (1)$$

Donde:

Capítulo 4. COMPOSITES DE Fe-Ga

l e Δl son la longitud inicial y la variación de la longitud después de la deformación

s y s' son la sección transversal antes y después de la deformación

Por otro lado, la relación entre la tensión σ , el módulo de Young E y la deformación ε viene dada por:

$$\sigma = E \varepsilon \quad (2)$$

La deformación ε es la relación entre la variación de la longitud después de la deformación y la longitud inicial:

$$\varepsilon = \Delta l / l \quad (3)$$

Sustituyendo las ecuaciones (2) y (3) en (1) tenemos:

$$s' = \frac{sE}{E + \sigma}$$

Por otro lado, considerando que el flujo magnético del composite antes y después de la deformación viene dado por:

$$\Phi = \mu_0 M N s \quad \text{y} \quad \Phi' = \mu_0 M' N s'$$

Donde:

M y M' es la imanación del composite antes y después de la deformación.

N es el número de espiras del carrete primario

μ_0 es la permeabilidad

Asumiendo que los composites presentan una imanación inicial M_0 y que la variación de la imanación (ΔM) debida a la tensión, de acuerdo con Bronwn [3] es:

$$\Delta M = \beta \sigma^2$$

Capítulo 4. COMPOSITOS DE Fe-Ga

Donde:

σ es la tensión aplicada

β es una constante

La imanación del composite después de la deformación viene dada por:

$$M' = M + \beta\sigma^2$$

Por tanto, el cambio de flujo magnético como resultado de la aplicación de la tensión viene dado por:

$$\Delta\Phi = \mu_0 N(M's' - Ms) = \mu_0 Ns \left(\frac{\beta\sigma^2 E - M\sigma}{E + \sigma} \right)$$

Para comprobar el modelo, las medidas sin campo magnético aplicado, para las muestras C30F y C45F han sido ajustadas usando la función:

$$\Delta\Phi = \frac{a\sigma^2 - b\sigma}{E + \sigma}$$

Donde:

B representa el flujo magnético inicial de la muestra sin aplicar tensión.

En la siguiente Fig. 61 se muestra la buena concordancia entre los resultados experimentales y los obtenidos mediante el modelo.

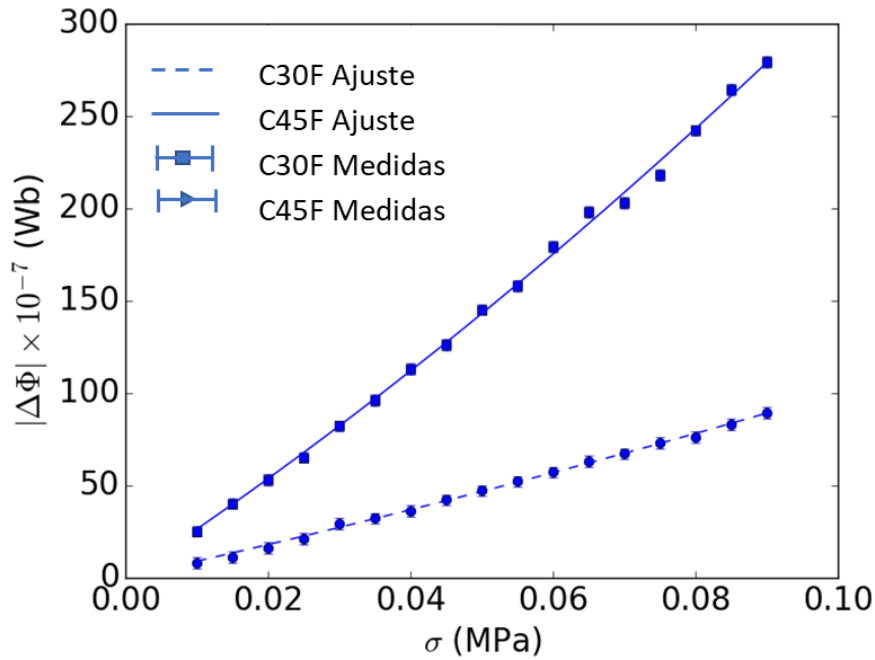


Fig. 61 Flujo magnético en función de la tensión aplicada para los composites C30F y C45F sin campo magnético aplicado en la medida.

La medida del flujo magnético inicial y su valor obtenido mediante el ajuste en ambas muestras son los siguientes:

Muestra	$\mu_0 N s M_0 \times 10^{-4}$ (Wb)	
	Ajuste	Medidas
C30F	2.95 ± 0.06	3.8 ± 0.1
C45F	8.2 ± 0.2	7.7 ± 0.1

Tabla VI Flujo magnético inicial y final mediante ajuste

Para el ajuste del modelo con las medidas Villari obtenidas con la aplicación del campo magnético de 2 mT, se asume que este bajo campo magnético incrementa la imanación inicial antes de la aplicación de la tensión de deformación. Por tanto, es posible utilizar diferentes estados de imanación para el ajuste de los datos experimentales. En la siguiente Fig. 62 se muestran los ajustes obtenidos para la señal Villari de los composites C30 y C30F con un campo magnético de 2 mT. De nuevo, se obtiene una buena concordancia entre los datos experimentales y el ajuste.

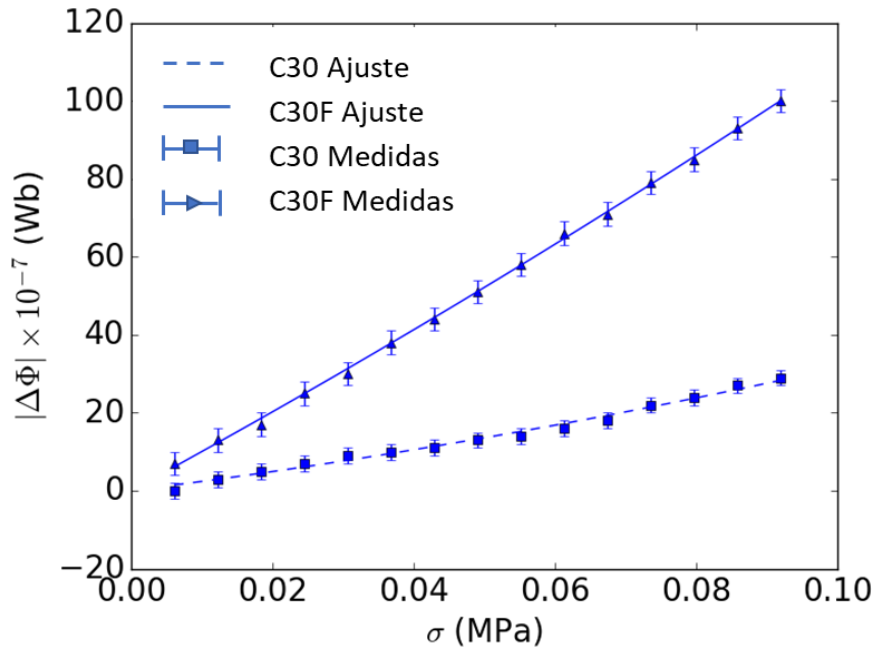


Fig. 62. Flujo magnético en función de la tensión para los composites de 30% peso de Fe₇₅Ga₂₅ con aplicación de campo magnético de 2 mT durante la medida

La imanación estimada inicial de los composites C30F y C45F obtenidos para el ajuste de las medidas son los siguientes:

Muestra	Imanación inicial (A/m)	
	μ ₀ H= 0 mT	μ ₀ H= 2 mT
C30F	734 ± 15	808 ± 9
C45F	1660 ± 40	2200 ± 50

Tabla VII Imanación estimada inicial para los composites medidos con y sin campo

Como era de esperar, debido al menor porcentaje de partículas magnéticas, el composite C30F tiene una imanación inicial más pequeña que el composite C45F. Por otro lado, en el modelo se predice una imanación inicial para ambas muestras en ausencia de un campo magnético y, aplicando un campo de 2 mT en las medidas del efecto Villari, la imanación de las muestras previamente imanadas aumenta, lo cual produce un aumento en la señal Villari.

4.4. Composites de Fe₈₁Ga₁₉ y silicona

Con el fin de completar el estudio anterior y, teniendo en cuenta que tratamos de tener un elastómero con buena señal de efecto Villari para su aplicación en sensores de esfuerzo, se realizó un estudio completo en composites de silicona

Capítulo 4. COMPOSITES DE Fe-Ga

con $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$. Esta composición tiene una magnetoestricción ligeramente superior a la de $\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25}$.

Para este estudio se utilizó una matriz de silicona líquida (MS Quilosa professional) donde se varió el porcentaje de partículas embebidas en dicha matriz y el tamaño de las mismas. Como en la señal del sensor influye el módulo de Young del composite también se hizo un estudio del mismo mediante curvas P-h.

El proceso de fabricación de las cintas de Fe-Ga ya ha sido descrito en el apartado 4.1 de este trabajo. Las cintas de $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ obtenidas por enfriamiento ultrarrápido fueron cortadas manualmente y posteriormente recortadas en una trituradora eléctrica (Fritsch Pulverisette P25) para finalmente someterlas a molienda en un molino planetario (PM 100-Retsch). Para llevar cabo esta molienda se emplearon recipientes de acero de 500 ml junto a las bolas de molienda de acero de $\varnothing 10$ mm, a una velocidad de 400 rpm y sin emplear ningún agente de lubricación para evitar contaminación. Este proceso se prolongó 2 horas, con interrupciones cada 20 minutos para disipar el calor acumulado y comprobar la evolución en el tamaño de las partículas. Los polvos así obtenidos se dividieron por medio de tamices en 4 rangos de tamaño de partícula: menor a 50 μm , 150-180 μm , 180-250 μm y mayor a 250 μm .

Con los polvos de $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ se fabricaron los siguientes composites:

- Tres composites donde se fijó el tamaño de las partículas (menor de 50 μm) y se variaron los porcentajes en peso: 50%, 60% y 70%.
- Tres composites donde se fijó el porcentaje en peso (60%) y se variaron los tamaños de partículas: 150-180 μm , 180-250 μm y mayor a 250 μm .

	Tamaño de partículas	Porcentaje de partículas	
		% Peso	% Vol
Composite 1	< 50	50	12.4
Composite 2		60	17.5
Composite 3		70	24.8
Composite 4	150-180	60	17.5
Composite 5	180-250		
Composite 6	>250		

Tabla VIII Tipos de composites de $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$

Todas estas muestras se fabricaron mezclando todos los componentes a temperatura ambiente y dejándolas secar en un molde prismático (50 mm x 30 mm x 10 mm) sin aplicarles ningún campo magnético durante su curación (composites isotrópicos). Después de curadas y curadas se sometieron a un campo magnético de 1 T en la dirección longitudinal.

4.4.1. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de estos composites se estudiaron mediante técnica de microindentación (curvas P-h). Para cada muestra y para condición de prueba se realizaron tres medidas. El módulo de Young se calculó a partir de las curvas de carga y descarga resultantes utilizando el método de Oliver y Pharr [4].

Calculado el módulo de Young se estudió la variación del mismo en función de:

- La fracción en peso de polvos de $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ dispersos en el composite.
- El tamaño de dichos polvos.
- La imanación de los mismos.

La incorporación de micropartículas de $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ en la matriz de silicona modifica las propiedades mecánicas del composite. Un parámetro muy importante es la cantidad de partículas metálicas. La Fig. 63 muestra las curvas P-h para una muestra de silicona pura y para los composites con 50, 60 y 70% en peso de micropartículas con un tamaño inferior a $50\ \mu\text{m}$ [5].

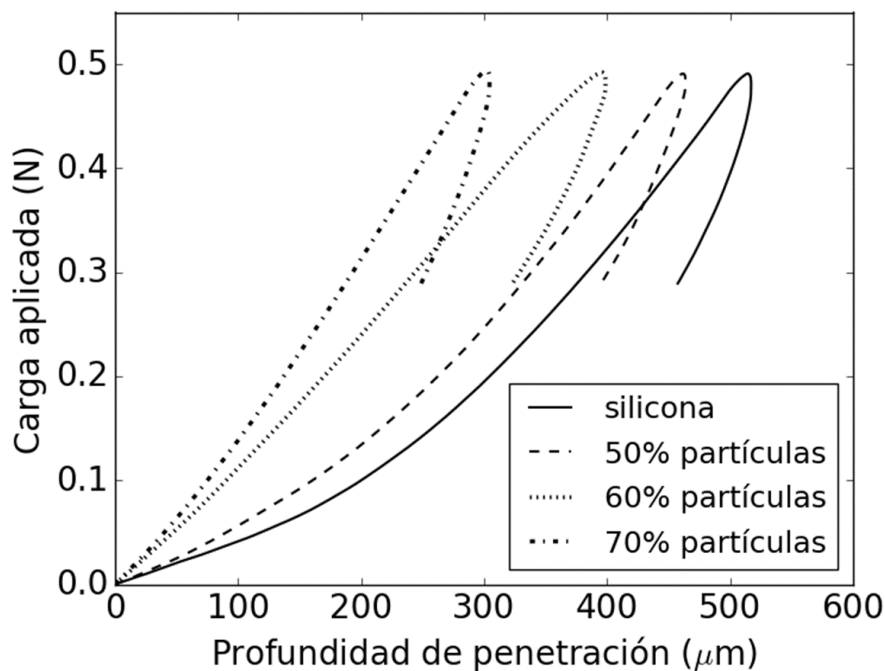


Fig. 63 Curvas P-h para una muestra de silicona pura y para los composites con 50, 60 y 70% en peso de $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$

Capítulo 4. COMPOSITOS DE Fe-Ga

En la siguiente tabla IX se muestran los resultados del estudio de microindentación:

Matriz	Contenido polvos de Fe ₈₁ Ga ₁₉ (%peso)	h (μm)	Recuperación elástica		Módulo elástico (MPa)
			Absoluta (μm)	Relativa (%)	
Silicona	0	515	52	10	1.23 ± 0.02
	50	462	61	13	1.48 ± 0.03
	60	396	67	17	1.92 ± 0.03
	70	302	49	16	2.53 ± 0.05

Tabla IX. Resultados de microindentación de composites de Fe₈₁Ga₁₉ variando el contenido de polvos (%peso)

El incremento en peso de partículas de Fe₈₁Ga₁₉ provoca el aumento en la rigidez del composite, en la microdureza (la profundidad de penetración disminuye) y en la recuperación elástica (absoluta y relativa) del mismo [6]. La microdureza de las partículas de Fe₈₁Ga₁₉ es mayor que la de la matriz de silicona y la distancia entre partículas disminuye con el aumento en el porcentaje de las mismas (Fig.64) [7]. La constricción de la matriz es mayor cuanto mayor es el porcentaje de partículas y, en consecuencia, la deformación plástica es limitada, causando el incremento en las propiedades mencionadas anteriormente [8].

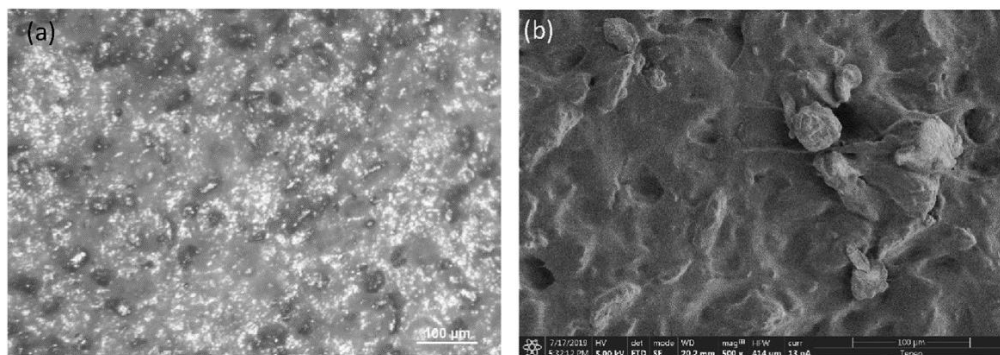


Fig. 64 Microestructura del composite de Fe₈₁Ga₁₉ 60% peso (tamaño <50μm) a) micrografía óptica b) micrografía SEM

Otro parámetro importante que influye en las propiedades micro-mecánicas de estos composites es el tamaño de las partículas de Fe₈₁Ga₁₉. En este sentido, las partículas con un mayor tamaño son menos efectivas para el incremento de la microdureza y del módulo de Young [9] [10]. En la Fig. 65 se muestran las

curvas P-h de los composites con un 60% peso con diferentes tamaños de partículas: 150-180 μm , 180-250 μm y mayor a 250 μm . En la siguiente tabla X se muestran los resultados del estudio de microindentación [11].

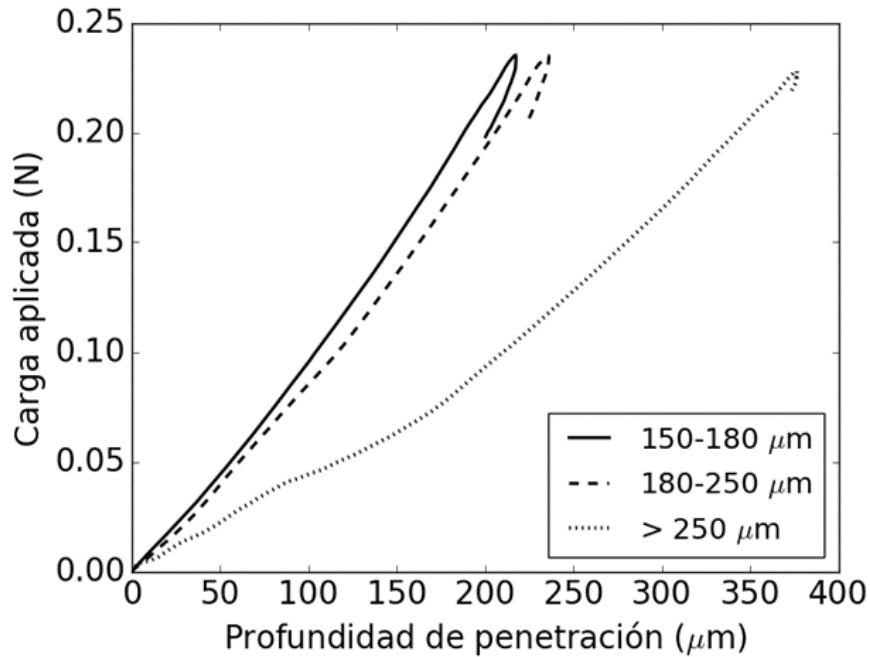


Fig. 65 Curvas P-h de los composites con un 60% peso con diferentes tamaños de partículas: 150-180 μm , 180-250 μm y mayor a 250 μm

Los valores de microdureza y del módulo elástico de estos composites en función del tamaño de las partículas se muestran en la siguiente tabla:

Matriz	Tamaño de partículas de $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ (μm)	h (μm)	Recuperación elástica		Módulo elástico (MPa)
			Absoluta (μm)	Relativa (%)	
Silicona	150-180	217	4	1.9	2.59 ± 0.05
	180-250	235	4	1.7	2.43 ± 0.04
	>250	376	2	0.5	1.05 ± 0.02

Tabla X Resultados de microindentación de composites de $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ variando el tamaño de las partículas.

Como puede observarse los máximos valores de microdureza y del módulo de Young se obtuvieron en los composites con las micropartículas de menor tamaño, las comprendidas entre 150-180 μm . Con este tamaño de partículas se obtiene un aumento de más de cinco veces en la microdureza y más del doble en el módulo de Young.

Esto se explica debido a que el mayor tamaño de partículas provoca que el número efectivo de partículas incorporadas a la matriz, para un mismo porcentaje en peso, contenga menor número de partículas Fig. 66. En consecuencia, el número de centros de bloqueo que contribuyen al efecto estérico es menor y, entonces, las cadenas poliméricas tienen mayor movilidad. [12], [13].

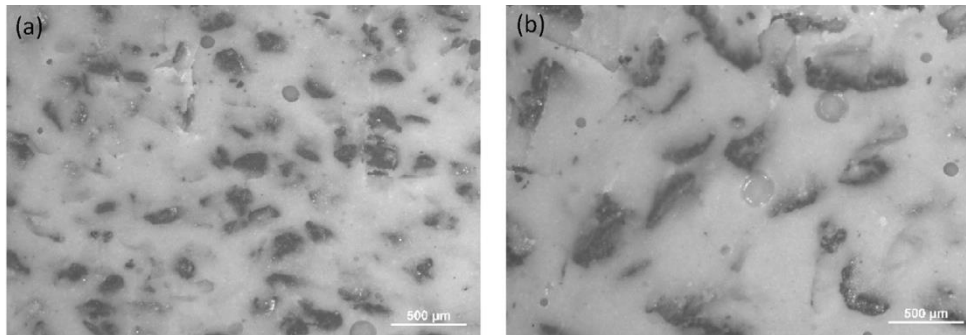


Fig.66 Micrográficas ópticas del composite de $Fe_{81}Ga_{19}$ 60% peso con tamaños de partículas a) 150-180µm b) >250µm

Este hecho y la reducción de la superficie específica del refuerzo de partículas metálicas conduce a una menor superficie de contacto entre el refuerzo y la matriz de silicona, lo que provoca la tendencia observada de que las partículas con tamaños más grandes son menos efectivas para aumentar la microdureza y el módulo de Young.

En la tabla X puede observarse que la máxima profundidad de penetración en los composites reforzados con partículas de tamaño comprendido 150-180 µm es considerablemente inferior al de los composites con partículas de tamaño comprendido 180-250 µm y de tamaño superior a 250 µm. Esto se debe a una mayor restricción de la movilidad de las cadenas poliméricas debido a la incorporación de partículas con un área superficial específica más grande.

4.4.2. Estudio del efecto Villari en función de la composición y el tamaño de las partículas.

El estudio del efecto Villari se llevó a cabo en composites con distintas concentraciones en peso de partículas de $Fe_{81}Ga_{19}$: 50%,55%,60%,65% y 70% donde se fijó el tamaño de las mismas (menor de 50 µm) y en composites donde se fijó el porcentaje en peso (60%) y se variaron los tamaños de las partículas: menor a 50 µm, 50-100 µm, 100-150 µm, 150-180 µm, 180-250 µm y superior a 250 µm (Tabla XI):

Tamaño partículas (μm)	Partículas	
	Fracción en peso (wt%)	Fracción en volumen (vol%)
<50	50	12.4
	55	
	60	
	65	17.5
	70	24.8
<50	60	17.5
50-100		
100-150		
150-180		
180-250		
>250		

Tabla XI. Tipos de composites variando porcentaje en peso y tamaño de partículas de Fe₈₁Ga₁₉

El efecto Villari se midió en las muestras as-manufactured aplicando un campo magnético de 2 mT. Los datos obtenidos para los composites con distintas concentraciones de partículas aparecen en la Fig. 67 y como puede verse este efecto depende de la concentración de partículas magnéticas.

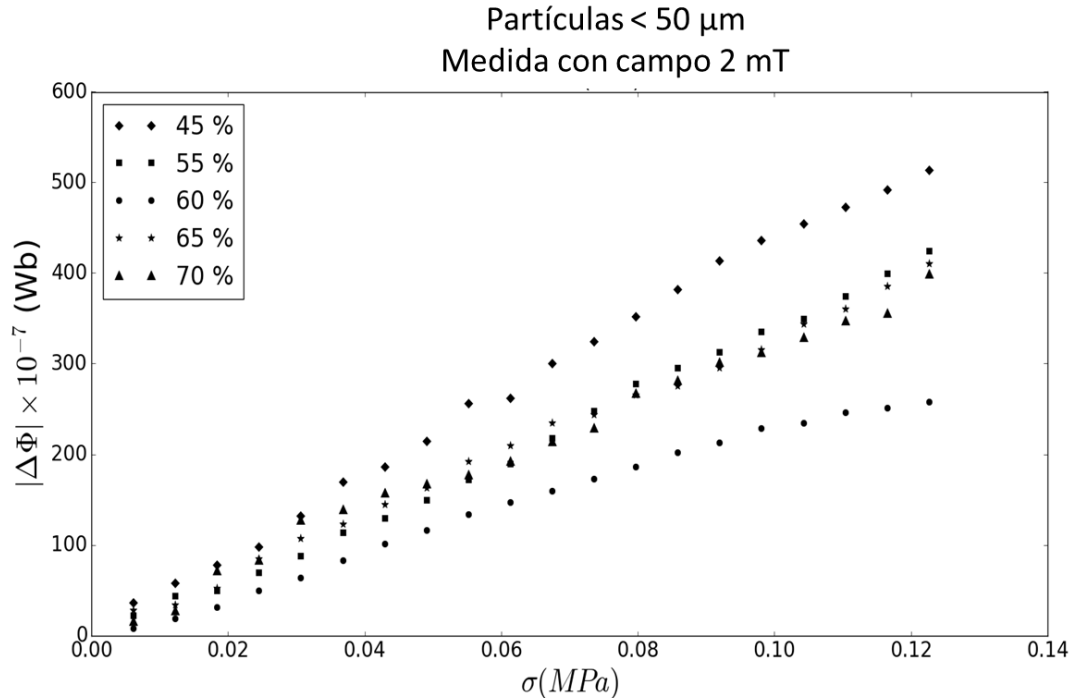


Fig. 67 Efecto Villari en los composites con diferentes concentraciones de partículas magnéticas.

Capítulo 4. COMPOSITOS DE Fe-Ga

En principio, el campo magnético aplicado produce una alineación en la imanación de las partículas que origina una imanación neta del composite que aumenta con el incremento en la concentración de partículas. Esto debería traducirse en el incremento del efecto Villari al aumentar la concentración de partículas. En cambio, los resultados muestran un comportamiento contrario, es decir, cuando la concentración de partículas aumenta el efecto Villari disminuye. Este comportamiento es debido a la reducción del flujo magnético ligado a la reducción de la sección del composite cuando este es sometido a un esfuerzo de tracción [14]. Como se ha visto en el estudio mecánico, el incremento de la concentración de partículas produce el aumento en la rigidez del composite y, por tanto, se reduce el efecto Villari porque hay una menor reducción de la sección del composite al someterle a un esfuerzo de tracción. En la Fig. 65 puede observarse como disminuye el flujo magnético al aumentar la concentración de partículas.

Para verificar la relación entre el efecto Villari y las propiedades mecánicas se ha medido el módulo de Young de estos composites en función de la concentración de partículas de $Fe_{81}Ga_{19}$ [53], los resultados obtenidos se muestran en la tabla XII:

Tamaño partículas (μm)	Fracción en peso (wt%)	Módulo de Young
< 50	50	0.174
	55	0.309
	60	0.324
	65	0.333
	70	0.489

Tabla XII Módulo de Young para los composites con distinta concentración de partículas

En la Fig. 68 se muestra la variación del flujo magnético obtenido con el modelo y la inversa del módulo de Young en función de la concentración de partículas del composite. Puede observarse como el flujo magnético decrece de modo similar a la inversa del módulo de Young hasta que la concentración de partículas sobrepasa el 65% en peso. Este resultado indica que hasta esta concentración la reducción de la sección del composite cuando es sometido a una tensión de tracción es la principal causa de la señal Villari, pero para una concentración mayor de partículas de $Fe_{81}Ga_{19}$ el origen magnético de las mismas es predominante en el efecto Villari debido al incremento de la imanación del composite.

Capítulo 4. COMPOSITOS DE Fe-Ga

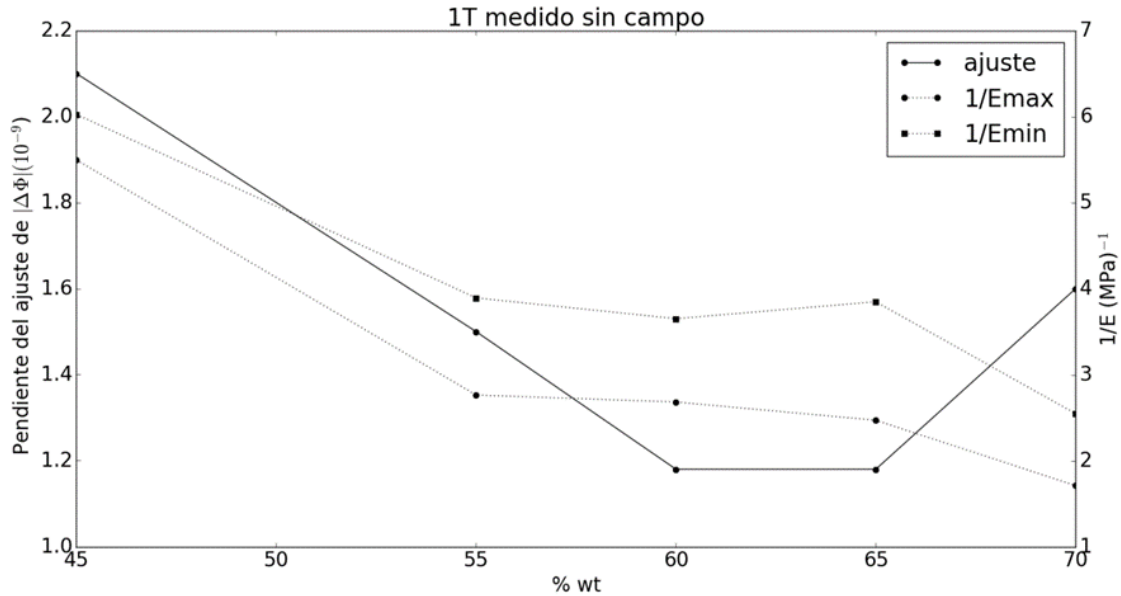


Fig. 68 Flujo magnético obtenido mediante modelo y la inversa del módulo de Young de los composites.

Después de obtener las medidas del efecto Villari los distintos composites fueron sometidos a un campo magnético de 1T siendo la imanación remanente la indicada en la tabla XIII:

	$\mu_0 MNS (x10^{-6}) wb$
Muestra	Sin campo magnético
50% - 44 μm	616
55% - 44 μm	1019
60% - 44 μm	1060
65% - 44 μm	1520
70% - 44 μm	1922

Tabla XIII Imanación remanente de los composites con distintas concentraciones de partículas.

Debido a la imanación remanente es posible obtener en estos composites señal del efecto Villari sin necesidad de aplicar un campo magnético durante las medidas.

En las Fig. 69 y Fig. 70 se muestran las variaciones de flujo magnético obtenidas, en los composites con distintas concentraciones de partículas, sometidos a un campo magnético de 1T, obtenidas con y sin la aplicación de un campo magnético.

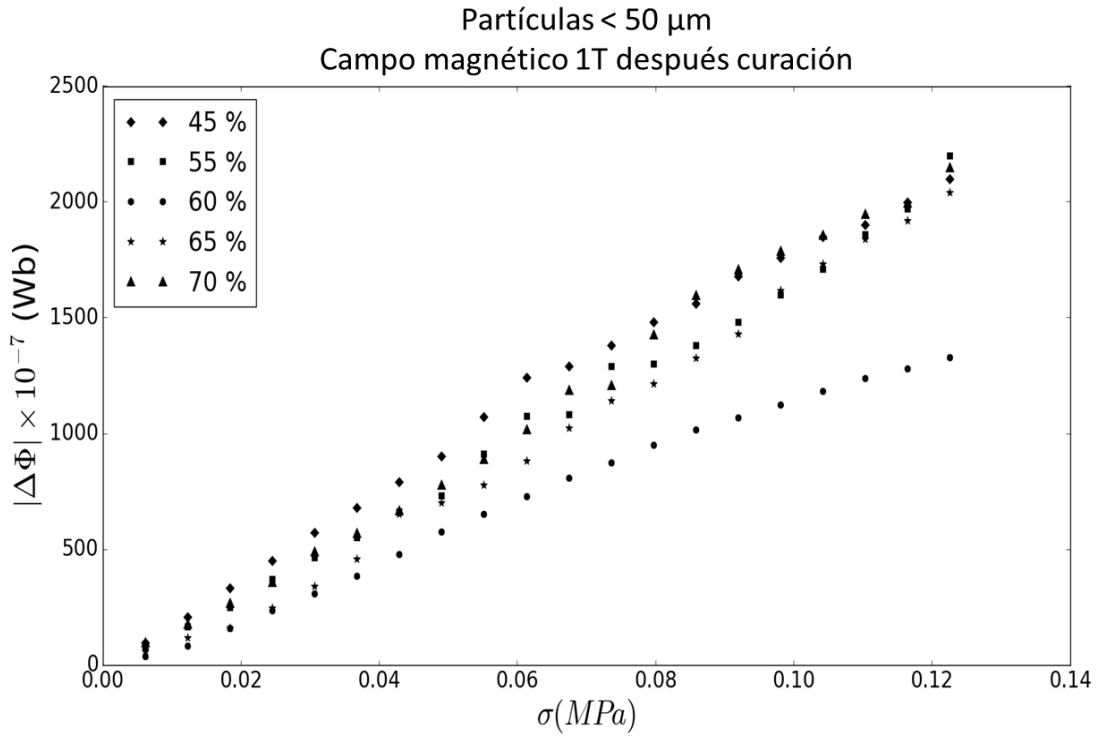


Fig.69 Efecto Villari en los composites con diferentes concentraciones de partículas magnéticas sometidos a un campo magnético de 1T después de la curación.

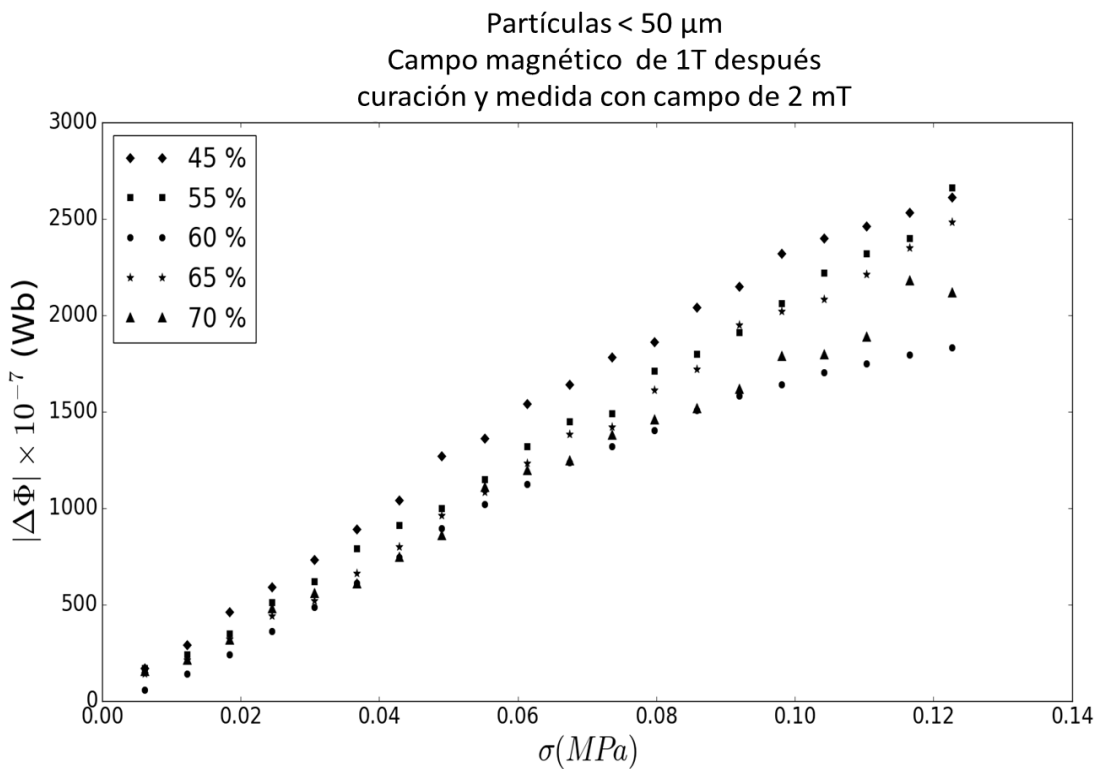


Fig. 70 Efecto Villari en los composites con diferentes concentraciones de partículas magnéticas sometidos a un campo magnético de 1T después de la curación y medidos con un campo de 2 mT.

Capítulo 4. COMPOSITOS DE Fe-Ga

Como puede observarse, la señal del efecto Villari es 4 veces más grande que la obtenida en las muestras as-manufactured y la señal incrementa, en todos los casos, cuando se mide el efecto Villari aplicando un campo magnético de 2 mT.

Por otro lado, en todas las medidas la señal Villari decrece cuando la concentración de partículas incrementa como sucedió en las muestras as-manufactured. En la Fig. 71 se muestra la variación del flujo magnético y de la imanación remanente de los composites en función de la concentración de partículas calculado mediante modelo y, como puede verse, el comportamiento de ambas magnitudes es el mismo.

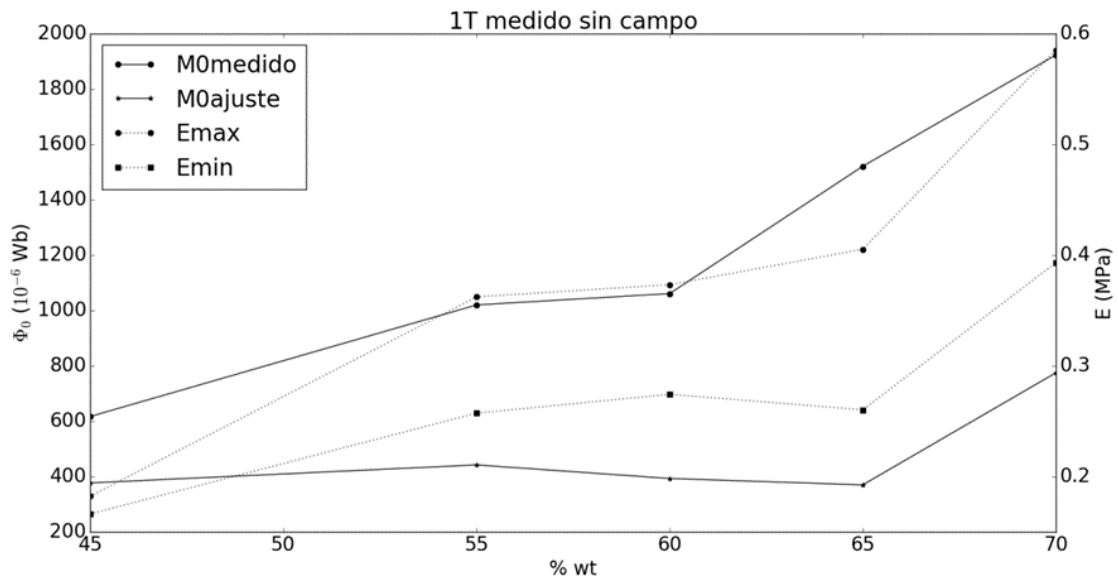


Fig. 71 Variación del flujo magnético y de la imanación remanente en los composites en función de la concentración de partículas sometidos a un campo de 1T y medidos sin campo magnético.

Capítulo 4. COMPOSITOS DE Fe-Ga

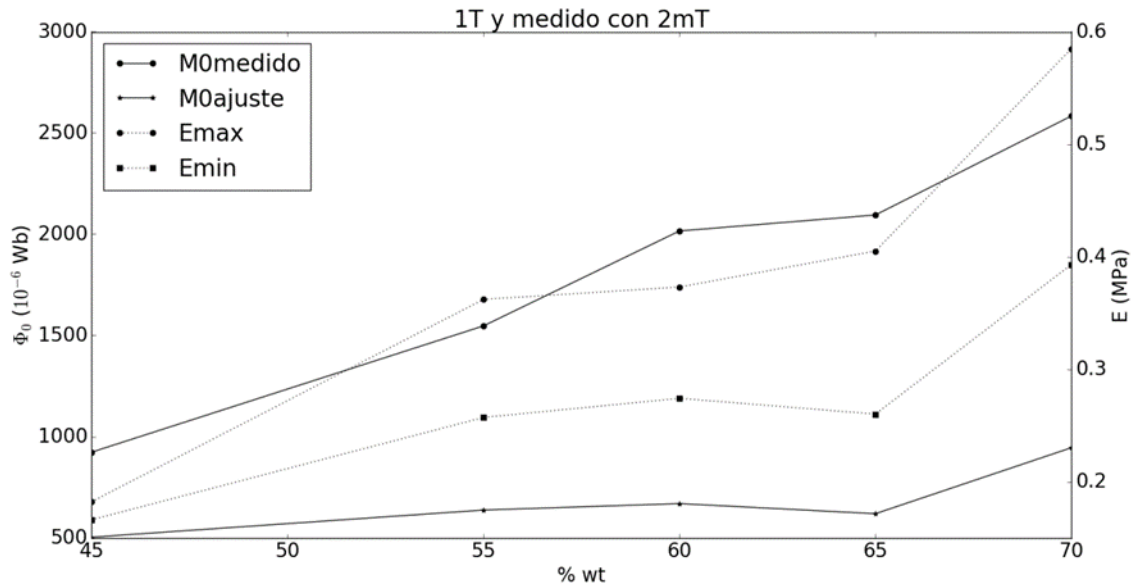


Fig. 72 Variación del flujo magnético y de la imanación remanente en los composites en función de la concentración de partículas y medidos con un campo magnético de 2 mT.

Finalmente, también se ha estudiado el efecto del tamaño de las partículas en el efecto Villari. Las medidas del efecto Villari para los composites sin campo y para los sometidos a un campo de 1T después de la curación se muestran en la Fig. 73.

La imanación remanente de estos composites se muestra en la tabla XIV:

Muestra	$\mu_0 MNS$ ($\times 10^{-6}$) wb
	Sin campo magnético
< 50 μm	1060 \pm 2
50 - 100 μm	1233 \pm 3
100 - 150 μm	1260 \pm 4
150 - 180 μm	1185 \pm 3
180 - 250 μm	1523 \pm 4
>250 μm	1870 \pm 3

Tabla XIV Imanación remanente de los composites con distintos tamaños de partículas.

Todos los resultados obtenidos en este trabajo confirman que el origen principal del efecto Villari en este tipo de compuestos es mecánico, es decir, debido a la reducción de la sección transversal del compuesto cuando se somete a una tensión. Solo cuando la imanación de los compuestos es alta, el efecto magnético es notable.

Capítulo 5: Prueba de concepto

Como se ha visto en el capítulo 1 los sensores más empleados para medir las deformaciones en los buques son las galgas extensiométricas. Sin embargo, el ambiente hostil al que está sometida la estructura del buque: corrosión, humedad, salitre, hidrocarburo, variación de temperaturas, etc., dificulta y limita el empleo de las mismas [6] [54]. Por otro lado, los refuerzos estructurales del buque como vagras, varengas, cuadernas etc., en los cuales se deberían colocar las galgas para controlar las deformaciones distan muchos metros de las cubiertas exteriores y esto presenta la dificultad en el tendido del cableado para el control y registro de las medidas.

Si bien es cierto que este sistema lleva utilizándose desde hace años y que los propios fabricantes han desarrollado galgas para ensayos estructurales en condiciones extremas de temperatura la adhesión de las mismas a estos elementos estructurales sigue planteando problemas.

Por estas razones y por todo lo explicado en el capítulo 1, se hace necesario el desarrollo de nuevos sensores adaptados a estas particularidades del sector naval.

En nuestro caso, después del estudio anterior del efecto Villari en distintos tipos de composites tratamos de comprobar si se podrían aplicar estos materiales para desarrollar un sensor con la suficiente sensibilidad para poder detectar las deformaciones y, mas concretamente, las producidas en la estructura de un buque.

Dado que la aplicación in situ de este sensor resulta complicada ya que entorpecería los trabajos de mantenimiento durante la estancia del buque en astillero hemos realizado una simulación en nuestro laboratorio utilizando la máquina de tracción y un material cuyas propiedades mecánicas en las dimensiones de laboratorio simulen las del material del casco del buque.

Como se ha visto en el primer capítulo el material utilizado en la estructura del buque es el acero naval. Este acero tiene un bajo contenido en carbono y, de acuerdo a sus características mecánicas y químicas, se clasifican en aceros de resistencia normal y en aceros de alta y muy alta resistencia.

Los aceros "HY" son aceros de muy alta resistencia a la tracción. Fueron desarrollados para su aplicación en cascos de presión para el programa de submarinos nucleares de los EE. UU y todavía se usan en muchas aplicaciones navales. Estos aceros están acompañados por HY- 30, HY-100 y HY-130, y cada uno estos dígitos se refiere a su resistencia en ksi (30,000 psi, 100,000 psi y 130,000 psi), siendo el psi (pounds-force per square inch) la libra por pulgada cuadrada.

En la construcción de buques comerciales se emplean aceros al carbono de resistencia normal con un límite elástico mínimo de aproximadamente 235 N/mm² (grados A,B,D y E) y los aceros de alta resistencia cuyo límite elástico

Capítulo 5. PRUEBA DE CONCEPTO

está comprendido entre 315 N/mm^2 (grado AH32) y 460 N/mm^2 (grado EH47).

En la siguiente tabla XV se muestran el módulo de Young y el límite elástico para varios tipos de aceros navales:

Tipo	Módulo Young (GPa)	Límite elástico min. (MPa)
HY-80 Steel	207	550
HY-100 Steel	207	690
HY-130 Steel	207	890
AH 32 Steel	207	315
AH 36 Steel	207	350
A,B,D,E Steel	207	235

Tabla XV Muestra el módulo de Young, el límite elástico y la deformación en el límite elástico.

En la Fig.73 se han representado las tensiones correspondientes a estos aceros en su límite elástico para obtener las deformaciones correspondientes en el límite entre la región elástica y la región plástica del material. Se trata de controlar las deformaciones del acero en la región elástica del mismo porque llegada a la región plástica la deformación se mantiene permanente y, es precisamente, lo que se pretende evitar en la estructura del buque.

Capítulo 5. PRUEBA DE CONCEPTO

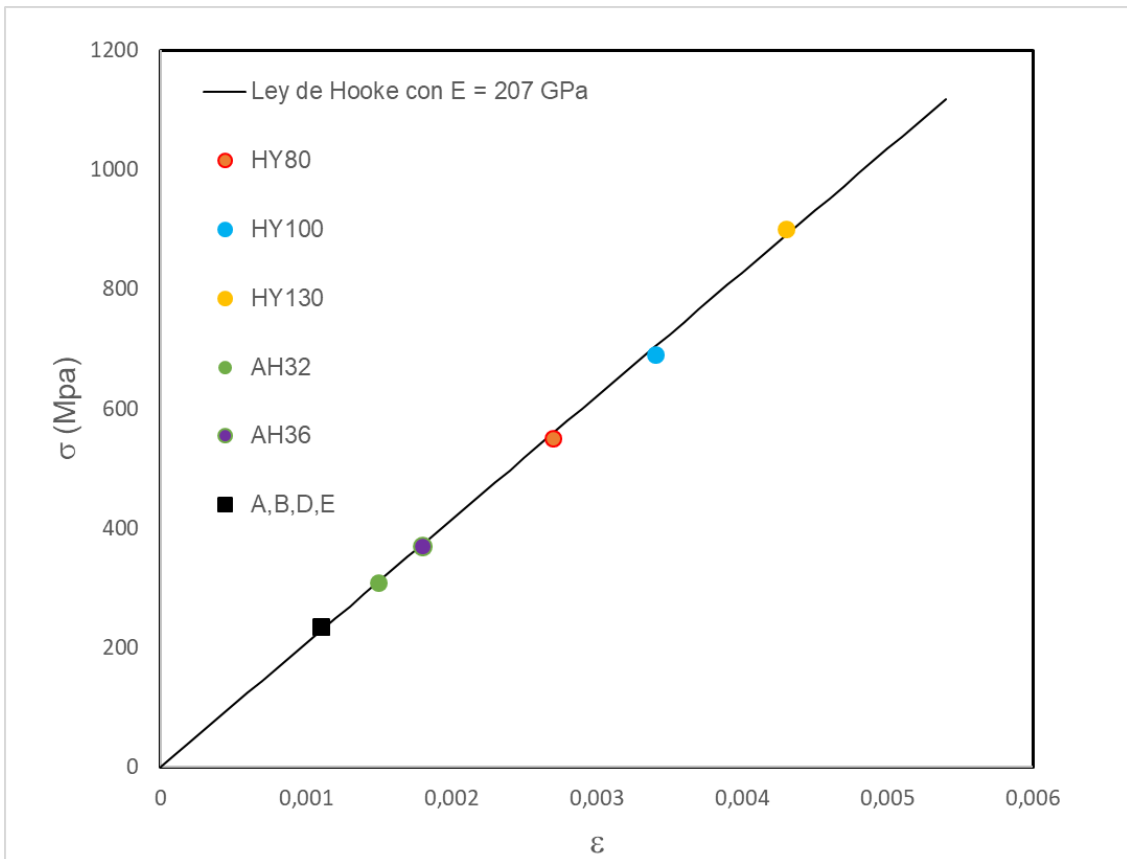


Fig. 73 Deformaciones de los principales aceros navales en el límite elástico

Como puede observarse en el gráfico de la Fig. 73 las deformaciones de los aceros navales en el límite elástico oscilan entre 0,0011 para los aceros más comunes hasta 0,0043 para los aceros de muy alta resistencia.

Para realizar la simulación en nuestro laboratorio y teniendo en cuenta que nuestra máquina de tracción tiene una célula de carga que nos permite aplicar una fuerza máxima de 2000 N necesitamos saber las dimensiones que debe de tener la probeta de acero para llevarla al límite elástico. Para ello consideramos la tensión en el límite elástico de un acero de resistencia normal grado A ($235 \cdot 10^{-6}$ MPa):

$$F = \sigma \cdot S$$

$$S = 8,51 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$$

Teniendo en cuenta que necesitamos que la probeta tenga un ancho mínimo de 12 mm para poder colocar el sensor, la probeta tendría que tener un espesor de tan solo 0,7 mm. Como es inviable cortar una plancha de acero con este espesor tenemos que buscar otro material que nos permita realizar la simulación.

Capítulo 5. PRUEBA DE CONCEPTO

Debemos elegir un material con un módulo de Young muy inferior que permita, mediante la aplicación de tensiones menores, reproducir estas deformaciones para verificar que el sensor es capaz de detectar dichas deformaciones.

Para ello, se barajaron tres materiales: aluminio, cobre y latón. En la siguiente tabla (XVI) aparecen detallados los módulos de Young y los límites elásticos de estos materiales:

Metal	Módulo Young (Gpa)	Límite elástico (Mpa)
Aluminio	70	20
Cobre	110	70
Latón	105	135

Tabla XVI Muestra el módulo de Young y el límite elástico del Aluminio, Cobre y Latón

En el gráfico de la Fig.74 aparecen representadas las deformaciones que se obtienen para cada material en su límite elástico:

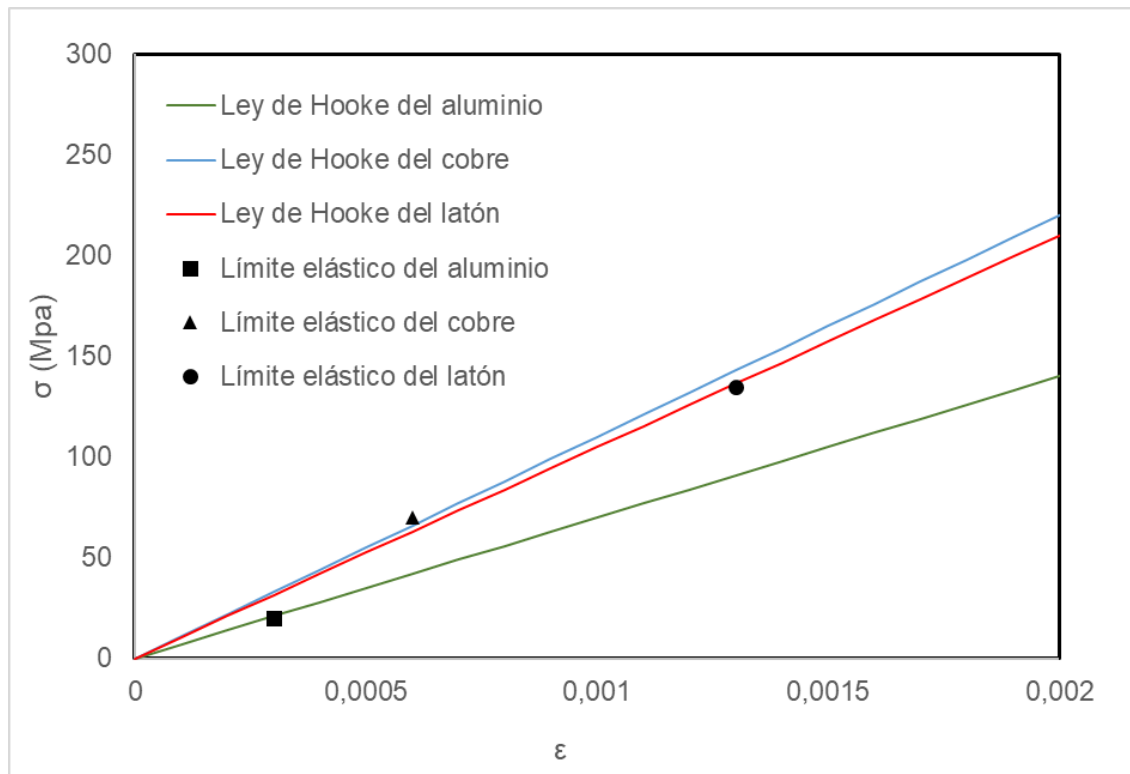


Fig. 74 Deformaciones del aluminio, cobre y latón en el límite elástico

De los tres materiales nos hemos decantado por utilizar el latón puesto que nos permite obtener valores de deformación similares a las del acero.

Las dimensiones de la probeta fabricada para realizar estos ensayos de tracción son 12 mm de ancho y un espesor de 0,4 mm. Siendo la sección

Capítulo 5. PRUEBA DE CONCEPTO

correspondiente a esta probeta de $4,8 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ y la tensión máxima en el límite elástico 135 MPa, la fuerza máxima a aplicar es:

$$F = \sigma \cdot S$$

$$F = 648 \text{ N}$$

Esta fuerza podemos aplicarla con nuestra máquina de tracción y así comprobar la eficacia de nuestro sensor.

Sobre la muestra de latón se colocó el sensor formado por un carrete (Fig. 75) con 20.000 vueltas de cable de cobre de 1/2 décima de milímetro para obtener una gran sensibilidad en la medida.

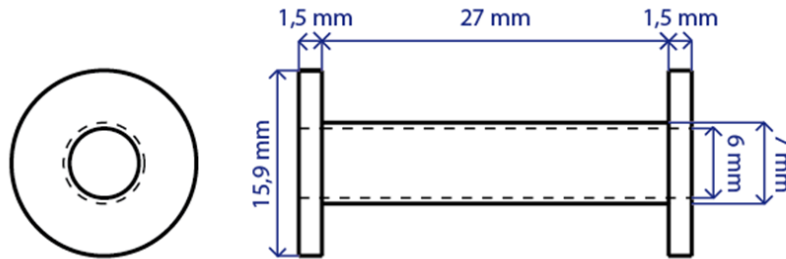


Fig. 75 Plano de carrete

En el interior de este carrete se alberga la muestra magnetoelástica de $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ al 60% en peso con tamaño de partícula inferior a $44 \mu\text{m}$ sometida a un campo magnético de 1T después de la curación ya que, como se vió en el capítulo anterior, de esta forma se aumenta la sensibilidad del efecto Villari. Las cabezas de la muestra magnetoelástica sobresalen del carrete y van pegadas a unas peanas de aluminio fijadas en el latón con adhesivo (araldite) (Fig. 76). Asimismo, el carrete va solidario a la probeta de latón mediante pegamento de secado rápido (cianocrilato).

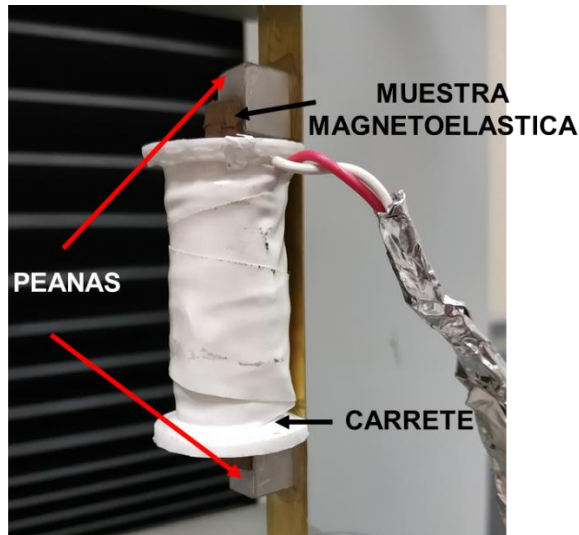


Fig. 76 Colocación del sensor magnetoelástico

La muestra de latón junto al sensor se introduce en la máquina de tracción donde se va variando la tensión (Fig.77). La muestra se va deformando y el elemento sensor experimenta una variación en la imanación. Esta variación da lugar a una variación del flujo magnético a través del carrete que rodea al material. Para medir esta variación de flujo utilizamos un flúxmetro integrador.

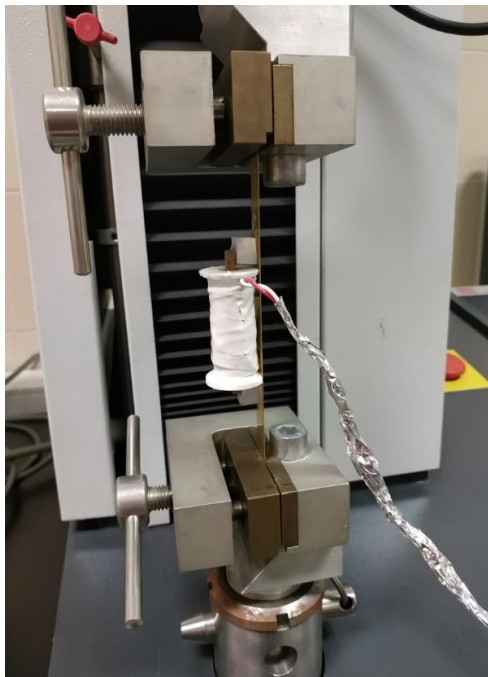


Fig. 77 Sensor instalado en máquina de tracción.

Se hicieron 15 ensayos obteniendo en todos ellos un resultado similar. En la Fig. 78 se muestra el resultado de tres de ellos:

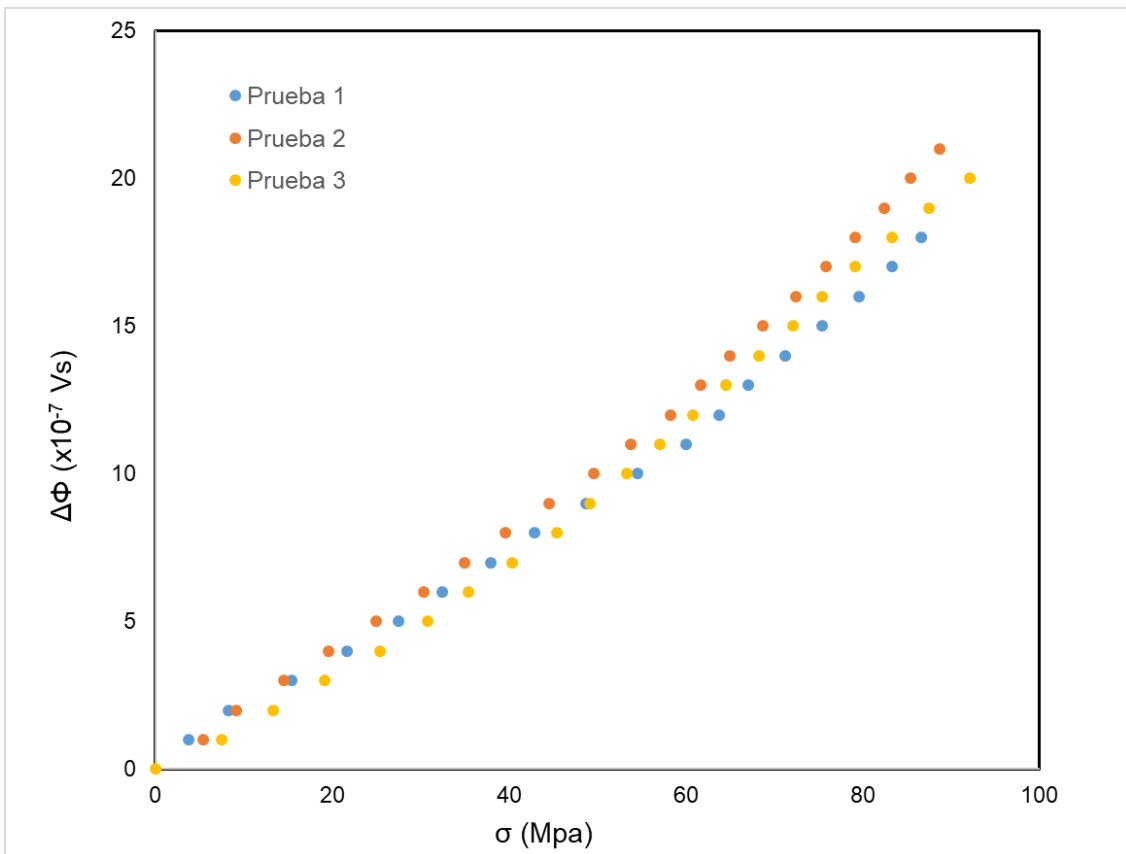


Fig. 78 Resultados ensayos sensor en probeta de latón

Con esta simulación se comprobó la posibilidad de medir deformaciones con el sensor y, como puede observarse, el sensor tiene la sensibilidad para ello. Ahora bien, para el acero naval necesitamos saber cuál es la sensibilidad teniendo en cuenta, que según su composición química, es magnético.

Por estas razones, con este mismo sensor se decide hacer una prueba de concepto en acero naval, utilizando la máquina de tracción INSTRON 5582 con una célula de carga de 10T del Departamento de Materiales de la Universidad de Oviedo.

Se trata de comprobar la sensibilidad del sensor para medir deformaciones estructurales en un buque en el límite en que estas aún no son peligrosas. Para ello se utilizó una plancha de acero naval de 350 mm de longitud, 26 mm de ancho y 12 mm de espesor, facilitadas por el Astillero de Armón de Gijón. Se trata de un acero naval tipo A de resistencia normal.

Junto al sensor se colocó una galga extensiométrica para medir la deformación y poder comprobar las medidas Fig. 79.



Fig. 79 Sensor y galga extensiométrica sobre probeta de acero

Para la probeta de acero naval de 12 mm de espesor las medidas de deformación obtenidas mediante galga extensiométrica se muestran en la Fig. 80 donde puede observarse una deformación lineal.

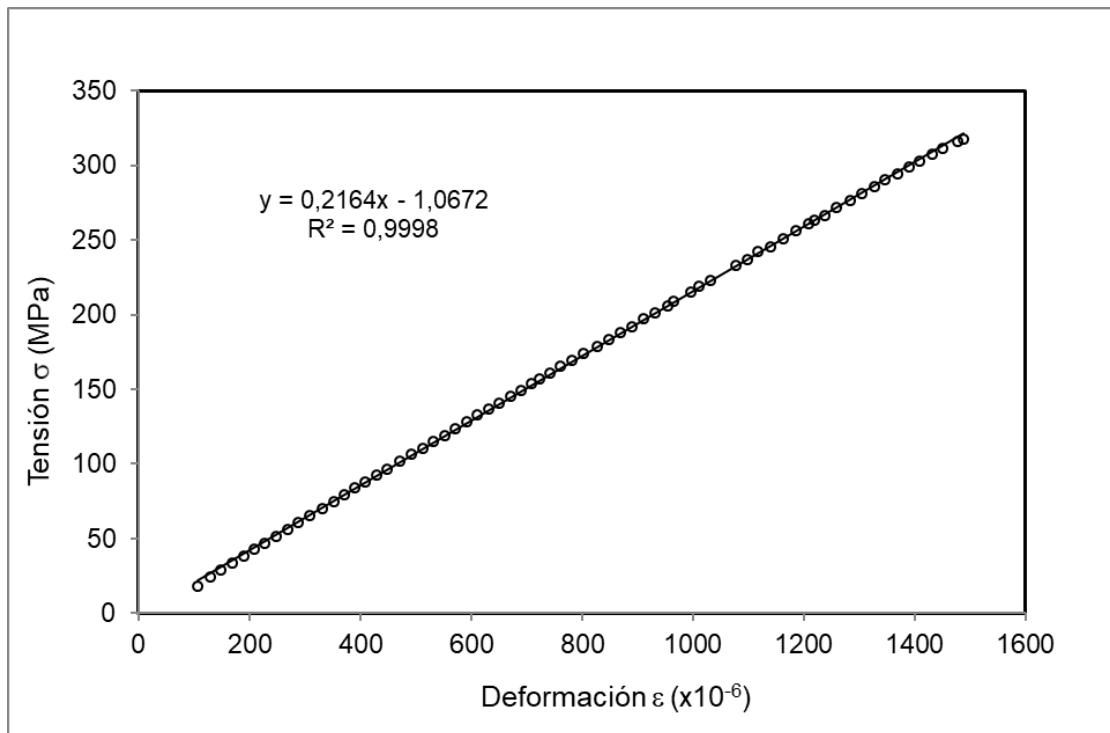


Fig. 80 Deformación obtenida mediante galga extensiométrica en probeta de acero de 12 mm espesor.

Capítulo 5. PRUEBA DE CONCEPTO

Para esa misma probeta, la variación de flujo magnético obtenido en función de la tensión aplicada se muestra en la Fig 80. En este gráfico puede observarse que las medidas obtenidas experimentalmente (línea de puntos) pueden ajustarse cuadráticamente (línea continua) lo que coincide con las medidas del Efecto Villari obtenidas para estos materiales magnetoelásticos.

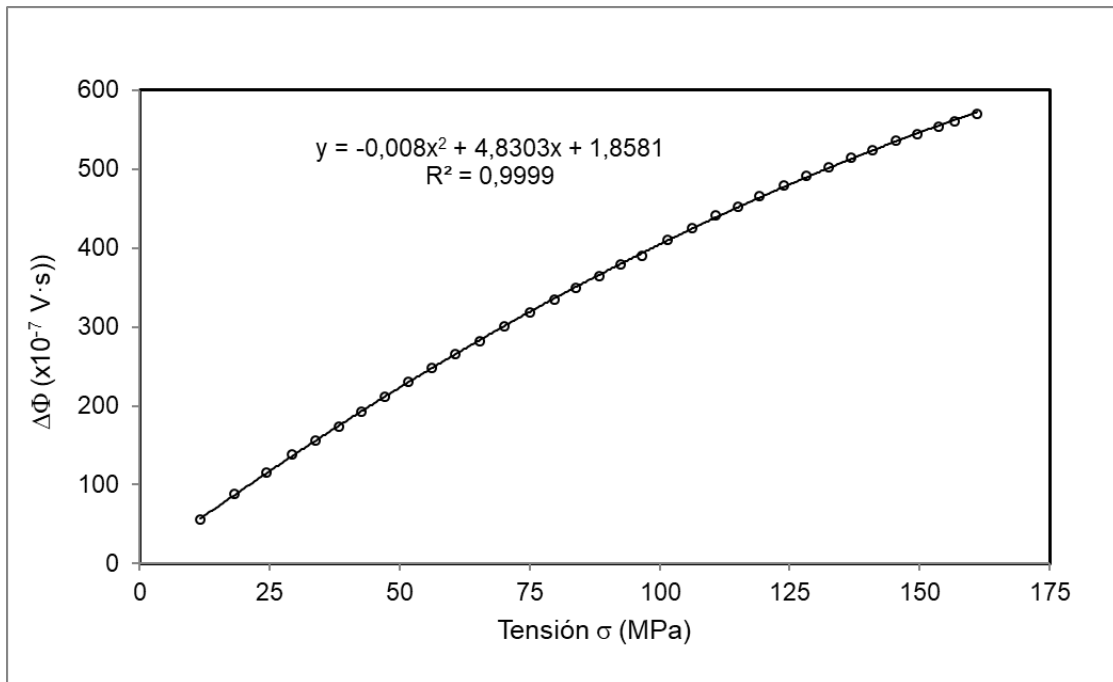


Fig. 81 Variación de flujo magnético en función de la tensión para la probeta de acero naval de 12 mm espesor.

Como se ha dicho anteriormente, el acero naval, dependiendo de su composición química, es magnético y, por tanto, la medida de la variación de flujo magnético está influenciada por el propio magnetismo del acero y el sensor está registrando esta medida con un campo magnético aplicado.

Por tanto, las medidas obtenidas muestran la idoneidad de este prototipo, resultando muy prometedoras para desarrollar un modelo definitivo de sensor.

CONCLUSIONES

Conclusiones:

El control de esfuerzos y deformaciones en el casco de un buque resulta de vital importancia para la seguridad de la navegación y el buen funcionamiento del mismo. Actualmente el control del buen estado de la estructura del buque se lleva a cabo por las Sociedades de Clasificación en las revisiones quinquenales de los buques en base a los informes elaborados por el personal de a bordo tras exámenes estructurales visuales. En algunos casos, principalmente en petroleros, este control se lleva a cabo mediante el uso de galgas extensiométricas. No obstante, este procedimiento no parece resultar muy idóneo debido a las condiciones ambientales del medio marino que afectan al buen funcionamiento de dichas galgas extensiométricas [55]

En el presente trabajo se lleva a cabo un estudio del efecto de la magnetostricción inversa en composites de Fe-Al/poliéster, Fe-Al/silicona y Fe-Ga/silicona para su utilización como elemento sensor de un sensor magnetostrictivo que nos permita la medida de esfuerzos y deformaciones.

Las partículas magnéticas de los composites se han obtenido mediante la molienda, en un molino Attritor y otro planetario, de cintas de la misma composición obtenidas por enfriamiento ultrarrápido. El motivo de utilizar las cintas es que como se indica en la literatura y así lo hemos comprobado en las cintas de Fe-Al, estas cintas obtenidas por enfriamiento ultrarrápido presentan una alta magnetostricción. El estudio detallado aparece recogido en el artículo: "*Magnetostrictive properties of FeAl/polyester and FeAl/silicone composites*" publicado en la revista *Materials Science and Engineering B* y que figura en el anexo de esta tesis.

Los primeros resultados que hemos obtenido indican que hay dos efectos que afectan a la magnetostricción inversa (efecto Villari) que son uno magnético debido a la interacción dipolo-dipolo de las partículas magnéticas y otro mecánico debido a la fácil deformación de los materiales elastómeros.

Se ha comprobado que cuando los composites isótropos (orientación aleatoria de las partículas magnéticas) se somete a un campo magnético de 1T los composites siguen teniendo una distribución isótropa pero quedan en un estado de remanencia magnética. Esto nos ha permitido obtener una señal del efecto Villari sin necesidad de aplicar un campo magnético en el proceso de medida. Este hecho resulta de suma importancia a la hora de desarrollar un sensor magnetostrictivo utilizando estos composites como elemento sensor, ya que evita la utilización del carrete primario.

Debido a los distintos orígenes de la magnetostricción en estos materiales resulta muy complejo desarrollar un modelo que explique los resultados del efecto Villari. En los composites de Fe₇₅Ga₂₅/silicona hemos comprobado que

CONCLUSIONES

la variación del flujo magnético debido a la tensión en la muestra es originada por la variación de la sección transversal del composite al ser sometido a una tensión. Se ha desarrollado un modelo simple basado en esta variación que explica los resultados obtenidos. También hemos comprobado que este modelo no explica los resultados en otros composites. No obstante, si se comprueba la influencia de las propiedades mecánicas en el efecto Villari. El estudio en detalle aparece recogido en el artículo: "Villari effect in silicone/FeGa composites" publicado en la revista Bulletin of Materials Science figurando en el anexo de esta tesis.

Por otro lado, se ha medido el módulo de Young de los composites mediante microindentación (curvas P-h) y los resultados obtenidos muestran la estrecha relación entre dicho módulo de Young y el efecto Villari. También se ha estudiado la influencia del tamaño de las partículas magnéticas y de la concentración de las mismas en el comportamiento mecánico de los composites. Dicho estudio aparece recogido en el artículo: "*Influence of the remnant magnetization, size distribution and content of soft magnetic reinforcement in micro-mechanical behavior of polymer matrix composites*" publicado en la revista "*Polymer Testing*".

Por último, se ha realizado una prueba de concepto para verificar la idoneidad de los sensores magnetostrictivos basados en estos composites para las medidas de las deformaciones en la estructura de un buque. Para ello, se ha desarrollado un prototipo de sensor que ha sido aplicado a un tipo de acero naval de uso común en los buques. Este acero se ha ido deformando mediante una máquina de tracción y las medidas obtenidas muestran la idoneidad de este prototipo, resultando muy prometedoras para desarrollar un modelo definitivo de sensor.

REFERENCIAS

Referencias:

- [1] «Common Structural Rules - IACS». <http://www.iacs.org.uk/publications/common-structural-rules/>.
- [2] H. A. Kamel y D. Liu, «Application of the finite element method to ship structures», *Comput. Struct.*, vol. 1, n.o 1, pp. 103-130, ago. 1971.
- [3] «Different Technologies To Measure Hull Stresses In Ships», *Marine Insight*, 16-sep-2019.
- [4] «Strain_Gauge_Measurements_Book_2012_01.pdf».
- [5] J. Jiao, H. Ren, C. A. Adenya, y C. Chen, «Development of a Shipboard Remote Control and Telemetry Experimental System for Large-Scale Model's Motions and Loads Measurement in Realistic Sea Waves», *Sensors*, vol. 17, n.o 11, p. 2485, nov. 2017.
- [6] R. Bridges, S. Zhang, M. Pavic, J. Tong, S. Kavanagh, y P. Fitzsimmons, *Ice Load Monitoring Systems, ShipRight Sea Event Analysis Procedure For Ice*. 2013.
- [7] G. Maeder, *X-ray diffraction and stress measurement*, vol. 26. 1985.
- [8] D. S. McKeehan, R. W. Griffiths, y J. E. Halkyard, «Marine Applications For A Continuous Fiber Optic Strain Monitoring System», *Offshore Technology Conference*, 1986.
- [9] K. Majewska, M. Mieloszyk, W. Ostachowicz, y A. Król, «Experimental method of strain/stress measurements on tall sailing ships using Fibre Bragg Grating sensors», *Appl. Ocean Res.*, vol. 47, pp. 270-283, ago. 2014.
- [10] G. Wang et al., *Ship hull structure monitoring using fibre optic sensors*, vol. 10. 2001.
- [11] G. Sagvolden, K. Pran, L. Vines, H. E. Torkildsen, y G. Wang, «Fiber optic system for ship hull monitoring», en *2002 15th Optical Fiber Sensors Conference Technical Digest. 15th Optical Fiber Sensors Conference Technical Digest. OFS 2002(Cat. No.02EX533)*.
- [12] «Encyclopedia of Sensors (10-Volume Set) by Craig A. Grimes; Elizabeth C. Dickey; Michael V. Pishko: American Scientific Publishers 9781588830562 - Irish Booksellers». <https://www.abebooks.com/Encyclopedia-Sensors-10-Volume-Set-Craig-Grimes/22820257844/bd>.
- [13] G. Riesgo, J. Carrizo, L. Elbaile, R. D. Crespo, R. Sepúlveda, y J. A. García, «Magnetostrictive properties of FeAl/polyester and FeAl/silicone composites», *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 215, pp. 56-63, ene. 2017.

REFERENCIAS

- [14] M. Jolly, J. David Carlson, y B. Munoz, «A model of the behavior of magnetorheological materials», *Smart Mater. Struct.*, vol. 5, p. 607, ene. 1999.
- [15] B. Ju et al., «Dynamic mechanical properties of magnetorheological elastomers based on polyurethane matrix», *Polym. Compos.*, vol. 37, nº5, pp. 1587-1595, 2016.
- [16] M. Kallio, «The elastic and damping properties of magnetorheological elastomers: Dissertation», 2005.
- [17] J. D. Carlson y M. R. Jolly, «MR fluid, foam and elastomer devices», *Mechatronics*, vol. 10, nº 4, pp. 555-569, jun. 2000.
- [18] guan-you Zhou, «Shear properties of a magnetorheological elastomer», *Smart Mater. Struct. - SMART MATER STRUCT*, vol. 12, feb. 2003.
- [19] X. Guan, X. Dong, y J. Ou, «Magnetostrictive effect of magnetorheological elastomer», *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, nº 3, pp. 158-163, feb. 2008.
- [20] H. Böse y R. Röder, «Magnetorheological elastomers with high variability of their mechanical properties», *Röder*, vol. 149, p. 012090, feb. 2009.
- [21] M. Farshad y M. Le Roux, «Compression properties of magnetostrictive polymer composite gels», *Polym. Test.*, vol. 24, n.o 2, pp. 163-168, abr. 2005.
- [22] T. Takagi, «Present State and Future of the Intelligent Materials and Systems in Japan», *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, vol. 10, n.o 7, pp. 575-581, jul. 1999.
- [23] L. A. Powell, W. Hu, y N. M. Wereley, «Magnetorheological fluid composites synthesized for helicopter landing gear applications», *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, vol. 24, nº 9, pp. 1043-1048, jun. 2013.
- [24] G. J. Hiemenz, W. Hu, y N. M. Wereley, «Semi-Active Magnetorheological Helicopter Crew Seat Suspension for Vibration Isolation», *J. Aircr.*, vol. 45, nº 3, pp. 945-953, 2008.
- [25] W. M. Stewart, J. M. Ginder, L. D. Elie, y M. E. Nichols, «Method and apparatus for reducing brake shudder», US5816587A, 06-oct-1998.
- [26] W. Li, X. Zhang, y H. Du, «Development and simulation evaluation of a magnetorheological elastomer isolator for seat vibration control», *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, vol. 23, nº 9, pp. 1041-1048, jun. 2012.
- [27] M. Sun, W. J. Staszewski, y R. N. Swamy, «Smart Sensing Technologies for Structural Health Monitoring of Civil Engineering Structures», *Adv. Civ. Eng.*, vol. 2010, pp. 1-13, 2010.

REFERENCIAS

- [28] W. Hu, G. Z. Lum, M. Mastrangeli, y M. Sitti, «Small-scale soft-bodied robot with multimodal locomotion», *Nature*, vol. 554, n° 7690, pp. 81-85, feb. 2018.
- [29] R. Hergt, S. Dutz, R. Müller, y M. Zeisberger, «Magnetic particle hyperthermia: Nanoparticle magnetism and materials development for cancer therapy», *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 18, p. S2919, sep. 2006.
- [30] A. García-Arribas, «Soft magnetic materials: ^[1]_{SEP} from microsensors to cancer therapy», p. 45.
- [31] X. Zhao et al., «Active scaffolds for on-demand drug and cell delivery», *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 108, n° 1, pp. 67-72, ene. 2011.
- [32] V. Q. Nguyen, A. S. Ahmed, y R. V. Ramanujan, «Morphing Soft Magnetic Composites», *Adv. Mater.*, vol. 24, n° 30, pp. 4041-4054, 2012.
- [33] «Polymer artificial muscles | Elsevier Enhanced Reader».
<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S1369702107700482?token=99964A955DDE89A531D2576B44E04592CF62596D4ECC70AE967F299E838B28EE56DA82E96B69805B97DA2122BEB3A714>.
- [34] C. Wu, Q. Zhang, X. Fan, Y. Song, y Q. Zheng, «Smart magnetorheological elastomer peristaltic pump», *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, feb. 2019.
- [35] Y. Chai et al., «Design of a surface-scanning coil detector for direct bacteria detection on food surfaces using a magnetoelastic biosensor», *J. Appl. Phys.*, vol. 114, n° 10, p. 104504, sep. 2013.
- [36] A. L. Possan, «Biosensor magnetoelástico para a detecção de Escherichia coli», 2015.
- [37] D. Cook, J. C. Rawers, y D. Govier, «Microstructure development and stability of iron powder mechanically alloyed in a nitrogen atmosphere», *J. Mater. Synth. Process.*, vol. 3, pp. 263-283, ene. 1995.
- [38] G. A. Dorofeev et al., «XRD characterization of mechanically alloyed high-nitrogen nanocrystalline Fe–Cr system», *Mater. Lett.*, vol. 159, pp. 493-497, nov. 2015.
- [39] B. V. Neamțu, O. Isnard, I. Chicinaș, C. Vagner, N. Jumate, y P. Plaindoux, «Influence of benzene on the Ni₃Fe nanocrystalline compound formation by wet mechanical alloying: An investigation combining DSC, X-ray diffraction, mass and IR spectrometries», *Mater. Chem. Phys.*, vol. 125, n° 3, pp. 364-369, feb. 2011.
- [40] A. Nouri, «Surfactants in Mechanical Alloying/Milling: A Catch-22 Situation», *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 39, pp. 81-108, dic. 2013.

REFERENCIAS

- [41] H. Borchert et al., «Determination of nanocrystal sizes: A comparison of TEM, SAXS, and XRD studies of highly monodisperse COPt₃ particles», *Langmuir ACS J. Surf. Colloids*, vol. 21, pp. 1931-6, abr. 2005.
- [42] Q. Zeng y I. Baker, «Magnetic properties and thermal ordering of mechanically alloyed Fe–40at% Al», *Intermetallics*, vol. 14, n^o 4, pp. 396-405, abr. 2006.
- [43] E. Apiñaniz, J. S. Garitaonandia, F. Plazaola, D. Martín, y J. A. Jiménez, «Evolution of the magnetic properties of ordered Fe₇₀Al₃₀ alloy with mechanical milling time», *Sens. Actuators Phys.*, vol. 106, n^o 1, pp. 76-79, sep. 2003.
- [44] Y. Jiraskova, J. Bursik, J. Cizek, y D. Jancik, «Solid-state reactions during mechanical milling of Fe–Al under nitrogen atmosphere», *J. Alloys Compd.*, vol. 568, pp. 106-111, ago. 2013.
- [45] R. BLackleat, «Materials Science and Engineering 7th Edition - William D. Callister.pdf».
- [46] S. C. Busbridge, N. Kurdiyeh, Z. J. Guo, B. W. Wang, y A. R. Piercy, «Effect of the elastic modulus of the matrix on the coupling of magnetostrictive composites», *IEEE Trans. Magn.*, vol. 36, n^o 5, pp. 3235-3237, sep. 2000.
- [47] E. Frutos, D. G. Morris, y M. A. Muñoz-Morris, «Evaluation of elastic modulus and hardness of Fe–Al base intermetallics by nano-indentation techniques», *Intermetallics*, vol. 38, pp. 1-3, jul. 2013.
- [48] J. A. García et al., «Magnetic anisotropy and magnetostriction in nanocrystalline Fe–Al alloys obtained by melt spinning technique», *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 372, pp. 27-32, dic. 2014.
- [49] S. Bednarek, «The giant magnetostriction in ferromagnetic composites within an elastomer matrix», *Appl. Phys. A*, vol. 68, n^o 1, pp. 63-67, ene. 1999.
- [50] X. Guan, X. Dong, y J. Ou, «Magnetostrictive effect of magnetorheological elastomer», *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, n^o 3, pp. 158-163, feb. 2008.
- [51] H. Borchert et al., «Determination of nanocrystal sizes: a comparison of TEM, SAXS, and XRD studies of highly monodisperse CoPt₃ particles», *Langmuir ACS J. Surf. Colloids*, vol. 21, n^o 5, pp. 1931-1936, mar. 2005.
- [52] G. Riesgo et al., «Villari effect in silicone/FeGa composites», *Bull. Mater. Sci.*, vol. 42, p. 238, oct. 2019.
- [53] G. Riesgo et al., «Influence of the remnant magnetization, size distribution and content of soft magnetic reinforcement in micro-mechanical behavior of polymer matrix composites», *Polym. Test.*, vol. 79, p. 106020, oct. 2019.

REFERENCIAS

- [54] «SIMoNET October 2000 Newsletter - Article».
<http://www.simonet.org.uk/newsletters/newsart5.html>.
- [55] SSC-401. STATE OF THE ART IN HULL RESPONSE MONITORING SYSTEMS. SHIP STRUCTURE COMMITTEE 1997.

BIBLIOGRAFÍA

- DNV, Hull Monitoring System, Part 6 Chapter 11 January 2003.
<https://rules.dnvgl.com/docs/pdf/DNV/ruleship/2004-01/ts611.pdf>
- IACS Common Structural Rules for Bulk Carriers and Oil Tankers. 01 JAN 2019
- High Strength Steels for Welded Structures. Rev.3 Mar 2016. Complete Revision
- Esfuerzos a los cuales el buque está sujeto.
<http://arquitecturabuque.blogspot.com/2011/06/esfuerzos-los-cuales-el-buque-esta.html>
- Tensiones y Deformaciones en los Buques.
<http://calculoestructuraldelbuque.blogspot.com/2012/02/tensiones-y-deformaciones-en-los-buques.html>
- Magneto-Elastic Behaviour of Steels for Naval Applications. I.M. Robertson. MIRL Technical Report. DSTO Materials Research Laboratory 1991.
- Magnetic Properties of Stainless Steels.
<https://www.carpentertechnology.com/en/alloy-techzone/technical-information/technical-articles/magnetic-properties-of-stainless-steels>

ANEXOS

Artículos:

- I. Magnetostrictive properties of FeAl/polyester and FeAl/silicone Composites. Materials Science and Engineering B.
- II. Villari effect in silicone/FeGa composites. Journal of Materials Science.
- III. Influence of the remnant magnetization, size distribution and content of soft magnetic reinforcement in micro-mechanical behavior of polymer matrix composites. Polymer Testing.



Magnetostrictive properties of FeAl/polyester and FeAl/silicone composites



G. Riesgo^a, J. Carrizo^b, L. Elbaile^{b,*}, R.D. Crespo^b, R. Sepúlveda^c, J.A. García^b

^aDpto. de Ciencias y Técnicas de la Navegación, Universidad de Oviedo, Campus universitario de Gijón, 33203 Gijón, Spain

^bDpto. de Física de la Universidad de Oviedo, c/ Calvo Sotelo s/n, 33007 Oviedo, Spain

^cDpto. de Ingeniería Mecánica y de los Materiales, Universidad de Sevilla, Isla Cartuja, 41092 Sevilla, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 June 2016

Received in revised form 27 October 2016

Accepted 12 November 2016

Keywords:

Mechanical milling

Fe–Al alloy

Magnetostriction

Microstructure

Composites

ABSTRACT

Ribbons of composition Fe₈₁Al₁₉ obtained by the melt spinning method have been used to yield powder by mechanical milling. Using this method, a rapid nanocrystallization and a FeAl solid solution phase was obtained from the start of the process. The microstructural and magnetic properties as well as the XRD patterns of the powders were studied in function of the milling time. Grain refinement and an increase of the coercive field were the main transformations resulting from increasing the milling time. Two sets of magnetostrictive composites were produced from the 100 h-milled powder. In one of them polyester was used as matrix and in the other one silicone. In the case of the silicone composites cured in a magnetic field of 140 mT in the longitudinal direction a saturation magnetostriction as high as 45 ppm was obtained.

© 2016 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

The industrial interest in the control systems has created a spread in the sensor and actuator fields. In this way, the magnetostrictive materials are of interest for force and torque sensors by measuring the change in the magnetization produced by an applied stress.

Different magnetostrictive materials have been produced to fit the different demands of magnetic sensors [1]. Nevertheless, the monolithic materials present the inconvenience of the eddy current losses used at high frequencies. Magnetostrictive composite materials made by integrating magnetostrictive particles in a non-metallic matrix, have an increased electrical resistivity and reduced eddy current losses. Therefore, these materials are excellent candidates to be used in magnetostrictive sensors working at high frequencies.

A variety of magnetostrictive particles and binders have been used to produce these composites:

Nanocrystalline Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ in polyethylene [2], Fe-Ga powders in epoxy [3], Terfenol-D in different binders: epoxy [4], polyurethane [5], polyester resin [6], titanate [7] among others. Magnetostriction near 1000 ppm has been obtained in the case of composites of Terfenol-D in polyester resin with 59% particle

volume fraction and a magnetic field of 120 kA/m applied during the curing process [6]. In general, the highest values of the magnetostriction are reached in composites of Terfenol-D with values around 900 ppm. Nevertheless, the main shortcoming of these composites is the high cost of the constituent elements. In the case of Fe-Ga powders whose components are cheaper, the magnetostriction of the composites results 65 ppm [3].

Mechanical alloying is a technique widely used to produce nanostructured powders materials. Among the materials prepared by this technique, the iron-aluminum compounds have received a great deal of attention due to their excellent structural [8] and magnetic properties [9] being useful in different technological applications. The first investigations on mechanically alloyed Fe-Al have mostly concentrated on the Al-rich compositions [10,11] and amorphous [12,13] or mixed phase systems [14,15] for higher Fe content. But recently, different studies about the structure and magnetic properties of Fe-Al with higher content of aluminum have been made, in particular most attention has been paid to the composition of Fe₆₀Al₄₀ [9,16–18] and it was observed that its magnetic behavior change depends on the milling time [9] and the addition of elements such as Mn and B [19].

In the conventional way of producing FeAl alloys by mechanical alloying, the process usually starts with Fe and Al powder and so, in the initial step of the milling procedure only separated phases of Fe and Al appear and only after long milling times these phases are replaced by an alloyed FeAl solid solution. But, if we start the

* Corresponding author.

E-mail address: elbaile@uniovi.es (L. Elbaile).

process from the alloyed powder, only a reduction in particle size takes place during the milling process.

$\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$ ribbons obtained by the melt spinning technique have a very high magnetostriction for a value of x around 19 measured in the ribbon plane [20,21]. Indeed, it could be used to produce powder in a cheap way to finally manufacture magnetostrictive composites. Nevertheless, powder production from melt spun ribbon has only been reached by ball milling of Fe-Si-Al [22]. Until now, some studies have been made to produce FeAl nanocomposites [23–25] but these investigations are only devoted to the study of the microstructure and mechanical properties of the manufactured specimens.

The aim of this paper is the study of the magnetostriction in composites consisting of $\text{Fe}_{81}\text{Al}_{19}$ powder particles randomly distributed and oriented in polyester and silicone matrixes. The nanocrystalline $\text{Fe}_{81}\text{Al}_{19}$ powder was obtained by mechanical milling from ribbons of the same composition made by rapid solidification process. In this way, the processing time is shortened and, because of this, the oxidation of the constituent powders reduced. The evolution of the powder microstructure and magnetic properties during the milling time are also presented, and the magnetostriction results are discussed.

2. Experimental procedure

High purity (99.9%) Fe and Al metals were used as raw materials. Alloys ingots of $\text{Fe}_{81}\text{Al}_{19}$ were prepared by induction melting under vacuum atmosphere. From these ingots, ribbons of about 2 mm wide and 60 μm thick were produced by planar flow casting in vacuum atmosphere with a roll speed of 17.5 m/s. The chemical composition of the ribbons was determined by inductively coupled plasma (ICP). Transmission Electron Microscopy (TEM) characterization of the magnetic ribbons has been performed in a JEOL-JEM 2100.

Ribbons were manually cropped prior to being milled. The milling was performed in a high-energy Attritor ball-mill (Union Process, USA) in a water-cooled stainless steel vessel. Grinding media (stainless steel balls, each one of 5 mm in diameter), and cropped $\text{Fe}_{81}\text{Al}_{19}$ ribbons were loaded in a 40:1 wt ratio. A 4 wt% of benzene (C_6H_6 , Sigma-Aldrich) was used as process control agent. Benzene acts as a process control agent during the milling process, allowing the particles to easily downsize without welding to each other. In spite of the benzene being harmful, it is used in mechanical alloying and milling following necessary safety procedures. The reason for it being used is that the benzene molecules are very stable due to the alternating of double and single bonds between its carbon atoms, which involves a low decomposition during the milling process [26].

The milling was carried out in impact and shearing modes at 400 rpm under nitrogen atmosphere, at 15 °C for 4, 7, 10, 30 and 100 h. Powder particle size evolution were measured by Laser Diffraction (Malvern, Mastersizer, 2000), whereas the morphology was studied by a Scanning Electron Microscope (SEM) JEOL 6460LV. X-ray diffraction patterns (XRD) of the Fe-Al powder at different milling times was carried out on a Bruker D8 Advance equipment using $\text{CuK}\alpha$ radiation. The measurements were made from 25° to 90° in steps of 0.015° at room temperature. The crystallite size and lattice strain of the powder during milling were determined by the Rietveld method using Topas 4.2 software [27].

The mechanical milling technique is known to be a non-free contamination process, since milling atmosphere, process control agent, and high energy grinding media impact could transfer some level of unwanted elements. Therefore, an elemental analyzer LECO TRUSPEC CHNS MICRO was used to evaluate the quantity of carbon, hydrogen and nitrogen in the milled ribbons.

The powders milled for 100 h have been used to fabricate two sets of composites. In one of them, the matrix used was polyester (Polyester Crystic R115) and in the other silicone (Silicone Ceys Ms-Tech). The composites were prepared by mixing particles in the proportion of 11 vol% with polyester or silicon matrixes in the following way: all the ingredients were mixed with a stirrer bar at room temperature and the mixture was put into a cylindrical mold. In the polyester set, one sample was cured without any applied magnetic field and other two were cured in an applied magnetic field of 140 mT, in order to align the particles in the composite, in the longitudinal axis in one case and in the transverse direction in the other one. For the silicone matrix set, two samples were made with the above applied magnetic field along the cylindrical axis and the transverse direction.

The magnetic characterization of the powders at room temperature was performed using a vibrating sample magnetometer EV9 – VSM 2.2 T from MicroSense.

The magnetostriction of composites has been measured using strain gauges. The magnetic field has been applied along the axis of the samples and the strain has been measured in the same direction.

The tensile testing, to obtain the elastic modulus of the samples, was performed in a universal tester MTS400/M, MTS Systems Corp. with a load cell of 2 kN and flat grips. The strain was measured by an extensometer, and the load-strain tracks were automatically recorded. Samples for tensile testing had a gauge length of 13 cm and were tested to failure at room temperature. A constant cross-head speed of 0.05 mm/min was employed to conduct uniaxial tension experiments along the length direction of the ribbon. Samples for micro indentation testing were mounted in a cylinder of steel and polished using progressively fine abrasive papers, finishing with diamond polishing and silica gel. Micro-indentation was performed using MTR3/50–50/Ni and Scratch Test software supplied by MICROTTEST S.A. The Vickers pyramid diamond tip was used in the simple loading/unloading regime.

3. Results and discussion

Table 1 shows the level of carbon, hydrogen and nitrogen present in the milled ribbons as a function of the milling time. During the milling process some contamination could have occurred by the nitrogen atmosphere and/or the process control agent. In this case, cropped ribbons seem to rapidly capture and retain a small quantity of nitrogen (less than 0.170 wt%) during the entire milling process, as described in the literature [28,29]. Regarding the level of carbon contamination on the FeAl-4h sample, it could be addressed that at the beginning of the milling process, benzene is transferred to the cropped ribbons but is not homogeneously distributed throughout the powder charge and the powder itself. As the milling progresses, the benzene is distributed in a more homogeneous way, and incorporated into the metal matrix. Carbon, and hydrogen contamination of FeAl powder after milling is somehow reduced with time (some benzene sublimation cannot be discarded as well). Indeed, levels of C, H and N are near to the values published in the literature accepted as negligible [30].

Table 1
Contamination level (at.%) of carbon, hydrogen, and nitrogen of milled FeAl alloys.

Sample	%C	%H	%N
FeAl 4 h	1.711	0.225	0.153
FeAl 7 h	0.386	0.016	0.039
FeAl 10 h	1.044	0.022	0.097
FeAl 30 h	0.854	0.016	0.043
FeAl 100 h	0.471	0.022	0.128

The volume weighted mean size of particles, the crystallite size in nm and the lattice strain in% of the particles for different milling times are shown in Table 2. The precision of the crystallite size and the level of internal strains parameters was ± 0.5 nm and $\pm 0.05\%$ respectively. The crystallite size is less than 7 nm after 10 h, indicating rapid nanocrystallization. After 10 h of milling there is an increase of the crystallite size, a similar result has been obtained by Zeng and Baker in powders of FeAl [31] and they attributed this behavior to a recrystallization and/or grain growth. The lattice strain increases continuously with milling time. The above results can be explained in the following way: the milling produces not only the reduction of the particle size of the material but also a cold welding. So, in our case, in the first stages of milling (until 10 h) there is a grinding that produces a refinement of the material with a reduction in the size of the particles but, when the milling time increases the cold welding takes place and then the particle average size increases.

Fig. 1 shows the evolution of the particle size with the milling time. After 4 h the particle sizes range from a few μm to more than 1000 μm . After 7 h of milling, the size distribution did not change in a substantial way. But, after 10 h the distribution changed dramatically, as can be seen in Fig. 1. There is a peak at around 10 μm and the majority of the particles have sizes between 1 μm and 30 μm . With higher milling times there is not a reduction of the particle sizes. In fact, after 100 h there is a slight increase. In addition, as can be seen, after 100 h another peak appears near 200 μm .

SEM micrographs of the powders after 4, 7, 30 and 100 h of milling are shown in Fig. 2. The powders milled for 4 h have a planar shape which reminds us of the original shape of the thin flakes and there is a great variety of sizes. After 7 h the planar shape persists but there is more uniformity in the powder sizes. In the case of the powders obtained after 10, 30 and 100 h of milling they have a rounded shape that increases with the milling time.

The evolution of the powder XRD patterns with milling time as well as the XRD pattern of the original $\text{Fe}_{81}\text{Al}_{19}$ ribbon are shown in Fig. 3. It is well known that FeAl alloys up to 22 at.% Al have a disordered structure in which the Fe and Al atoms are distributed randomly in the crystallographic positions of a bcc structure. But, for concentrations of Al between 18 and 37 at.% the DO_3 cubic structure also appears. This structure consists of four interpenetrating face centered cubic sublattices. [31]. In the $\text{Fe}_{81}\text{Al}_{19}$ ribbons, the XRD patterns show the three peaks (1 1 0), (2 0 0) and (2 1 1) which indicate the existence of the disordered A2 phase; the lack of the peak (1 1 1) indicates that the superstructure DO_3 is not present. The powder diffraction patterns show nearly symmetric lines with the peak positions corresponding to the ribbon. In Fig. 3 we can also observe a line broadening which indicates a decrease in the crystallite size changing from 12 nm after 4 h of milling, to approximately 7 nm after 100 h as well as an increase of the lattice strain.

To confirm these results, TEM has been carried out on the ribbon. The Selected Area Electron Diffraction (SAED) pattern of the sample is shown in Fig. 4. The patterns consist of concentric rings

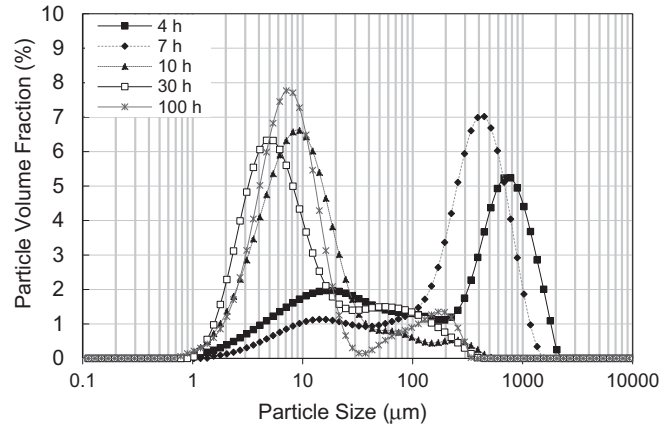


Fig. 1. Results of the evolution of the particle size with the milling time.

and the appearance of the rings corresponding to (1 1 0), (2 0 0) (2 1 1), (2 2 0) and (3 1 0) can be observed and confirm the results of the XRD measurements about the lack of the DO_3 superstructure. The lack of the DO_3 phase could be explained as a consequence of the rapid solidification in the melt spinning technique.

The magnetic hysteresis loops of the samples are shown in Fig. 5. As we can observe the saturation magnetization of the powders after 4 h milling is 178 emu/g smaller than that of the original ribbon (212 emu/g) and practically does not change until 100 h milling. In Table 3, the magnetic parameters, coercive field, saturation magnetization and remanence magnetization of the particles for different milling times are shown. For the longest milling time (100 h) there is a decrease to 154 emu/g. Meanwhile, the coercive field increases continuously from the value of 2.5 mT that corresponds to 4 h milling to the value of 12 mT for the 100 h-milled powders.

As has been previously observed [31], the magnetic behavior of FeAl alloys depends on their composition and on the rate between the ordered and disordered phases present in the material. This rate can be modified by mechanical deformation increasing the disordered phase and therefore, increasing in the saturation magnetization of the sample. Nevertheless, in our case, the starting material is a ribbon obtained by melt spinning and presents a disordered bcc structure (A2 phase) [32] so the milling does not change the disordered /ordered phases rate and in consequence, there is not an appreciable variation of the saturation magnetization of the powders until 100 h milling.

The decrease of the saturation magnetization in the powders obtained after 100 h of milling could be attributed to the appearance of short range order originated by the increase of temperature during the milling process [33]. The continuous increase of the samples coercive field with the milling time can be explained by the stresses induced during the milling and the defects formed on the particle surfaces. A similar behavior has been obtained by Jiraskova et al. [34] in $\text{Fe}_{82}\text{Al}_{18}$ powders produced by mechanical milling from an ingot of the same composition.

The magnetostriction curves of the polyester matrix composites are shown in Fig. 6a. We can see that a saturation magnetostriction of 6 ppm is obtained in the non-oriented composite at an applied magnetic field of 400 mT. In the case of the oriented composites, the saturation magnetostriction increases to a value of 12 ppm with an applied magnetic field of 900 mT in both composites cured in transverse and longitudinal fields.

Fig. 6b exhibits the magnetostriction curves of the composites made with silicone. As can be observed, the saturation magnetostriction values are 18 ppm and 45 ppm for the composites cured in a transverse and longitudinal magnetic field respectively.

Table 2

Volume weighted mean crystallite size in nm and lattice strain in % of the particles for different milling times.

Milling hours	Volume weighted average particle diameter (μm)	Crystallite size (nm)	Lattice strain (%)
4	421	12.0	–
7	344	12.4	0.08
10	23.3	5.6	0.33
30	25.1	6.8	0.37
100	26.0	6.7	0.43

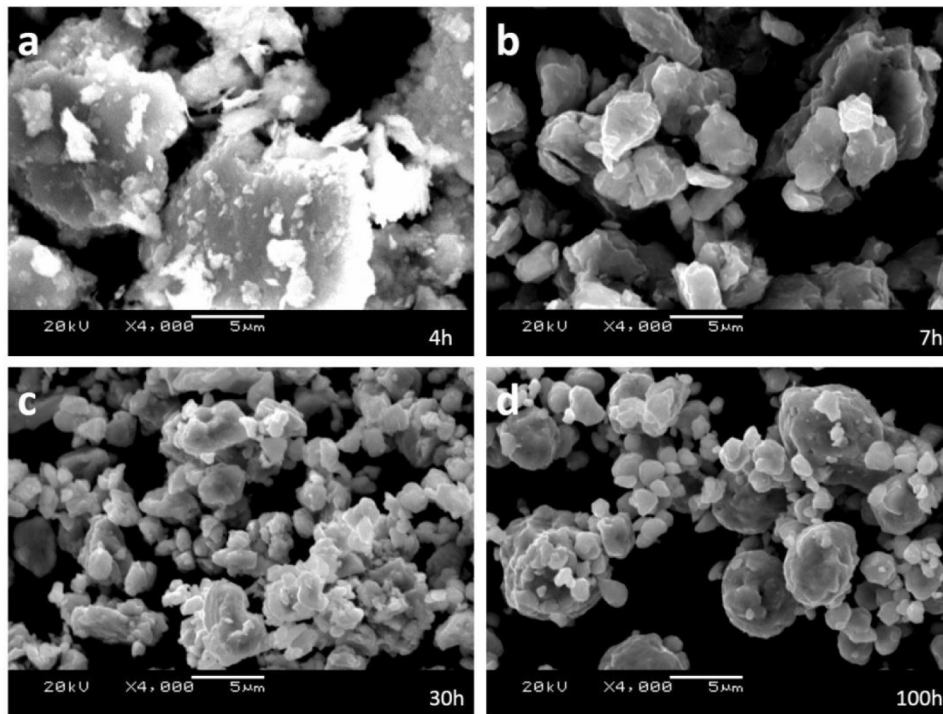


Fig. 2. SEM images of mechanically milled $\text{Fe}_{81}\text{Al}_{19}$ particles after: a) 4 h, b) 7 h, c) 30 h and d) 100 h of milling under nitrogen atmosphere.

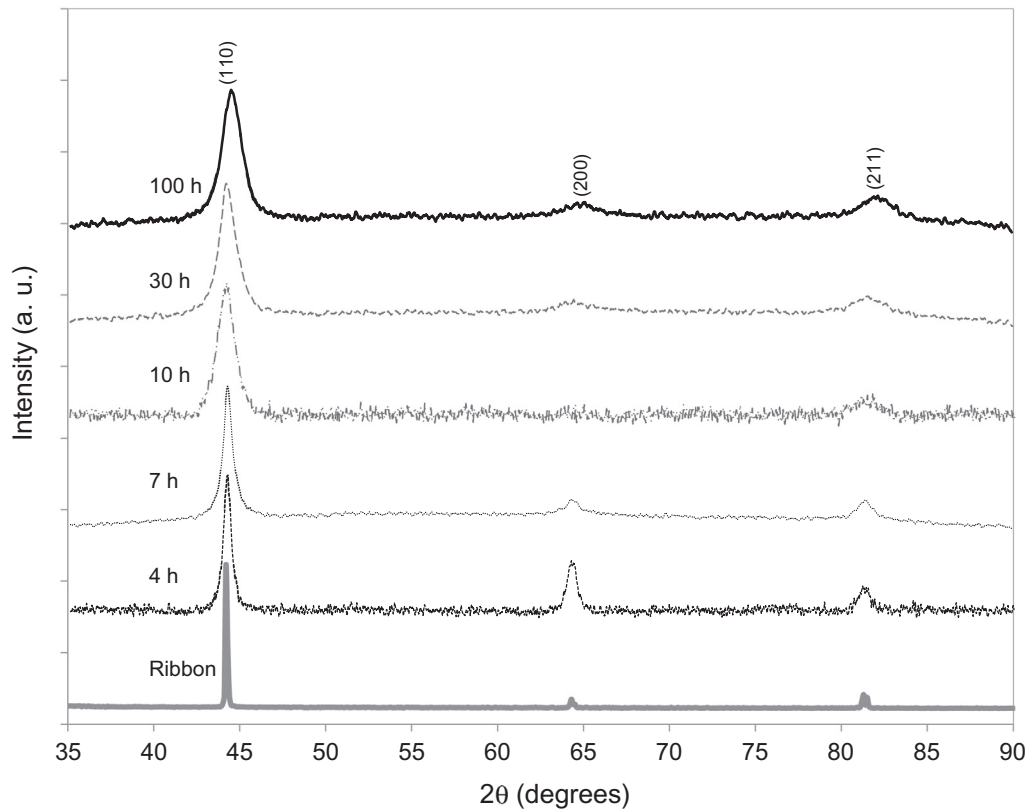


Fig. 3. X-ray diffraction patterns performed at room temperature of the $\text{Fe}_{81}\text{Al}_{19}$ ribbon and of the mechanically milled Fe–Al samples for different milling times.

From the tensile testing measurements of the $\text{Fe}_{81}\text{Al}_{19}$ ribbon an elastic modulus of 70 GPa has been obtained. In a similar way, we have obtained 3.35 GPa and 1.03 MPa for the elastic modulus of the

polyester and silicone matrixes respectively. Measurements of the elastic modulus of the FeAl alloys have been performed by different authors and the results depend on the manufacturing process

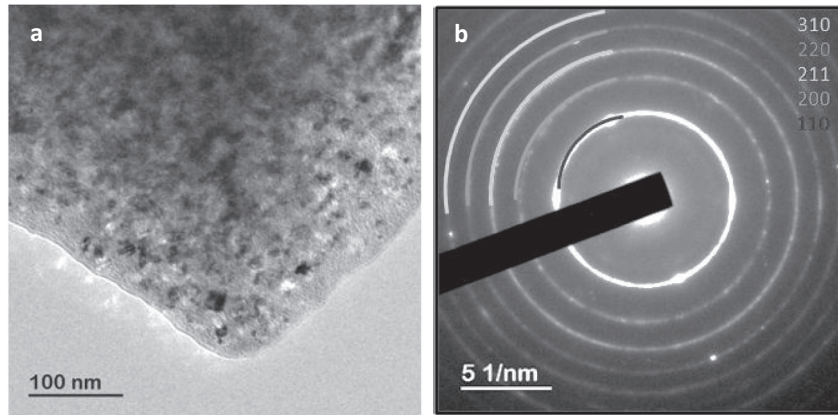


Fig. 4. a) TEM micrograph of a thinned $\text{Fe}_{81}\text{Al}_{19}$ sample, and b) Selected area electron diffraction (SAED) patterns of the sample.

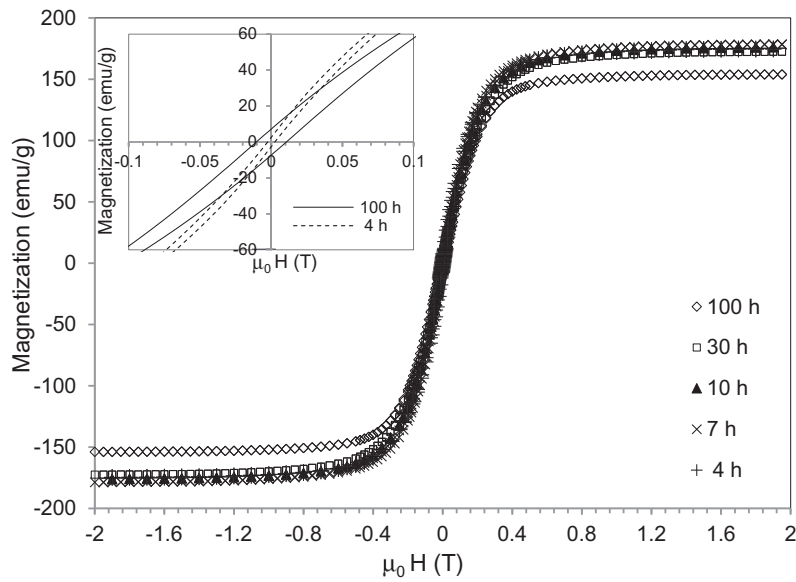


Fig. 5. Hysteresis loops of the magnetic particles for different milling times. The inset shows a zoom of the central part of the hysteresis loop for the 100 h and 4 h milling samples.

Table 3

Coercive field, saturation magnetization, and remanence magnetization, of the powder particles for different milling times.

Sample	H_c (mT)	M_S (emu/g)	M_r (emu/g)
FeAl 4 h	2.50	178	2.70
FeAl 7 h	3.25	177	2.45
FeAl 10 h	4.50	177	3.84
FeAl 30 h	5.03	178	3.89
FeAl 100 h	12.0	154	7.19

of the alloy as indicated by Frutos et al. [35]. In the case of alloys with an Al content around 20 (at.%) these values vary between 135 and 165 GPa. In our case, the obtained elastic modulus is significantly lower, so in order to confirm this value we performed micro-indentation measurements and the result for the elastic modulus was 90 GPa. The difference between the values obtained by both methods is well known and is due to the clamps effect. Nevertheless, the value of 90 GPa is even lower compared to that indicated in Ref. [35]. This low value of the elastic modulus could be explained by the manufacturing process because the melt spinning technique produces a very fast solidification process, and so a

lot of vacancies are frozen-in causing the decrease of the elastic modulus of the material. Henceforth, in the calculations we will use 90 GPa as the $\text{Fe}_{81}\text{Al}_{19}$ ribbon elastic modulus which is closer to the values given by other authors.

It is well known that the properties of composites are a function of the properties of the constituent phases, their relative amounts, and the geometry of the disperse phase: shape, size, distribution and orientation of particles, and also on the elastic modulus of the matrix [36,37].

To analyze experimental data for the composites behavior, we are going to compare the results with the analytical predictions. Beginning with the elastic properties and in order to analyze the elastic modulus of a composite, longitudinal and transverse configurations are considered which give raise to upper and lower bounds for the elastic modulus:

- I. For the longitudinal configuration, using a rule-of-mixtures approach, the upper bound prediction for elastic's modulus of a composite is

$$E_c = V_p E_p + V_m E_m, \quad (1)$$

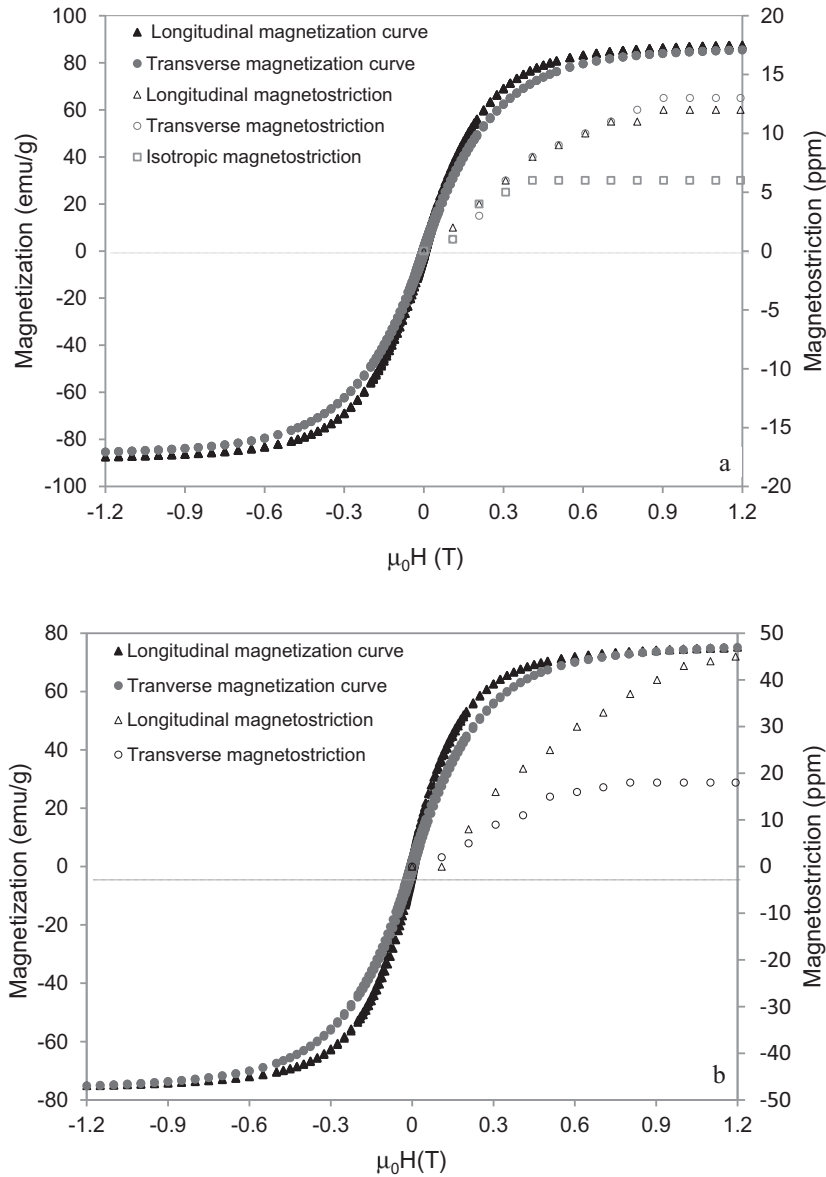


Fig. 6. Relation between magnetization and magnetostriction versus applied magnetic field in the longitudinal and transverse: a) polyester composites and, b) silicon composites.

where E and V are the elastic modulus and the volume fraction and the subscript c , p and m indicate the entire composite, magnetostrictive particulate and matrix respectively. Assuming the stress generated in the composites is caused by the magnetostrictive phase, the stress in the composite results

$$\sigma_c = \lambda_c E_c = V_p \lambda_p E_p \quad (2)$$

where λ_c and λ_p are the saturation magnetostriction of the whole composite and magnetostrictive phase respectively. Substituting the expression of elastic modulus Eqs. (1) into (2) gives:

$$\lambda_c = \frac{V_p \lambda_p E_p}{V_p E_p + V_m E_m}. \quad (3)$$

II. For the transverse configuration, the prediction of elastic modulus is

$$\frac{1}{E_c} = \frac{V_p}{E_p} + \frac{V_m}{E_m}, \quad (4)$$

and

$$\varepsilon_c = \lambda_c = V_p \lambda_p + V_m \lambda_m, \quad (5)$$

taking into account that $\lambda_m = 0$

$$\lambda_c = V_p \lambda_p, \quad (6)$$

so, the composite magnetostriction only depends on the fill fraction and particulate magnetostriction.

To compare the magnetostriction measurements of the composites made with polyester and silicone matrix with the lower and upper calculated limits, the elastic modulus of the $\text{Fe}_{81}\text{Al}_{19}$ ribbon, polyester and silicone matrixes were substituted in Eqs. (3) and (6) and taking into account that the saturation magnetostriction λ_p is 35 ppm [38] for the magnetostrictive phase, the prediction of the upper and lower limit of magnetostriction have been calculated. Table 4 shows the measured and predicted saturation magnetostriction values of the composites. We can observe that the measured values are between the lower and upper values of the model except for the silicon composite cured in the longitudinal magnetic field.

Table 4
Measured and predicted magnetostriction of the polyester and silicone composites.

Sample	Elastic modulus of matrix (GPa)	Predicted magnetostriction (ppm)		Measured saturation Magnetostriction (ppm)	
		Lower	Upper	Transverse	Longitudinal
Polyester	3.35	4	27	12	12
Silicone	1.04×10^{-3}	4	35	18	45
Ribbon	90.0				

In the FeAl/polyester composites we consider three configurations: powder grains random non-oriented (isotropic composite), powder grains in columns oriented along the axial direction (longitudinal composite) and oriented along the transverse direction (transverse composite) see Fig. 7. In the isotropic composites a saturation magnetostriction of 6 ppm is reached at the same magnetic field necessary to saturate the particles (400 mT). In the other two cases the saturation magnetostriction is 12 ppm and is reached at a higher magnetic field of about 900 mT.

There are two contributions to the magnetostriction of the samples. One is the mechanical contribution in which, as mentioned before, the mechanical alignment along the longitudinal direction drives the saturation magnetostriction to the upper limit and the transverse alignment to the lower one. The other one is a magnetic contribution; in the longitudinal composite, the particle magnetization and consequently the spontaneous strain tend to align in the field direction (Fig 8a). So, if a magnetic field is applied to measure the longitudinal magnetostriction a bigger deformation would be expected in the transverse composites than in the longitudinal ones (see Fig. 8). It can be observed that the saturation magnetostriction of the polyester composites cured in a magnetic field in the longitudinal and transverse directions is practically the same. These results could be explained due to both mechanical properties and magnetic contributions [39].

In the silicone matrix composites, due to the very low elastic modulus of the matrix, the dipolar interaction between the particles produces a mechanical deformation of the composites that should also be taken into account [40,41]. This would explain the high value of 45 ppm in these composites. The fact that the magnetic field necessary to reach the saturation magnetostriction was higher than the one for the saturation magnetization could



Fig. 7. Images of the polyester composites: a) longitudinal and b) transverse configuration.

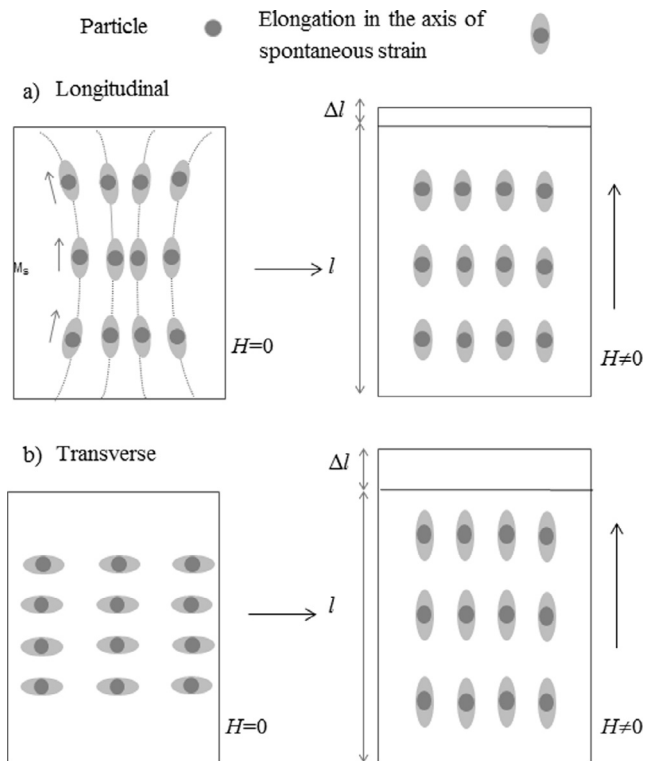


Fig. 8. Scheme of the polyester composite particles cured in: a) longitudinal, and b) transverse direction.

be explained due to the displacement and the rotation of the particles. This behavior appears when applying a higher magnetic field and is more pronounced in composites with an elastomer matrix as observed by others authors [42,43].

4. Conclusions

The magnetic and microstructural properties of $\text{Fe}_{81}\text{Al}_{19}$ powders obtained from a ribbon produced by the melt spinning technique have been studied. This way of producing this powder presents some advantages over other methods because a FeAl solid solution is obtained from the start of the process and also a more rapid nanocrystallization compared to the mechanical alloying process. A refinement of the grain, a reduction in the magnetic saturation and an increase of the coercive field were observed with the increase of the milling time.

From the 100 h-milled powders two kinds of composites have been produced, using polyester and silicone as the matrix. Saturation magnetostriction as high as 45 ppm has been achieved for the composite with silicone matrix cured in a magnetic field of 140 mT. The magnetostriction results are explained on the basis of the elastic and magnetic properties of the composites according to the different particle orientation.

Acknowledgements

This work was supported in part by the Principality of Asturias governments under grant GRUPIN 14-037. The authors are grateful to Dr. Y. Torres from the Dpto. of Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte of the University of Sevilla for the micro-indentation measurements, to Dr. D. Martínez in charge of Magnetic Measurements of the Scientific Services of the University of Oviedo and to the Microanalysis Service of the University of Sevilla for the elemental analysis of the samples.

References

- [1] A. García-Arribas, J.M. Barandiarán and J. Gutiérrez, *Encyclopaedia of Sensors*, p. 1–21, American Scientific Publishers, in: C.A. Grimes, E.C. Dickey, M.V. Pishko (Eds.), USA, 2006.
- [2] B. Ziebowicz, D. Szewicze, L.A. Dobrzanski, J.J. Wyslowski, A. Przyby, Structure and properties of the composite materials consisting of the nanocrystalline Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ alloy powders and polyethylene, in: *J. Mater. Process. Technol.* 162–163 (2005) 149–155.
- [3] J. Li, X. Gao, J. Zhu, J. Jia, M. Zhang, The microstructure of Fe–Ga powders and magnetostriction of bonded composites, *Scripta Mater.* 61 (2009) 557–560.
- [4] T.A. Duena, G.P. Carman, Large magnetostrictive response of Terfenol-D resin composites, *J. Appl. Phys.* 82 (2000) 4696–4701.
- [5] C. Rodríguez, A. Barrio, I. Orue, J.L. Vilas, L.M. León, J.M. Barandiarán, M.L. Fdez-Gubieda, High magnetostriction polymer-bonded Terfenol-D composites, *Sens. Actuators A* 142 (2008) 538–541.
- [6] X. Dong, J. Ou, X. Guan, M. Qi, Optimal orientation field to manufacture magnetostrictive composites with high magnetostrictive performance, *J. Magn. Magn. Mater.* 322 (2010) 3648–3652.
- [7] X. Dong, M. Qi, X. Guan, J. Li, J. Ou, Magnetostrictive properties of titanate coupling agent treated Terfenol-D composites, *J. Magn. Magn. Mater.* 324 (2012) 1205–1208.
- [8] M.A. Morris-Muñoz, A. Dodge, D.G. Morris, Structure, strength and toughness of nanocrystalline FeAl, *Nanostruct. Mater.* 11 (1999) 873–885.
- [9] M.M. Rico, J.M. Greneche, G.A. Pérez Alcazar, Effect of boron on structural and magnetic properties of the Fe₆₀Al₄₀ system prepared by mechanical alloying, *J. Alloys Compd.* 398 (2005) 26–32.
- [10] R.A. Dunlap, J.R. Dahn, D.A. Eelman, G.R. McKay, Microstructure of supersaturated fcc Al-Fe alloys: a comparison of rapidly quenched and mechanically alloyed Al₉₈Fe₂, *Hyperfine Interact.* 116 (1998) 117–126.
- [11] E. Kuzmann, A. Vértes, Á. Griger, V. Stefánay, Mössbauer and X-ray study of rapidly quenched and mechanically alloyed Al-Fe alloys, *Hyperfine Interact.* 92 (1994) 943–947.
- [12] D. Oleszak, P.H. Singhu, Amorphous Fe–Al alloys obtained by mechanical alloying, *Mater. Sci. Forum* 179–181 (1997) 91–96.
- [13] V.I. Fadeeva, A.V. Leonov, Amorphization and crystallization of Al-Fe alloys by mechanical alloying, *Mater. Sci. Eng. A* 206 (1996) 90–94.
- [14] M. Pakala, D. Oleszak, Structural and magnetic investigation of mechanically alloyed Fe–Al, *Mater. Sci. Forum* 235–238 (1997) 547–552.
- [15] X.P. Niu, A. Mulaba-Bafubandi, L. Froyen, L. Delaey, C. Pyturo, Mössbauer study of phase formation in mechanically alloyed AlFe and AlFeMn powders, *Scr. Metall.* 31 (1994) 1157–1162.
- [16] E. Godlewska, S. Szczepanik, R. Mania, J. Krawiarz, S. Kozłowski, FeAl materials from intermetallic powders, *Intermetallics* 11 (2003) 307–312.
- [17] B. Bernal-Correa, A. Rosales-Rivera, P. Pineda-Gómez, N.A. Salazar, Structural and magnetic properties of Fe₆₀Al₄₀ alloys prepared by means of mechanic milling, *J. Alloys Compd.* 495 (2005) 491–494.
- [18] N. Boukherroub, A. Guittoum, N. Souami, K. Akkouché, S. Boutarfaia, Structural, microstructural and Mössbauer studies of nanocrystalline Fe_{100-x}Al_x powders elaborated by mechanical alloying, *EPJ Web Conf.* 29 (2012) 00010.
- [19] M.M. Rico, G.A. Alcazar, L.E. Zamora, C. González, J.M. Greneche, The effect of Mn and B on the magnetic and structural properties of nanostructured Fe₆₀Al₄₀ alloys produced by mechanical alloying, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2008) 2858–2872.
- [20] Z.H. Liu, G.D. Liu, M. Zhang, G.H. Wu, F.B. Meng, H.Y. Liu, L.Q. Yan, J.P. Qu, X.X. Liu, Large magnetostriction in Fe_{100-x}Al_x (15 ≤ x ≤ 30) melt-spun ribbons, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 1751.
- [21] N. Mehmood, R. Sato Turtellii, R. Grössinger, H. Müller, H. Sassik, Magnetostriction of polycrystalline Fe_{100-x}Al_x (x = 15, 19, 25), *J. Magn. Magn. Mater.* 322 (9–12) (2010) 1609–1612.
- [22] T. Ma, M. Yan, W. Wang, The evolution of microstructure and magnetic properties of Fe–Si–Al powders prepared through melt-spinning, *Scripta Mater.* 58 (2008) 243–246.
- [23] H. Skoglund, M.K. Wedel, B. Karlsson, Processing of fine-grained mechanically alloyed FeAl, *Intermetallics* 12 (2004) 977–983.
- [24] M. Krasnowski, T. Kulit, Bulk amorphous and nanocrystalline Al₈₃Fe₁₇ alloys prepared by consolidation of mechanically alloyed amorphous powder, *J. Alloys Compd.* 495 (2010) 382–385.
- [25] M. Mhadhbi, M. Khitouni, L. Escoda, J.J. Suñol, M. Dammak, Microstructure evolution and mechanical properties of nanocrystalline FeAl obtained by mechanical alloying and cold consolidation, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 3293–3298.
- [26] B.V. Neamtu, O. Isnard, I. Chicinas, C. Vagner, N. Jumate, P. Plaindoux, Influence of benzene on the Ni₃Fe nanocrystalline compound formation by wet mechanical alloying: an investigation combining DSC, X-ray diffraction, mass and IR spectrometries, *Mater. Chem. Phys.* 125 (2011) 364–369.
- [27] H. Borchert, E.V. Shevchenko, A. Robert, I. Mekis, A. Kornowski, G. Grübel, H. Weller, Determination of nanocrystal sizes: a comparison of TEM, SAXS, and XRD studies of highly monodisperse CoPt₃ particles, *Langmuir* 21 (5) (2005) 1931–1936.
- [28] J.C. Rawers, D. Govier, D. Cook, Microstructure development and stability of iron powder mechanically alloyed in a nitrogen atmosphere, *J. Mater. Synth. Process.* 3 (1995) 263–283.
- [29] G.A. Dorofeev, A.N. Lubnin, A.L. Ulyanov, L.V. Kamaeva, V.I. Lad'yanov, E.S. Pushkarev, V.A. Shabashov, XRD characterization of mechanically alloyed high-nitrogen nanocrystalline Fe–Cr system, *Mater. Lett.* 159 (15) (2015) 493–497.
- [30] Alireza, Nouri, Cuie, Wen, Surfactants in mechanical alloying/milling: a catch-22 situation, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 39 (2) (2014) 81–108.
- [31] Q. Zeng, I. Baker, Magnetic properties and thermal ordering of mechanically alloyed Fe–40 at% Al, *Intermetallics* 14 (2006) 396–405.
- [32] F. Plazaola, E. Apiñaniz, D. Martín Rodríguez, E. Legarra, J.S. Garitaonandia, Fe–Al Alloys Magnetism, *Advanced Magnetic Materials* (Dr. Leszek Malkinski Ed.), 978–953, ISBN-51-0637-1, 133–170, 2012.
- [33] E. Apiñaniz, J.S. Garitaonandia, F. Plazaola, D. Martín, J.A. Jiménez, Evolution of the magnetic properties of ordered Fe₇₀Al₃₀ alloy with mechanical milling time, *Sens. Actuators A* 106 (2003) 76–79.
- [34] Y. Jiraskova, J. Bursik, J. Cizek, D. Jancik, Solid-state reactions during mechanical milling of Fe–Al under nitrogen atmosphere, *J. Alloys Compd.* 568 (2013) 106–111.
- [35] E. Frutos, D.G. Morris, M.A. Muñoz-Morris, Evaluation of elastic modulus and hardness of Fe–Al base intermetallics by nano-indentation techniques, *Intermetallics* 38 (2013) 1–3.
- [36] W.D. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7th Ed., John Wiley & Sons, Inc., 2007. ISBN-13: 978-0-471-73696-7, pp 600–614.
- [37] Y. Chen, J.E. Snyder, C.R. Schwichtenberg, K.W. Dennis, D.K. Faltzgraf, R.W. McCallum, D.C. Jiles, Effect of the elastic modulus of the matrix on magnetostrictive strain in composites, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 1159–1161.
- [38] J.A. García, J. Carrizo, L. Elbaile, D. Lago-Cachón, M. Rivas, D. Castrillo, A.R. Pierna, Magnetic anisotropy and magnetostriction in nanocrystalline Fe–Al alloys obtained by melt spinning technique, *J. Magn. Magn. Mater.* 372 (2014) 27–32.
- [39] S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, Oxford University Press, 1997. ISBN 0198517769, pp 431–439.
- [40] S. Bednarek, The giant magnetostriction in ferromagnetic composites within an elastomer matrix, *Appl. Phys. A* 68 (1999) 63–67.
- [41] X. Guan, X. Dong, J. Ou, Magnetostrictive effect on magnetorheological elastomer, *J. Magn. Magn. Mater.* 320 (2008) 158–163.
- [42] S. Bednarek, Magnetostrictive effect on magnetorheological elastomer, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 68 (1999) 63–67.
- [43] X. Guan, X. Dong, J. Ou, Magnetostrictive effect of magnetorheological elastomer, in: *J. Magn. Magn. Mater.* 320 (2008) 158–163.



Villari effect in silicone/FeGa composites

G RIESGO¹, L ELBAILE², J CARRIZO², G GARCÍA², R D CRESPO^{2,*} , M A GARCÍA³,
Y TORRES⁴ and J A GARCÍA²

¹Centro de Seguridad Marítima Integral Jovellanos, Camín del Centro de Salvamento no. 279, 33393 Gijón, Spain

²Departamento de Física de la Universidad de Oviedo, c/ Calvo Sotelo s/n, 33007 Oviedo, Spain

³Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad de Oviedo, c/ Independencia no. 13, 33004 Oviedo, Spain

⁴Departamento de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y el Transporte, Universidad de Sevilla, 41092 Seville, Spain

*Author for correspondence (charo@uniovi.es)

MS received 23 January 2019; accepted 22 April 2019; published online 23 July 2019

Abstract. This paper presents the results of the Villari effect study in FeGa magnetorheological composites with very low stresses. The composites consist of a silicone matrix and Fe₇₅Ga₂₅ powder of size ranging from 50 to 100 μm. Two types of composites, one is with 45 wt% and the other one with 30 wt% of Fe₇₅Ga₂₅ powder have been manufactured. The Villari effect has been measured in both samples as-manufactured and in those in which a 1 T magnetic field has been applied after curing. The results indicate that the composites with an applied field of 1 T after curing show the greatest Villari signal even without any applied magnetic field. This fact allows a design of a low-cost force sensor and high performance. A simple model, based on the change in the cross-section of the composite, has been developed to explain the results obtained.

Keywords. Villari effect; magnetostrictive composites; FeGa powder.

1. Introduction

Magnetorheological elastomers (MR elastomers) are composites based on highly elastic polymeric matrices filled with magnetic micro- or nano-particles whose elastic properties depend on the applied magnetic field. Although the first report about the magnetorheological elastomer effect was reported in 1940 by Rabinow [1], it was in the 1990s, with the studies carried out by Jolly *et al* [2,3] when interest on the applications of these new materials was at its peak. Nowadays, there is a great interest in these composites because they present interesting properties for different applications in the biomedical field: e.g., to manufacture artificial muscles [4], in the control of drug delivery by the manufacture of active scaffolds [5], valveless micropumps [6] and hyperthermia, using composites with magnetite nanoparticles dispersed in a silicone matrix, which allow an increase in the temperature from 36 to 42°C [7]. Also, they are used in the automobile industry for applications in the vehicle seat vibration suspension [8] and civil engineering [9–11].

Basically, a MR elastomer consists of two or three basic components: an elastomeric matrix, magnetic particles and sometimes additives: silicone oil, glass powders, etc. By varying the polymeric matrix, particle size and concentration of magnetic particles [12–16], suitable composites can be obtained for mechanical, magnetic and electrical applications. MR elastomers can be classified into two groups: isotropic MR and anisotropic MR elastomers. In the first group, the composite is cured without any magnetic field and the

magnetic particles are randomly distributed. Meanwhile, in those of the second group, the composite is cured under a magnetic field that produces an alignment of the particles. The mechanical and magnetic properties of composites vary on the magnetic particle distribution depending on the random or aligned distribution of the magnetic particles [17,18].

Another relevant characteristic of the MR elastomers is their high magnetostriction [19–23] that makes them excellent candidates to be used in stress and force sensors.

The Villari effect, also known as the inverse magnetomechanical effect, refers to the changes in magnetization of a magnetostrictive material when it is subjected to an applied stress. This effect is object of study given its applications, such as nondestructive evaluation and sensing [24–26].

In this paper, we present the results of the Villari effect in isotropic MR elastomers fabricated with a silicone matrix and Fe₇₅Ga₂₅ particles ranging from 50 to 100 μm obtained by mechanical milling from amorphous ribbons of the same composition obtained by a melt spinning process. Two types of samples have been manufactured, one is with 45 wt% of Fe₇₅Ga₂₅ powder and the other one with 30 wt%. These percentages have been chosen to obtain an appropriate magnetic signal to produce a deformation of the composites without a high increase in its rigidity. The Villari effect has been measured, with and without an applied field of 2 mT, in the as-manufactured samples and in samples subjected to an applied magnetic field of 1 T after curing.

An interesting result obtained in this work is that submitting the isotropic composites to a magnetic field of 1 T after cured,

produces a good response of the Villari effect without having to use a coil to magnetize the sample. A simple model based on the magnetic remanence of the composite and on changing the transverse cross-section of the sample under a tensile stress has been developed to explain this result. The model was tested in both the composites.

2. Experimental

2.1 Starting materials

High purity (99.9%) Fe and Ga metals were used as raw materials. Fe₇₅Ga₂₅ alloy ingots were prepared by induction melting under a vacuum atmosphere. From these ingots, ribbons of 2 mm wide and 60 μm thick were produced by planar flow casting in a vacuum atmosphere with a roll speed of 17.5 m s^{-1} . The chemical composition of the ribbons was determined by inductively coupled plasma.

Ribbons were manually cut and then cropped in a crusher (breaker) Fritsch Pulverisette P25 before being milled. This procedure allows the homogenization of ribbon sizes, reducing them to <1 mm. The milling was performed with a high-energy planetary ball-mill Retsch PM-400 (Retsch GmbH, Germany) in a 125 ml stainless steel vessel. Cropped ribbons and grinding media (10 mm diameter stainless steel ball) were loaded in a BPR 1:10 weight ratio with a rotation velocity of 200 rpm. The powder was divided by the coulter to obtain two different particle size distributions; one with a diameter ranging from 20 to 50 μm and the other one from 50 to 100 μm .

2.2 Powder characterization

The morphology of the powder was studied by using a scanning electron microscope (SEM) JEOL 6460LV. X-ray diffraction (XRD) patterns of the Fe₇₅Ga₂₅ powder were carried out in the Seifert XRD 3000TT diffractometer. The configuration of the equipment is Bragg–Brentano with Omega–Theta movement (detector–sample), with radiation being emitted by a thin focus Mo X-ray tube ($\lambda = 0.71075 \text{ \AA}$). The measurements were taken from 7 to 57° in steps of 0.04° at room temperature to determine the crystalline phases. The crystallite size and lattice strain of the powder during milling were determined by the Rietveld method using Topas 4.2 software.

2.3 Fabrication of composites

The powders with diameters between 50 and 100 μm have been used to fabricate two sets of composites using a silicone matrix (Silicone Ceys Ms-Tech). The composites were prepared by mixing the powders in a proportion of 30 and 45 wt% of Fe₇₅Ga₂₅ with silicone in the following way: all

the components were mixed with a stirrer bar at room temperature and the mixture was put into a prism-shaped mould with dimensions of 50 \times 30 mm and a thickness of 10 mm. The samples were cured without applying any magnetic field (isotropic composites). After manufacturing, the isotropic composites were subjected to an applied magnetic field of 1 T in the longitudinal direction of the sample magnetizing it in this direction.

2.4 Composite characterization

The magnetic characterization of the composites at room temperature was performed using a vibrating sample magnetometer (EV9-VSM 2.2 T).

The Young's modulus of the composite has been obtained from tensile stress–strain experiments and from the indentation test (P – h curves). The tensile stress–strain measurements were performed in a universal tester MTS400/M. The machine has a load cell of 2 kN and flat grips. The specimens were tested in tension with a gauge length, as defined by the hot zone, of 50 mm. A constant cross-head speed of 5 mm min^{-1} was employed to conduct the tension experiments along the length direction of the composite at a frequency of 10 Hz. P – h curves were performed with a Microtest device (MTR3/50-50/N1), at an applied load rate of 1 N min^{-1} and a holding time of 10 s. To perform the measurements, the samples were fixed to a steel cylinder. The surface of the samples was prepared using fine abrasive papers; the final polishing was performed with diamond particles in suspension and colloidal silica. At least five measurements were made for each type of material and test condition. The Young's modulus from the resulting load–penetration curves were evaluated using the Oliver and Pharr analysis [27–30].

The experimental system to measure the Villari effect is shown in figure 1. It consists of a direct power supply which provides an electrical current to a primary coil to magnetize the sample. This coil of 50 mm inner diameter consists of 360 turns of copper wire of 1 mm diameter and generates a maximum magnetic field of 2 mT A^{-1} . The Villari signal is obtained by means of a fluxmeter connected to the pickup coil that surrounds the sample, which is also connected to other identical secondary winding in series opposition. The pickup provides a signal proportional to B , and the secondary winding provides a signal proportional to $\mu_0 H_a$. Therefore, the fluxmeter provides a signal proportional to M . These secondary coils of 7 mm inner diameter consist of 20,000 turns of copper wire of 0.05 mm diameter.

To apply the tensile stress to the sample, one of its ends was attached to a fixed jaw and the other to a mobile, from which a weight holder was suspended. Various weights could be added to the holder by changing the applied stress.

The measurements of the Villari effect have been performed in a five loading/unloading cycles to ensure their repetitivities.

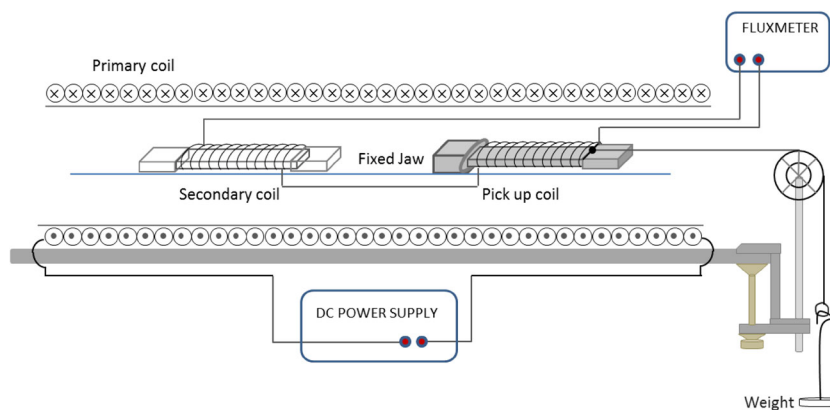


Figure 1. Experimental setup for measuring the Villari effect.

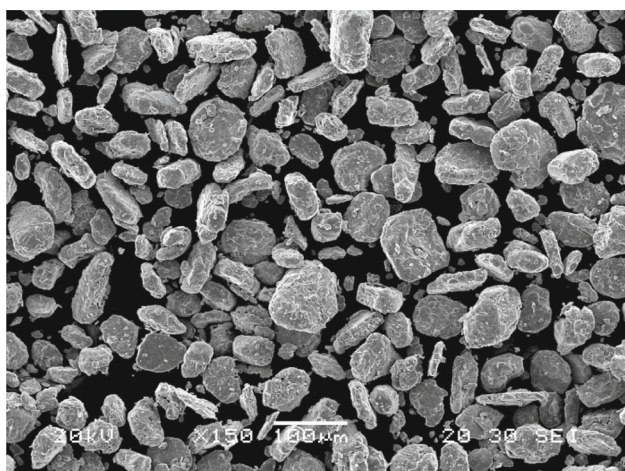


Figure 2. SEM image of the Fe₇₅Ga₂₅ particles.

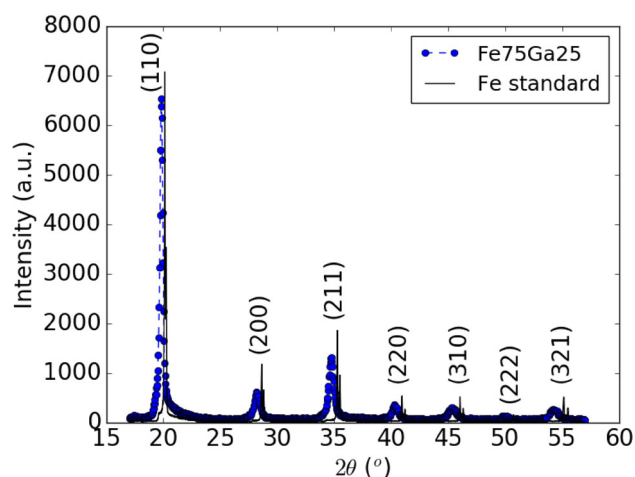


Figure 3. XRD patterns of Fe₇₅Ga₂₅ powder and a standard sample of Fe.

3. Results and discussion

A SEM micrograph of powder after 30 h milling is shown in figure 2. The XRD patterns of Fe₇₅Ga₂₅ powder as well as the XRD of a standard sample of Fe that allows us to determine the alignment error in a diffractometer are shown in figure 3. The reflections at 2θ : 19.8, 28.2, 34.7, 40.3, 45.3, 49.9 and 54.2° correspond to the phases (110), (200), (211), (220), (310), (222) and (321), respectively. As can be seen, the XRD patterns show that only peaks originating from the disordered BCC structure are observed. The introduction of Ga atoms into the cubic cell body-centred (BCC) Fe initiates an increase in cell size, which results in a shift of the Bragg peaks at low angles, while the grain size reduction due to grinding leads to a widening of the same.

From the microstructural parameters, the average size of the crystallite and average microdeformation have been determined according to the different directions of the reciprocal space; so the average size of the crystallite is 13 ± 5 nm, while the average microdeformation is $0.26 \pm 0.13\%$. The reduction

in the grain size and an increase in microdeformation observed in reflections (200, 310) are indications of the presence of planar effects caused by the mechanical alloy to which the Fe₇₅Ga₂₅ powder has been subjected.

Four different samples have been studied and from now on we will refer to the composites as C30 and C40 correspond to the samples with 30 and 45% powder, respectively and C30F and C45F to the composites of the same percentage as the previous ones and subjected to a magnetic field of 1 T after curing.

Figure 4 shows the micrographs of C45 and C45F isotropic composites. As can be seen, no differences in powder distribution can be appreciated between both samples and confirm the isotropic distribution of the particles.

The magnetic hysteresis loops of the composites are shown in figure 5. As can be observed, the saturation magnetization of the C30 sample is smaller than that of C45 samples. This is due to its lower content of magnetic powder. In the inset of the same figure, an enlargement of the central part of hysteresis

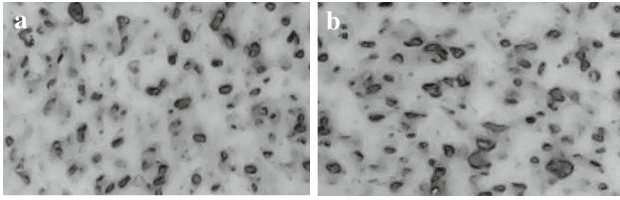


Figure 4. Images of the isotropic composites; (a) as-manufactured and (b) after submitting it to a magnetic field of 1 T.

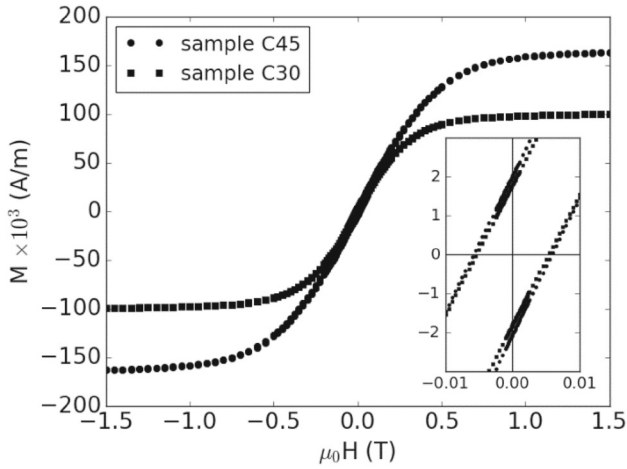


Figure 5. Hysteresis loops of the as-manufactured composites with 30 and 45 wt% Fe75Ga25 powders. In the inset, the central part of hysteresis loops is shown.

loops is shown and a remanence magnetization of $1800 \pm 20 \text{ A m}^{-1}$ for the C30 sample and $2000 \pm 20 \text{ A m}^{-1}$ for C45 sample can be appreciated.

Figure 6 shows the results of the Villari effect in the composites with 30 and 45 wt% Fe75Ga25 powder cured without any magnetic field and after subjecting them to an applied magnetic field of 1 T after curing. As expected, it can be seen that the Villari signal is greater in those samples with a higher percentage in magnetic particles and also we can observe that there is no hysteresis. Also, in the measurements performed with an applied field of 2 mT, the samples C30F and C45F present a greater Villari signal than their corresponding as manufactured ones, samples C30 and C45. In addition, a variation of the magnetic flux with tension has been measured without the application of any magnetic field in samples C30F and C45F.

The Villari effect in magnetorheological elastomers has been recently studied [31,32]. In these studies, the Villari signal obtained when a magnetic field is applied to the sample has been fitted to a second-order polynomial approximation.

In our samples, a Villari signal has been obtained without the need to apply any magnetic field to the sample. So, to explain these results, we propose a simple model based on the change in the cross-section of the composite when subjected to a tensile stress, which would explain the magnetic flux

values obtained for the C30F and C45F samples when no magnetic field is applied.

In this way, taking into account the elastic properties of the studied composites and the narrow range of applied tensile stresses (ranging from 0.01 to 0.1 MPa), we assume the volume of the sample to be constant and therefore:

$$(l + \Delta l)s' = ls, \quad (1)$$

where l and Δl are the initial length and the length variation after deformation; s and s' are the cross-sections before and after straining, respectively. On the other hand, as well known, the relation between the tensile stress σ , the Young's modulus E and the strain ε can be written as:

$$\sigma = E\varepsilon. \quad (2)$$

From equations (1) and (2), we obtain after straining cross-section

$$s' = \frac{sE}{E + \sigma}. \quad (3)$$

On the other hand, considering that magnetic flux in the composite before and after straining are given by:

$$\Phi = \mu_0 M N s \quad \text{and} \quad \Phi' = \mu_0 M' N s', \quad (4)$$

where M and M' are the sample magnetizations before and after straining, N the number of turns of the pick-up coil and μ_0 the permeability of free space. If we assume that the composites present an initial magnetization and that ΔM is due to the low stress, we can write according to Brown [33]:

$$\Delta M = \beta \sigma^2, \quad (5)$$

where σ is the applied stress and β a constant. The composite magnetization after straining can be written as

$$M' = M + \beta \sigma^2. \quad (6)$$

Therefore, the change in magnetic flux resulting from the application of stress is given by:

$$\Delta \Phi = \mu_0 N (M' s' - M s) = \mu_0 N s \left(\frac{\beta \sigma^2 E - M \sigma}{E + \sigma} \right). \quad (7)$$

To compare the predicted result by the model and the experimental data, the Young's modulus of the samples C30 and C45 have been measured.

Figure 7 shows the stress–strain curve obtained under elongation. Despite the lack of linearity that the curve presents, due to the small stress applied to the composites, a linear dependence between strain and stress can be assumed (inset

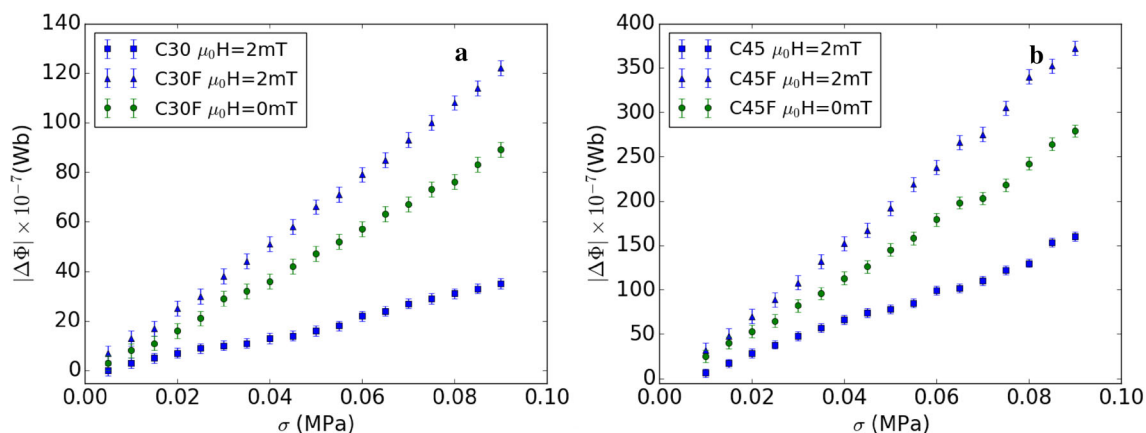


Figure 6. Magnetic flux as a function of applied stress in composites of Fe75Ga25 with (a) 30 wt% powder and (b) 45 wt% powder. For the C30 and C45 samples, the measurements have been carried out by applying a magnetic field of 2 mT; the C30F and C45F samples have been measured by applying a magnetic field of 2 mT and without any applied magnetic field.

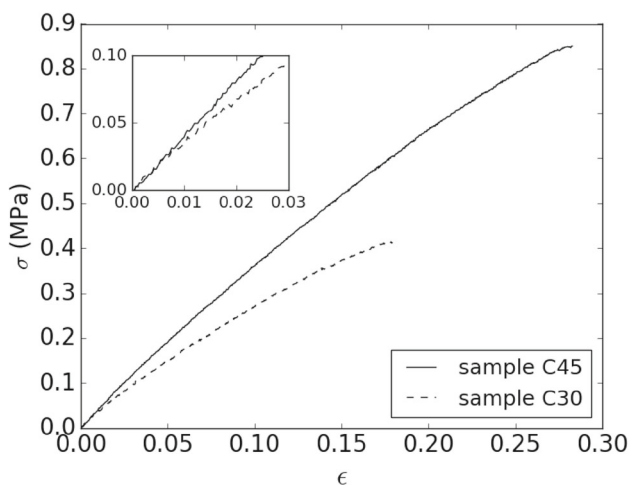


Figure 7. Stress–strain curves for composites with 30 and 45 wt% of Fe75Ga25. The inset shows an enlargement of curves in the stress range of the present work.

of figure 7). From these measurements, the Young’s moduli obtained for the C30 and C45 composites are 3.3 ± 0.2 and 4.1 ± 0.3 MPa, respectively. The values obtained by microindentation are 2.72 ± 0.08 and 3.2 ± 0.1 MPa, respectively, and the corresponding $P-h$ curves are shown in figure 8.

To check the model, the measurements without any applied magnetic field, for the mentioned C30F and C45F samples in figure 6, have been fitted using the function:

$$\Delta\Phi = \frac{a\sigma^2 - b\sigma}{E + \sigma}, \tag{8}$$

where a and b are parameters, according to the model, b represents the initial magnetic flux of the sample without

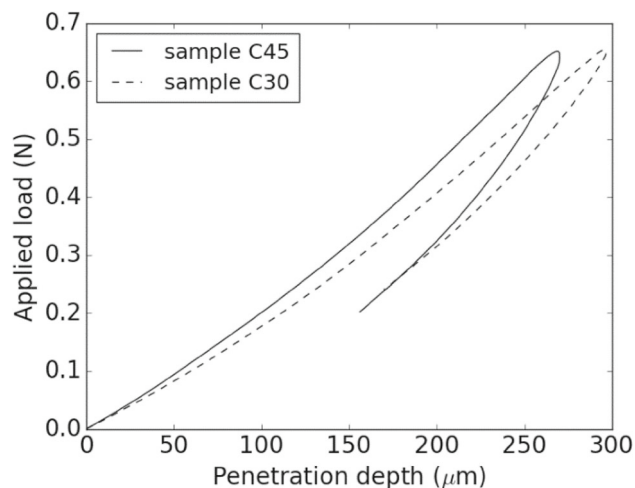


Figure 8. $P-h$ curves for the as-manufactured C30 and C45 composites.

applied stress. Figure 9 shows the good agreement between experimental data and fitting.

The initial magnetic flux measured by the induction method and the values of the parameter b obtained from the fitting for both samples are shown in table 1.

To check the model with the Villari effect measurements performed with a magnetic field of 2 mT, it has been assumed that this low field increases the initial magnetization of the samples previous to the application of tensile stress. Therefore, it is possible to obtain the different states of magnetization for the samples under this field from the experimental data fitting. Figure 10 shows the fittings obtained for the Villari signal of the C30 and C30F composites with a magnetic field of 2 mT. Again, a good agreement between experimental data and fitting can be appreciated. The estimated initial magnetization of the C30F and C45F composites obtained from

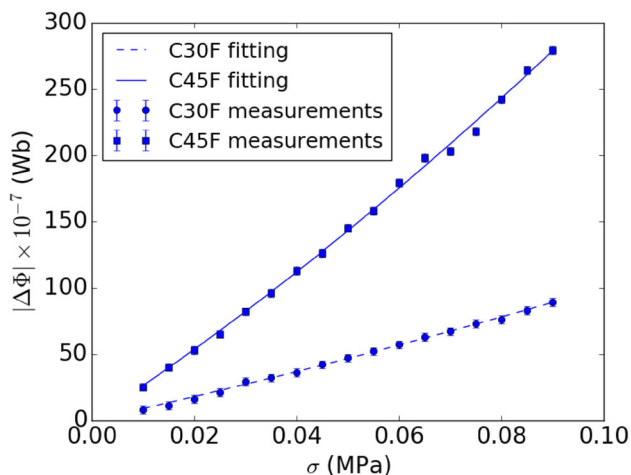


Figure 9. Magnetic flux, without any magnetic field, as a function of applied stress and its fitting of C30F and C45F composites.

Table 1. Results of the initial magnetic flux for the as-manufactured sample after submitting it to a magnetic field of 1 T after cured.

Sample	$\mu_0 N_s M_0 \times 10^{-4}$ (Wb)	
	Fitting	Measures
C30F	2.95 ± 0.06	3.8 ± 0.1
C45F	8.2 ± 0.2	7.7 ± 0.1

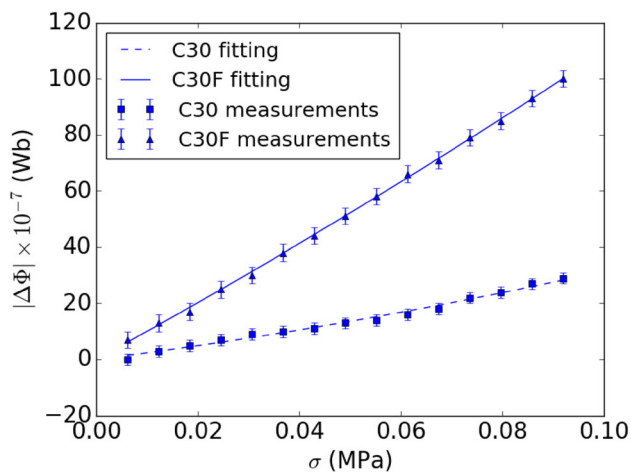


Figure 10. Magnetic flux with a magnetic field of 2 mT as a function of applied stress and its fitting of 30 wt% of Fe75Ga25 composites.

the measurement fittings is shown in table 2. As expected, due to its low percent of magnetic particles, the C30F sample has a smaller initial magnetization than the C45F sample. On the other hand, the model predicts an initial magnetization for both samples in the absence of an applied magnetic field and applying a magnetic field of 2 mT in the measurement of

Table 2. Initial magnetization obtained from the fitting of the magnetic field as a function of stress for C30F and C45F composites.

Sample	Initial magnetization ($A\ m^{-1}$)	
	$\mu_0 H = 0\ mT$	$\mu_0 H = 2\ mT$
C30F	734 ± 15	808 ± 9
C45F	1660 ± 40	2200 ± 50

the Villari effect, the magnetization of the previously magnetized samples is increased, which produces an increase in the measured Villari signal.

The model developed in this work describes the results obtained in premagnetized samples in the very low-stress regime and considering the Young modulus and Poisson coefficient constant.

4. Conclusion

In this paper, the Villari effect in silicone FeGa composites has been studied. The results indicate, on the one hand, that the samples with an applied field of 1 T after curing and submitted to an applied magnetic field of 2 mT to measure the Villari effect show a greater signal than those as manufactured; on the other hand, the samples with an applied field of 1 T after curing give an outstanding Villari signal without any applied field. Taking into account that the samples are saturated after being submitted to a magnetic field of 1 T (figure 5), this behaviour is due to the initial remanence magnetization that samples present.

A simple model, based on the change of the cross-section of the composite has been developed to explain the results obtained.

To check the model, the measured data for the samples with an applied field of 1 T after curing have been fitted to $\Delta\Phi = (a\sigma^2 - b\sigma)/(E + \sigma)$, with a and b as parameters; where b means the initial magnetic flux of the sample without stress. As can be seen in figure 9, there is a good fitting between the experimental data and the measurements.

Obtaining a Villari signal in these samples without applying a magnetic field, makes these materials very promising for use in force and deformation sensors.

Acknowledgements

This work was supported in part by the Principality of Asturias governments under grant GRUPIN 14-037. We are grateful to Dr D Martínez, in charge of Magnetic Measurements and the X-ray Diffraction of the Scientific Services of the University of Oviedo.

References

- [1] Rabinow J 1948 *Natl. Bureau Stand. Tech. News Bull.* **32** 54
- [2] Jolly M R, Carlson J D and Muñoz B C 1996 *Smart Mater. Struct.* **5** 607
- [3] Jolly M R, Carlson J D, Muñoz B C and Bullions T A 1996 *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **7** 613
- [4] Nguyen V Q, Ahmed A S and Ramanujan R V 2012 *Adv. Mater.* **24** 4041
- [5] Zhao X, Kim J, Cezar Ch A, Huebsch N, Lee K, Bouhadir K et al 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108** 67
- [6] Zhou X and Amirouche F 2011 *Micromachines (Basel)* **2** 345
- [7] Pirmoradi FN, Jackson J K, Burt H M and Chiao M 2011 *Lab. Chip* **11** 3072
- [8] Li W, Zhang X and Du H 2012 *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **23** 1041
- [9] Eem S H, Jung H J and Koo J H 2011 *IEEE Trans. Magn.* **47** 2901
- [10] Li Y, Li J, Li W and Du H 2014 *Smart. Mater. Struct.* **23** 123001
- [11] Ubaidillah, Sutrisno J, Purwanto A and Mazlan S 2015 *Adv. Eng. Mater.* **17** 563
- [12] Abramchuk S, Kramarenko E, Stepanov G, Nikitin L V, Filipcsei G, Khokhlov A R et al 2007 *Polym. Adv. Technol.* **18** 883
- [13] Ubaidillah, Imaddudin F, Li Y, Mazlan S A, Sutrisno J, Koga T et al 2016 *Smart. Mater. Struct.* **25** 115002
- [14] Guskos N, Typek J, Padyak B V, Gorelenko Y K, Pelech I, Narkiewicz U et al 2010 *J. Non-Cryst. Solids* **356** 1893
- [15] Siegried P, Koo J-H and Pechan M 2014 *Polym. Test.* **37** 6
- [16] Makarova L A, Alekhina Y A, Rusakova T S and Perov N S 2016 *Phys. Procedia.* **82** 38
- [17] Guan X, Dong X and Ou J 2008 *J. Magn. Magn. Mater.* **320** 158
- [18] Kiseleva T Y, Zholudev S I, Il'inykh I A and Novakova A A 2013 *Tech. Phys. Lett.* **39** 1109
- [19] Ginder J M, Clark S M, Schlotter W F and Nichols M E 2002 *Int. J. Mod. Phys. B* **16** 2412
- [20] Riesgo G, Carrizo J, Elbaile L, Crespo R D, Sepúlveda R and García J A 2017 *Mater. Sci. Eng. B* **215** 56
- [21] Zhao R, Wang B, Cao S, Huang W, Lu Q and Yan J 2018 *J. Magn.* **23** 280
- [22] Narita F and Fox M 2018 *Adv. Eng. Mater.* **20** 1700743
- [23] Yoffe A, Kaniel H and Shilo D 2017 *Funct. Mater. Lett.* **10** 1750060
- [24] Dapino M J, Smith R C, Calkins F T and Flatau A B 2002 *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **13** 737
- [25] Wang H B and Feng Z H 2013 *IEEE Trans. Magn.* **49** 1327
- [26] Al-Hajjeh A, Lynch E, Law Ch T and El-Hajjar R 2016 *IEEE Magn. Lett.* **7** 6502804
- [27] Oliver W C and Pharr G M 2004 *J. Mater. Res.* **19** 3
- [28] Harding D S, Olive W C, Pharr G M, Baker S P, Børgesen P, Townsend P H et al 1995 *V. MRS Sympos. Proc.* **356**
- [29] Oliver W C and Pharr G M 1992 *J. Mater. Res.* **7** 1564
- [30] Sneddon I N 1965 *Int. J. Eng. Sci.* **3** 47
- [31] Sebald G, Nakano M, Lallart M, Tian T, Diguët G and Cavallé J 2017 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **18** 766
- [32] Diguët G, Sebald G, Nakano M, Lallart M and Cavillé J 2019 *J. Magn. Magn. Mater.* **481** 39
- [33] Brown W F 1949 *Phys. Rev.* **75** 147



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Polymer Testing

journal homepage: www.elsevier.com/locate/polytestPOLYMER
TESTING

Influence of the remnant magnetization, size distribution and content of soft magnetic reinforcement in micro-mechanical behavior of polymer matrix composites

G. Riesgo^a, L. Elbaile^b, R. Moriche^{d,*}, J. Carrizo^b, R.D. Crespo^b, M.A. García^c, R. Sepúlveda^d, J.A. García^b, Y. Torres^d

^a Centro de Seguridad Marítima Integral Jovellanos, Camín Del Centro de Salvamento, no 279. 33393, Gijón. Spain

^b Dpto. de Física de la Universidad de Oviedo, c/ Calvo Sotelo s/n, 33007, Oviedo, Spain

^c Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad de Oviedo, c/ Independencia no 13, 33004, Oviedo, Spain

^d Dpto. de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y el Transporte, Universidad de Sevilla, Sevilla, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Polymer-matrix composite
Magnetic properties
Mechanical properties
Stress relaxation
Pseudo-creep

ABSTRACT

In this work, the influence of the remnant magnetization, size distribution and content of soft magnetic reinforcement in micro-mechanical behavior of polymer matrix composites (Fe₈₁Ga₁₉/silicone) are evaluated. Melt spinning ribbons were pulverized in a planetary milling machine to act as composite particle reinforcement. The instrumented microindentation behavior (Young's modulus and Vickers micro-hardness), the pseudo-creep and relaxation phenomena as a function of the microstructure have been studied. In general, the micro-hardness, stiffness and elastic recovery of the studied composite materials increased with the filler content. Magnetic saturation did not change with the milling technique, and composite remnant magnetization increased with either content or particle size. Additionally, the magnetization process improved the Vickers micro-hardness and Young's modulus of composites. Finally, pseudo-creep and stress relaxation behavior was also dependent on Fe₈₁Ga₁₉ content and size distribution.

1. Introduction

Nowadays, many technical applications require materials whose properties cannot be obtained by conventional manufacturing processes. To accomplish this fact, materials that merge many different properties are necessary. That is the case of magneto-active composite materials [1–3], where mechanical properties of elastomeric materials are combined with a magnetic response due to the integration of magnetics particles within.

Those materials constitute a new class of smart materials that change their mechanical properties under the application of a magnetic field [4–6], having strong possibilities of being applied in different technical applications, especially for active stiffness and vibration control of structured systems [7,8] and in aircraft applications [9]. The mechanical behavior of magneto-active composites materials is determined by the elastic properties of the matrix and the magnetic properties of the particles [10]. Recently, the magnetostriction in FeAl/polyester and FeAl/silicone composites was studied [11], and the obtained results could open the possibility of using these materials in the

sensor technology field.

The magnetorheological elastomers materials (MRES) can be divided in: a) anisotropic, cured under the presence of a magnetic field, so particles are aligned in chain-like structures; and b) isotropic (also called elastomer-ferromagnet composites), cured in the absence of any magnetic field, so particles result randomly distributed within the matrix [12]. Thus, mechanical deformation driven by a magnetic field performs differently on each case. Theoretical studies performed by Borcea et al. [13] predict an expansion along the applied magnetic field in the isotropic materials and a compression in the anisotropic ones.

The mechanical response of MRES to an applied magnetic field is basically influenced by the nature of the filler particles and its alignment degree. In conventional MRES, soft magnetic particles, mainly iron particles, have been used to obtain the maximum change in the mechanical properties under the action of the applied magnetic field [14,15].

Just recently, a new kind of magnetorheological elastomers have been manufactured with hard magnetic particles [16–19]. These composite materials have shown a non-elastic behavior even without any

* Corresponding author.

E-mail address: rmoriche@us.es (R. Moriche).

applied magnetic field, and their Young's modulus seems to be strain dependent, both characteristics are attributed to the use of high remnant magnetization particles. In fact, when the magnetorheological elastomer is anisotropic, magnetic poles are formed and composite materials perform similar to a flexible magnet.

In this article, we present a magnetorheological elastomer made with $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ soft magnetic particles, obtained by melt spinning, embedded in a liquid silicone matrix. The micro-mechanical behavior (Young's modulus and Vicker micro-hardness), the pseudo-creep and relaxation phenomena as a function of the weight fraction and size of the reinforcement particles have been studied. In spite of the fact that the reinforcement particles have a soft magnetic behavior, an influence of the magnetization of the magnetorheological elastomer has been observed and studied.

2. Experimental procedure

High purity (99.9%) Fe and Ga metals were used as raw materials. Alloys ingots of $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ were prepared by induction melting under vacuum atmosphere. From these ingots, ribbons of about 2 mm wide and 60 μm thick were produced by planar flow casting in vacuum atmosphere with a roll speed of 17.5 m/s.

A mass of 25 g of manually cropped ribbons of $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ were milled under vacuum atmosphere using a planetary ball mill (Retsch, PM 100 model). A 500 ml 1.2080 tool steel jar with 20 tempered steel balls of 10 mm in diameter were used as a milled container, setting a ball to powder ratio of 40:1 with a rotational speed of 400 rpm. To reduce further powder contamination, no lubrication or process control agents were added. The milling process lasted 2 h and it was interrupted every 20 min to dissipate the accumulated heat. In order to trace the evolution on the particle size, during each milling interruption, particles were sieved using ASTM E-11/95 sieves, weighted and carefully returned to the jar to restart the milling. At the end, 4 different groups of particle sizes (under 50 μm , 150–180 μm , 180–250 μm , and above 250 μm) were made.

The magnetic characterization of the $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ particles was carried out at room temperature using a vibrating sample magnetometer (EV9 – VSM 2.2 T) with the aim of elucidating their magnetic parameters. The metallic reinforcement was previously sieved and classified in different size distribution ranges. Once classified, polymer matrix composites were manufactured using (Silicone Ceys Ms-Tech) with: 1) different reinforcement contents (particles size < 50 μm) and 2) different size distributions ($\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ content of 60 wt%). Table 1 shows $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ /Silicone composite materials analyzed in this work. The composites were prepared by dispersing the powders into the silicone matrix following the next procedure: all the components were mixed with a stirrer bar at room temperature and the mixture was put into a prism shape mold with dimensions of 50 mm \times 30 mm and thickness of 10 mm.

The influence of magnetization of the composite materials in their mechanical properties was also studied, a classical induction method was used to obtain the remnant magnetization of the composites after

Table 1
Experimental matrix of the composites investigated.

	Particles size (μm)	Reinforcement content	
		Weight fraction (wt%)	Volume fraction (vol%)
Silicone	–	0	0
Influence of reinforcement content	< 50	50	12.4
		60	17.5
		70	24.8
Influence of particles size	150–180	60	17.5
	180–250		
	> 250		
	> 250		

being submitted to an applied magnetic field of 1 T in the longitudinal direction of the sample magnetizing it in this direction. The measurements were obtained by means of a fluxmeter integrator EF4 (Magnet Physik) connected to a pick up coil that surrounds the composite. This coil of 7 mm inner diameter consists of 20 000 turns of copper wire of 0.05 mm diameter.

Instrumented microindentation (P-h curves, scheme presented in Fig. 1 is implemented to characterize the micro-mechanical behavior of the obtained composite materials. Loading-unloading tests were carried out by load and displacement control in order to evaluate pseudo-creep phenomena (viscoelasticity) and stress relaxation, respectively. These tests were performed in a Microtest machine (MTR3/50-50/NI) using a Vickers indenter. Fig. 2 shows the experimental details of performed tests. At least three measurements were performed for each test condition and composite material.

The hardness and the Young's modulus were calculated from the resulting loading-unloading curves by using the Oliver and Pharr method [20–23] and corrections were made taking into account changes induced to the indenter geometry due to wear or damage because of the use. Based on Oliver and Pharr method, Hardness (H) was calculated following equation (1):

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (1)$$

where P_{max} is the maximum load and A is the contact area calculated from the depth of contact between the indenter and the sample surface, h_c (h_c' and h_c'' for stress relaxation and pseudo-creep tests, respectively). The effective elastic modulus (E_{eff}), which takes into account elastic displacements in both, the indenter and the sample, was calculated using equation (2):

$$E_{eff} = \frac{S}{\beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{A}} \quad (2)$$

where S is the slope of unloading P-h curve (S' and S'' for stress relaxation and pseudo-creep tests, respectively) and β is a correction factor dependent on the indenter. The elastic modulus was then calculated from E_{eff} considering the elastic modulus (E_i) and the Poisson's ratio of the indenter (ν_i) and the one of the silicone (ν) following equation (3):

$$E = \frac{(1 - \nu^2)}{\frac{1}{E_{eff}} - (1 - \nu_i^2)/E_i} \quad (3)$$

3. Results and discussion

In this section, results related to the micro-mechanical behavior of $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ /silicone composite materials are discussed. The Young's modulus and Vickers micro-hardness were evaluated to elucidate the influence of: 1) weight fraction of the metallic reinforcement, 2) reinforcement particles size and 3) magnetization of $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ soft magnetic particles. In this context, considering the properties of the polymeric matrix of the studied composite materials, pseudo-creep behavior (viscoelasticity) and stress relaxation were also evaluated.

3.1. Influence of reinforcement content

The incorporation of $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ microparticles into the silicone matrix can modified the mechanical properties of the composites. One important parameter is the filler content. Fig. 3a shows optical micrographs of composites reinforced with contents of 60 wt%, a good dispersion and integration of the filler into the silicone matrix is achieved. As it can be seen in Fig. 3b, the interphase between the filler and the silicone has continuity as the silicone evolves the particles and wet the surface. In order to analyze the influence of the $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ content in micro-mechanical properties of the proposed composites, Fig. 4a shows

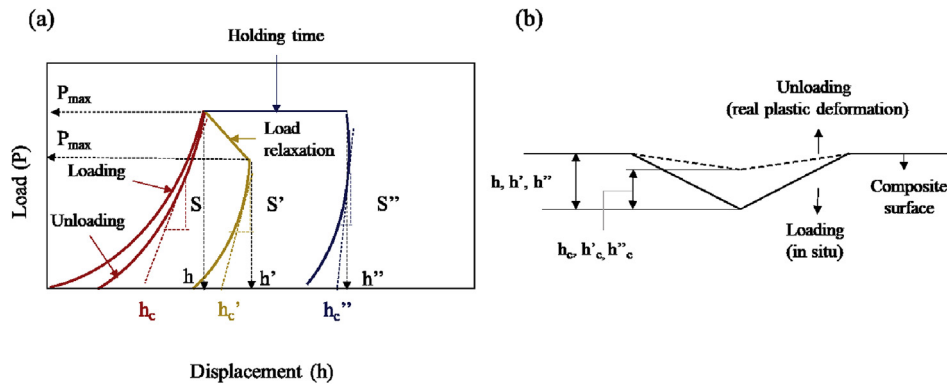


Fig. 1. Scheme of instrumented microindentation tests: (a) conventional P-h curve (in red), pseudo-creep behavior (load control) (in blue) and stress relaxation (displacement control) (in yellow) and (b) indentation geometry during loading and unloading.

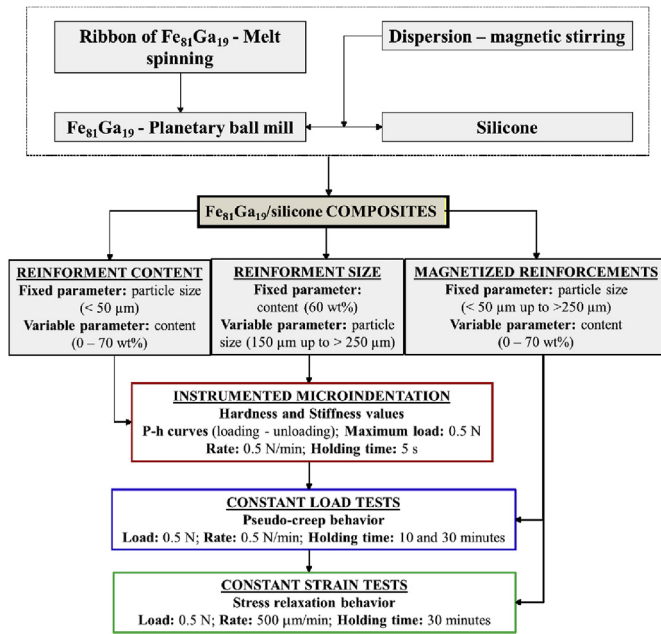


Fig. 2. Outline of the experimental procedures for manufacturing and micro-mechanical characterization of the studied $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ /silicone composites.

P-h loading and unloading curves for the silicone and composites reinforced with 50, 60 and 70 wt% of particles with a size $< 50 \mu\text{m}$ [24]. On the other hand, the values of calculated hardness and elastic modulus as a function of the filler content are graphed in Fig. 4b. Table 2 shows the results associated to the micro-indentation behavior.

As it was expected, generally, an increment in the weight content of reinforcement induces an enhancement of the stiffness, micro-hardness

(the maximum depth penetration diminishes) and the elastic recovery (absolute and relative) of the composite materials [25]. The hardness of the reinforcement particles used is higher than the silicone matrix, and the average interparticle distance diminishes with the filler content [26], as it shows in Fig. 3a and b). For this reason, the constrain of the polymeric matrix is more pronounced with the increment of the filler content and, consequently, plastic strain is limited, causing the increment of the properties mentioned above [27]. On the other hand, deeper studies should be carried out in order to completely characterize the influence in micro-mechanical behavior of: 1) the quality of the reinforcement/matrix interphase [28], which is going to condition the efficiency of load transfer and 2) the steric phenomena due to the addition of the fillers.

3.2. Influence of particles size

Another important parameter influencing the micro-mechanical properties of $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ /silicone composite materials is the particle size of the reinforcement, Fig. 5a and b shows optical images of composites reinforced with particles sizes of 150–180 and $> 250 \mu\text{m}$. Generally, particles with bigger sizes are less effective increasing the micro-hardness and the Young's modulus. J. Choi et al. [29] and S. Yu et al. [30] has reported that this tendency is due to the thickening of the interphase between the microparticles and the polymeric matrix, named adsorption layer, where the polymeric chains shows limited mobility. In order to elucidate the influence in this particular case, Fig. 6a shows P-h loading and unloading curves for composites reinforced with 60 wt% and different particles size ranges: 150–180 μm , 180–250 μm and bigger than 250 μm and Table 3 shows characteristic parameters of micro-indentation behavior [31]. Additionally, the values of calculated micro-hardness and elastic modulus as a function of the particle size are plotted in Fig. 6b and also included in Table 3.

From obtained results, it can be seen that the maximum micro-hardness and Young's modulus were obtained for composites reinforced

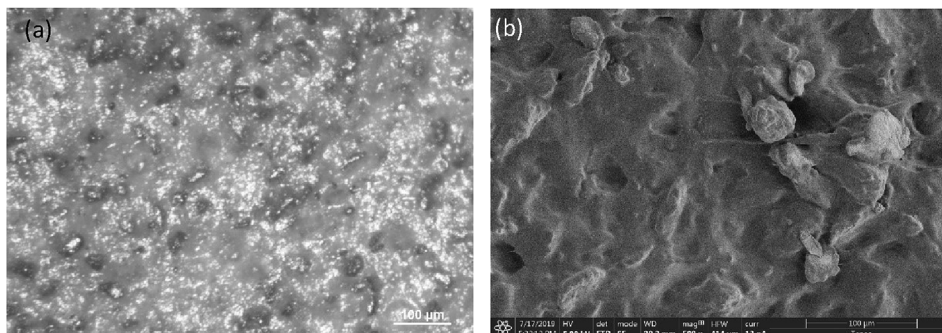


Fig. 3. Microstructure of 60 wt% $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ reinforced composites (particle size $< 50 \mu\text{m}$): (a) optical and (b) SEM micrographs.

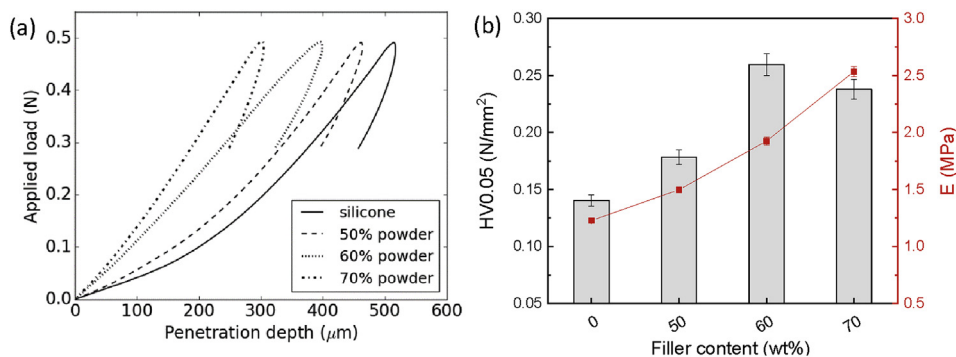


Fig. 4. Influence of $Fe_{81}Ga_{19}$ particle wt% content in micro-mechanical behavior of composites studied: (a) loading-unloading curves, and (b) Young's modulus and micro-hardness estimated value. Note: range of reinforcement particle size is constant ($< 50 \mu m$).

Table 2

Parameters characteristic of P-h curve and micro-mechanical (Young's modulus and micro-hardness) values of composites with different $Fe_{81}Ga_{19}$ reinforcement wt% content. Note: the elastic recovery has been evaluated during unloading at 0.3N.

Composites		h (μm)	Elastic Recovery		HV0.05 (N/mm^2) ($\times 10^{-1}$)	Elastic Modulus (MPa)
Matrix	Reinforcements - $Fe_{81}Ga_{19}$ powder Content (wt%)		Absolut (μm)	Relative (%)		
Silicone	0	515	52	10	1.40 ± 0.05	1.23 ± 0.02
	50	462	61	13	1.78 ± 0.06	1.48 ± 0.03
	60	396	67	17	2.60 ± 0.09	1.92 ± 0.03
	70	302	49	16	2.28 ± 0.01	2.53 ± 0.05

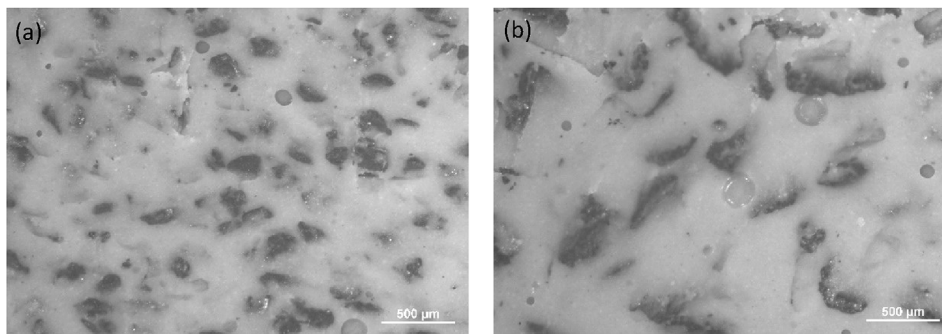


Fig. 5. Optical micrographs of 60 wt% $Fe_{81}Ga_{19}$ reinforced composites with particles size of (a) 150–180 and (b) $> 250 \mu m$.

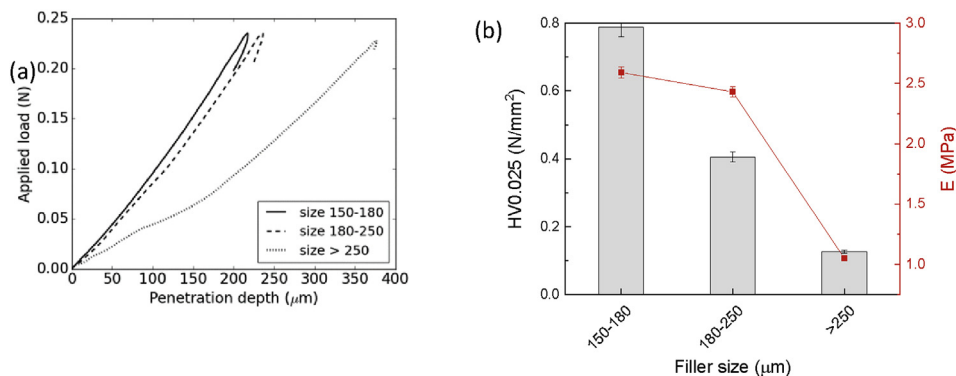


Fig. 6. Influence of $Fe_{81}Ga_{19}$ particle size: (a) P-h curves (holding time: 5 s) and (b) micro-mechanical properties. Note: in this case, we used a 60 wt% of $Fe_{81}Ga_{19}$.

with a particle size range of 150–180 μm , inducing an enhancement of more than 5 times of the micro-hardness of the silicone and more than twice in the case of the Young's modulus. It is important to point out that the maximum depth penetration of composite materials reinforced with a 60 wt% and a size distribution of $< 50 \mu m$ for the same load was less than 200 μm , which supports the observed tendency. A bigger size of particles makes that the effective number of particles incorporated

into the matrix for a same weight content lower (Fig. 5a and b) [32]. Consequently, the number of blocking centers contributing to the steric phenomena is lower and, then, the polymeric chains have higher mobility because of a lower mechanical interlocking [33,34]. This fact and the reduction of the specific surface area of the reinforcement, which leads to a less contact surface between the filler and the silicone matrix, provokes the tendency observed: particles with bigger sizes are less

Table 3

Parameters of the loading-unloading behavior for composites reinforced with 60 wt% and different range of particle sizes studied. **Note:** the elastic recovery has been evaluated during unloading at 0.2 N.

Composites		H (μm)	Elastic Recovery		HV0.025 (N/mm^2) ($\times 10^{-1}$)	Elastic Modulus (MPa)
Matrix	Reinforcements - $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ powder Particles size (μm)		Absolut (μm)	Relative (%)		
Silicone	150–180	217	4	1.9	7.9 ± 3	2.59 ± 0.05
	180–250	235	4	1.7	4.1 ± 1	2.43 ± 0.04
	> 250	376	2	0.5	1.26 ± 0.05	1.05 ± 0.02

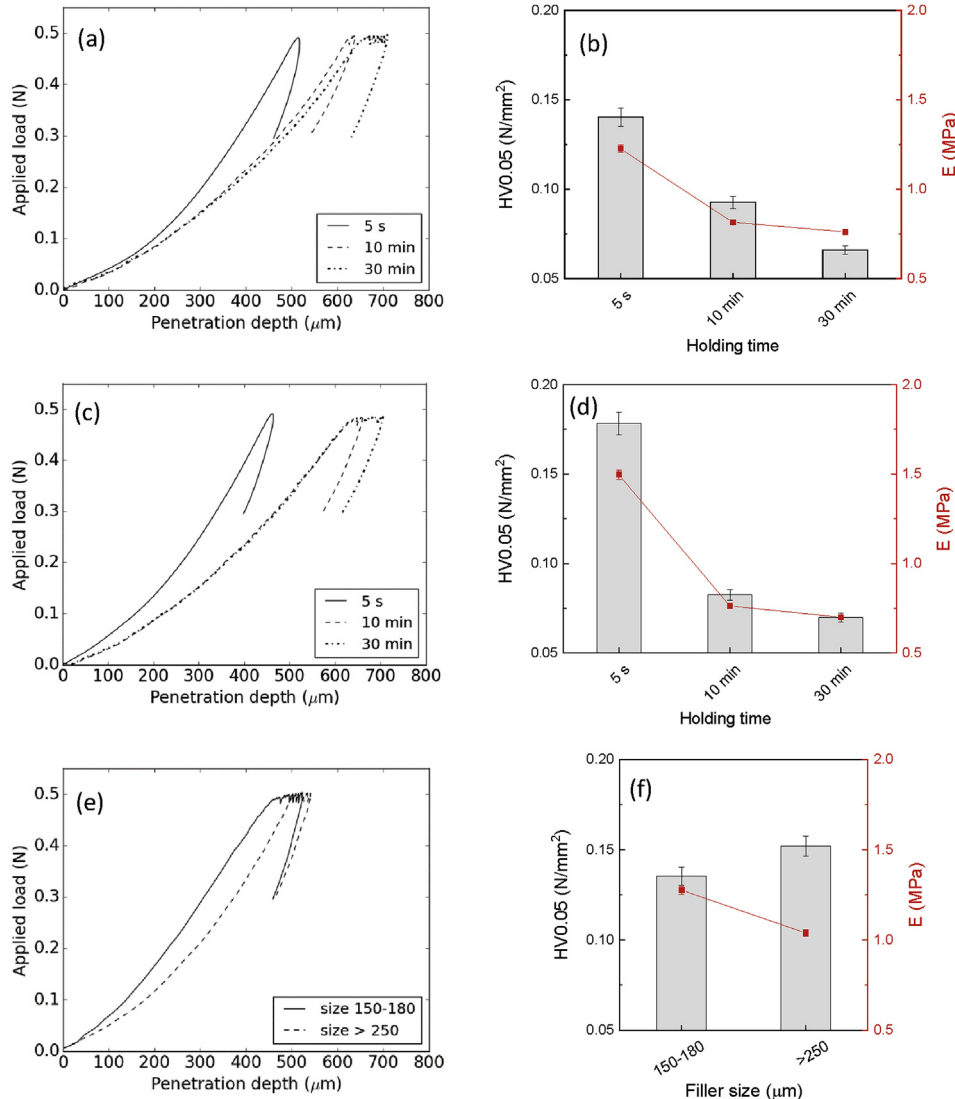


Fig. 7. Influence of the holding time and $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ particles characteristic (wt% and ranges of size) in the pseudo-creep and micro-mechanical (stiffness and hardness) behavior: (a, b) silicone matrix, (c, d) composite with 50%wt $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ (reinforcement size $< 50 \mu\text{m}$); and (e, f) silicone with 60 wt% of particles (two $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ powder size).

effective to increase the micro-hardness and Young's modulus of silicone.

The results included in Table 3 also supports the previous discussion, the maximum penetration depth in composites reinforced with particles in the range of 150–180 μm was considerably lower than in composites filled with particles sizes between 180 and 250 μm and $> 250 \mu\text{m}$. This is caused because of a higher effectiveness of constrain of polymeric chains mobility due to the incorporation of a higher number of particles with higher specific surface area, which was mentioned above.

3.3. Influence of test conditions: control load and strain

The influence of the strain rate, type and holding time of the mechanical solicitation on the mechanical behavior of the composite materials are well known, particularly it is significant in polymer matrix composites materials. In this context, viscoelasticity phenomena (pseudo-creep) and stress relaxation become important in-service performance of this composite materials [35]. The influence of holding time in the mechanical behavior of the studied materials is shown in Fig. 7 and Table 4. These results make possible to confirm the following relevant ideas: 1) a clear pseudo-creep behavior is

Table 4
Pseudo-creep behavior for composites studied at different holding time: influence of reinforcements wt% and size.

Composites	Reinforcements - Fe ₈₁ Ga ₁₉ powder		Holding times (min)	h'' (μm)	Pseudo-creep (μm)	Elastic Recovery		HV0.05 (N/mm ²) (x 10 ⁻¹)	Elastic Modulus (MPa)
	Content (wt%)	Particles size (μm)				Absolut (μm)	Relative (%)		
Silicone	0	< 50	10	625	13	95	15	0.93 ± 0.05	0.81 ± 0.01
			30	670	39	79	11	0.66 ± 0.03	0.76 ± 0.01
	50	< 50	10	628	32	89	14	0.83 ± 0.03	0.76 ± 0.01
			30	627	78	91	13	0.70 ± 0.03	0.70 ± 0.01
	60	150–180	30	474	49	65	12	1.35 ± 0.05	1.28 ± 0.02
			30	515	25	78	15	1.52 ± 0.05	1.04 ± 0.02

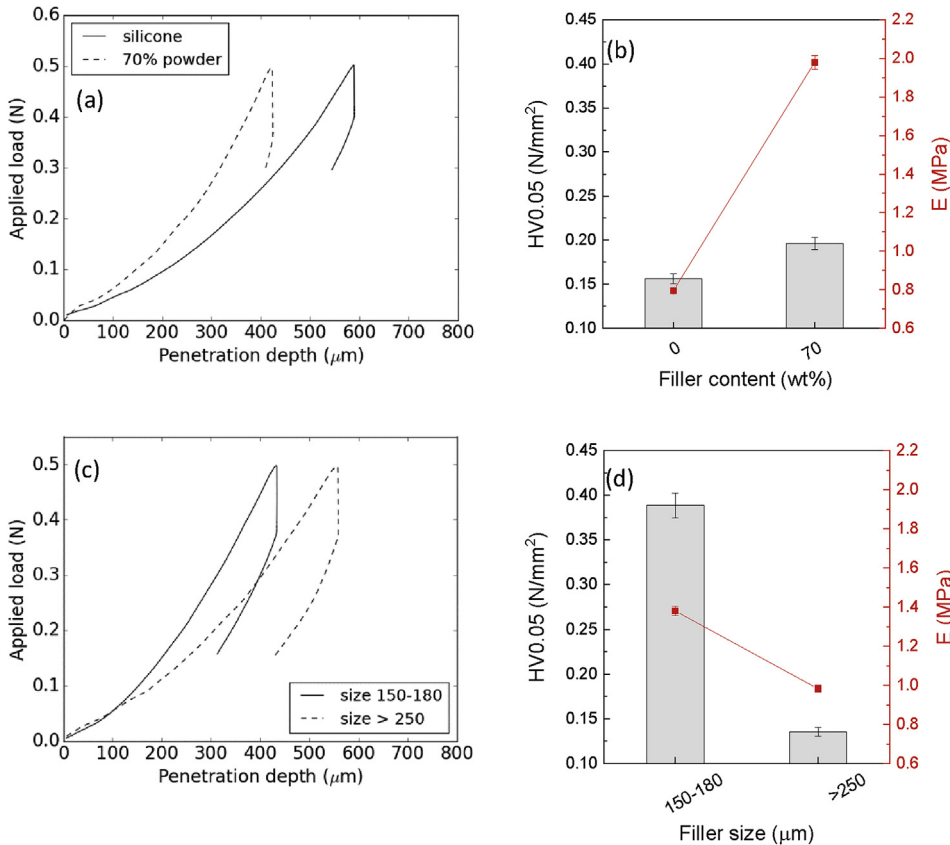


Fig. 8. Stress relaxation behavior for the composites with 60 wt % Fe₈₁Ga₁₉ for different reinforcement content (for silicone and silicone with 70% Fe₈₁Ga₁₉ powder < 50 μm) and sizes of particles: (a) loading-unloading curves and (b) mechanical properties. Note: the stationary strain in each case (associated to a load of 1 N) was hold for 30 min.

Table 5
Stress relaxation behavior and mechanical properties.

Composites	Reinforcements - Fe ₈₁ Ga ₁₉ powder		Load Drop		τ* (min)	HV0.05 (N/mm ²) (x 10 ⁻¹)	Elastic Modulus (MPa)
	Content (wt%)	Particles size (μm)	Absolut (N)	Relative (%)			
Silicone	0	< 50	0.105	21	135	1.56 ± 0.06	0.79 ± 0.01
	70	< 50	0.151	30	89	1.96 ± 0.07	1.98 ± 0.04
	60	150–180	0.123	25	109	3.9 ± 0.1	1.38 ± 0.03
		> 250	0.134	27	100	1.35 ± 0.05	0.98 ± 0.02

*τ: relaxation time calculated from: $\sigma = \sigma_0 + e^{-t/\tau}$, where σ is the load after relaxation, σ_0 is the initial load and t the time the initial load is hold.

observed in the silicone matrix and the evaluated composite materials, i.e. significant increment of the penetration depth is observed for longer maintained constant load (plateau), 2) viscoelasticity phenomenon is dependent on the metallic reinforcement (Fe₈₁Ga₁₉) content and size distribution, being this effect more representative when the content

increases and/or the particles size diminishes [36]. This fact could be related to the failure of the weak interfaces matrix/reinforcement when they are subjected to a constant stress enduring in time (micro-cavities coalescence); 3) micro-hardness and stiffness diminish with the holding time, independently on the reinforcement content and size distribution.

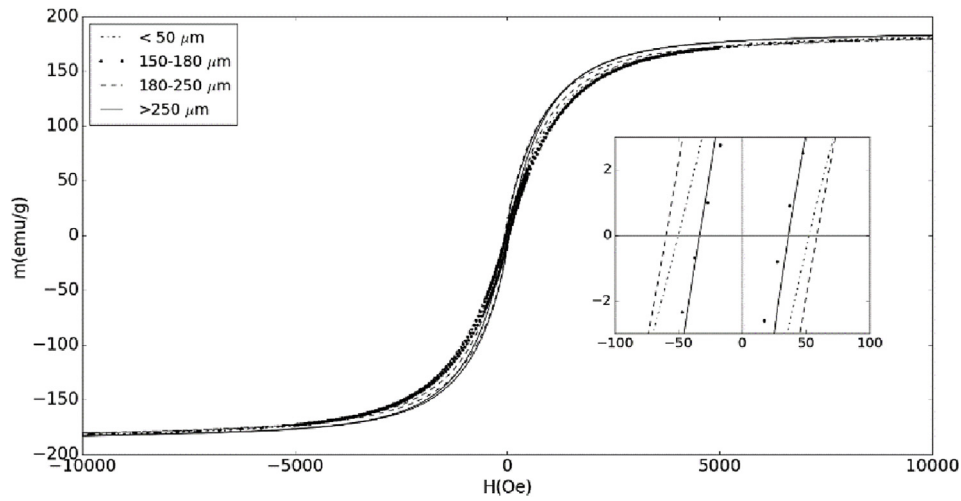


Fig. 9. Magnetic hysteresis loops of the powders. The inset shows a zoom of the central part of the hysteresis loops.

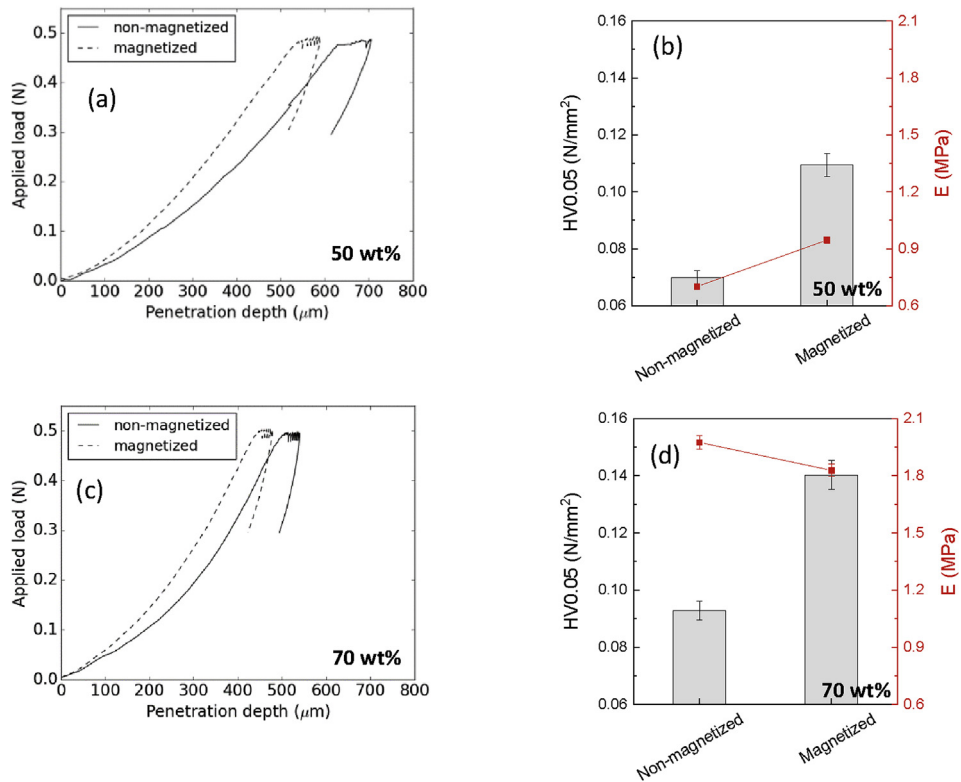


Fig. 10. Pseudo-creep behavior for 30 min holding time (a, b) silicone with 50% $Fe_{81}Ga_{19}$ powder and (c, d) silicone with 70% $Fe_{81}Ga_{19}$ powder: (a, c) loading-unloading curves and (b, d) mechanical properties.

Table 6
Magnetic characteristics of the initial powders.

Size of the powder (μm)	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	M_r (emu/g)
< 50	183.9 ± 0.2	52 ± 1	8.73 ± 0.15
150–180	183.0 ± 0.2	32 ± 1	6.23 ± 0.15
180–250	182.4 ± 0.2	58 ± 1	12.87 ± 0.15
> 250	184.8 ± 0.2	33 ± 1	9.80 ± 0.15

The failure of the interfaces diminishes the contribution of the particles as obstacles to the movement of polymeric chains during strain; and, 4) in general, the elastic recovery is also dependent on the holding time, this diminution could be associated to the slipped polymeric chains,

Table 7
Remnant magnetization of the composites.

Size of the powder (μm)	% of powder	Remnant Magnetization (G)
< 50	50	20.7 ± 0.5
	60	41.4 ± 0.5
	70	63.4 ± 0.5
150–180	60	39.2 ± 0.5
180–250		50.3 ± 0.5
> 250		65.6 ± 0.5

which cannot return to the initial position once the mechanical load ceases.

On the other hand, Fig. 8 and Table 5 shows the composites

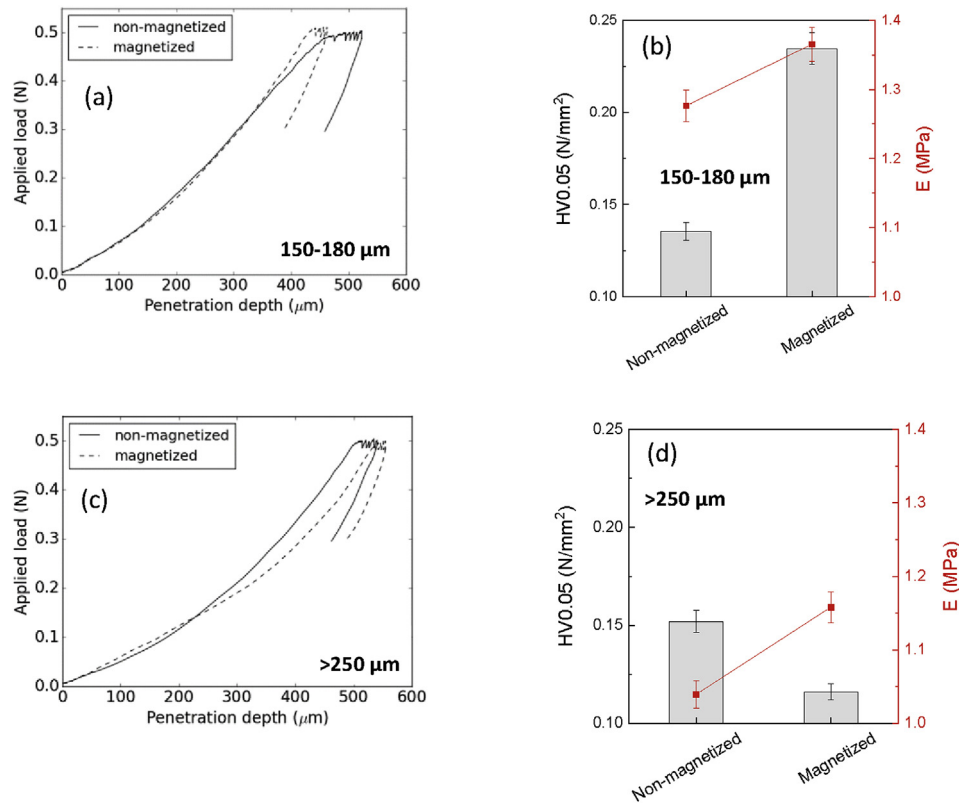


Fig. 11. Pseudo-creep behavior (30 min holding time) for the composites with 60 wt % $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ (a, b) particles size 150–180 μm and (c, d) particles size > 250 μm : (a, c) loading-unloading curves and (b, d) mechanical properties.

Table 8

Pseudo-creep behavior (30 min holding time) for non-magnetized and magnetized samples.

Composites		Magnetic state - Remnant magnetization (G)		h'' (μm)	Pseudo-creep (μm)	Elastic Recovery		HV0.05 (N/mm^2) ($\times 10^{-1}$)	Elastic Modulus (MPa)
Matrix	Reinforcements - $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ powder	Content (wt %)	Particles size (μm)			Absolut (μm)	Relative (%)		
Silicone	50	< 50	Non-magnetized	627	0.70 ± 0.03	91	13	0.70 ± 0.03	0.70 ± 0.01
			Magnetized	548	1.09 ± 0.04	75	13	1.09 ± 0.04	0.95 ± 0.02
	70		Non-magnetized	512	0.93 ± 0.03	46	9	0.93 ± 0.03	1.98 ± 0.04
			Magnetized	454	1.40 ± 0.05	55	11	1.40 ± 0.05	1.83 ± 0.03
	60	150–180	Non-magnetized	474	1.35 ± 0.05	65	12	1.35 ± 0.05	1.28 ± 0.02
			Magnetized	39.2	442	2.35 ± 0.08	76	16	2.35 ± 0.08
	> 250	Non-magnetized	515	1.52 ± 0.06	78	15	1.52 ± 0.06	1.04 ± 0.02	
		Magnetized	65.6	537	1.16 ± 0.04	69	12	1.12 ± 0.04	1.16 ± 0.02

behavior under constant strain conditions. The analysis of the results clearly elucidated the presence of stress relaxation phenomena (note the applied load drop and the values of the different relaxation times) [37,38], which depend on the metallic reinforcement content and size distribution, as well as on the time the associated constant strain for each material when a load of 1 N is applied. In terms of the relaxation time, the highest values were obtained for the silicone matrix compared to the composite materials obtained in this work, and they were also lower as the particles content increased and the particle size was smaller. This is in good agreement with the tendencies observed in the micro-mechanical properties explained before.

3.4. Influence of magnetization on micromechanical behavior

The hysteresis loops of the initial powders are shown in Fig. 9 and their magnetic characteristics in Table 6. As can be observed, the

magnetic saturation (M_s), of the powders does not change with the mechanical milling meanwhile the coercivity (H_c), and the remnant magnetization (M_r), change with the particle size. The H_c is an important identification factor of the soft magnetic behavior of the material and in our case the maximum value is 58 Oe, indicating that all the powders have a soft magnetic behavior (see Fig. 10).

On the other hand, Table 7 shows an increase of the M_r , as the metallic reinforcement content and size increase over the studied composites.

Results of micromechanical behavior of composite materials before and after being subjected to a magnetic field of 1 T, elucidate, generally: 1) an increment of the plastic strain phenomena (pseudo-creep), as seen in Fig. 10 and 11 and Table 8 when composite materials are magnetized, being directly proportional to the remnant magnetization values, and 2) the micro-hardness and stiffness of the reinforced materials increase. Nevertheless, a diminution of the mechanical properties was

showed in composite materials with high remnant magnetization (63–66 G), where two different tendencies were observed: 1) samples reinforced with 70 wt% of Fe₈₁Ga₁₉ particles, showing a remnant magnetization of 63.4 ± 0.5 G, the stiffness diminishes with magnetization; and 2) samples reinforced with particles bigger than 250 μm , with a remnant magnetization of 65.6 ± 0.5 G, its micro-hardness decreased with magnetization.

4. Conclusions

The micro-mechanical behavior and magnetization of Fe₈₁Ga₁₉/silicone composite materials reinforced with different filler contents and size distributions were analyzed. It was corroborated that the micro-hardness, stiffness and elastic recovery of the studied composite materials increased with the filler content up to a weight fraction of 60 wt%. When 70 wt% of Fe₈₁Ga₁₉ was incorporated, the elastic modulus stabilizes as a higher stiffness was not achieved but an increase in micro-hardness was observed. It was also observed that an increase in particles size distribution caused a detriment in micromechanical properties, i.e. micro-hardness, stiffness and elastic recovery due to a lower specific surface area which makes the load transfer less efficient, being more significant for particles sizes > 250 μm . Pseudo-creep behavior was also dependent on Fe₈₁Ga₁₉ content and size distribution. A reduction in the filler content as well as an augment of the particles size distribution induced a diminution in pseudo-creep of composite materials. Additionally, a higher filler content and particle size distribution caused the lowering of the relaxation time and higher relaxation in composite materials.

In terms of magnetic behavior, the addition of higher Fe₈₁Ga₁₉ content and size distribution provokes an increase in the remnant magnetization. As a consequence of the remnant magnetization in composite materials, micro-mechanical properties changes, experiencing an increase in all cases but when a size distribution > 250 μm was used.

As a final conclusion, the composite materials that showed the best behavior related to both micro-mechanical and magnetic properties were the ones with a 60 wt% and a size distribution of 150–180 μm and 70 wt% with a particle size < 50 μm .

Acknowledgements

This work was funded by the Principality of Asturias Government under grant GRUPIN 14–037. The authors are grateful to the technicians Dr. D. Martínez of the Scientific Services of the University of Oviedo and J. Pinto of Materials laboratory of the University of Seville for the assistance in mechanical characterization. Finally, also to Professor Victorino Franco for his collaboration in magnetic measurements.

References

- [1] P.H.C. Camargo, K.G. Satyanarayana, F. Wypych, Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities, *Mat. Res.* 12 (2009) 1–39 <https://doi.org/10.1590/S1516-14392009000100002>.
- [2] D. Neupane, M. Ghimire, H. Adhikari, A. Lisfi, S.R. Mishra, Synthesis and magnetic study of magnetically hard-soft SiFe_{12-y}Al_yO_{19-x} wt%Ni_{0.5}Zr_{0.5}Fe₂O₄ nanocomposites, *AIP Adv.* 7 (2017) 055602 <https://doi.org/10.1063/1.4978398>.
- [3] E. Dragasius, Z. Korobko, Z. Novikava, E. Semyazhko, Magnetosensitive polymer composites and effect of magnetic field directivity on their properties, *Solid State Phenom.* 251 (2016) 3–7 <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.251.3>.
- [4] M. Kukla, J. Górecki, I. Malyda, K. Taláska, P. Tarkowski, Determination of mechanical properties of magnetorheological elastomers (MRES), *Procedia Eng.* 177 (2017) 324–330 <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.02.233>.
- [5] P. Song, T.-J. Peng, Y.-L. Yue, H. Zhang, Z. Zhang, Y.-C. Fan, Mechanical properties of silicone composites reinforced with micron- and nano-sized magnetic particles, *Express Polym. Lett.* 7 (2013) 546–553 <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2013.51>.
- [6] P.H.C. Camargo, K.G. Satyanarayana, F. Wypych, Magnetosensitive polymer composite and effect of magnetic field directivity on their properties, *Mat. Res.* 12 (2009) 1–39 <https://doi.org/10.1590/S1516-14392009000100002>.

- [7] R. Elhajjar, C.T. Law, A. Pegoretti, Magnetostrictive polymer composites: recent advances in materials, structures and properties, *Prog. Mater. Sci.* 97 (2018) 204–229 <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.02.005>.
- [8] L.K. Lagorce, M.G. Allen, Magnetic and mechanical properties of micromachined strontium ferrite/polyimide composites, *J. Microelectromech. S.* 6 (1997) 307–312 <https://doi.org/10.1109/84.650127>.
- [9] G. Andrei, D. Dinia, I. Andrei, J. Optoelectron, Lightweight magnetic composites for aircraft application, *Adv. M.* 8 (2006) 726–730.
- [10] M.L. Tupper, P.E. Fabian, F.L. Beavers, Reducing the risk of insulating magnets, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 10 (2000) 1350–1353 <https://doi.org/10.1109/77.828487>.
- [11] G. Riesgo, J. Carrizo, L. Elbaile, R.D. Crespo, R. Sepúlveda, J.A. García, Magnetostrictive properties of FeAl/polyester and FeAl/silicone composites, *Mater. Sci. Eng. B* 215 (2017) 56–63 <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.11.004>.
- [12] G.Y. Thou, Z.Y. Jiang, Deformation in magnetorheological elastomer and elastomer-ferromagnet composite driven by a magnetic field, *Smart Mater. Struct.* 13 (2004) 309–316 <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0964-1726/13/2/009>.
- [13] I. Borcea, O. Bruno, On the magneto-elastic properties of elastomer-ferromagnet composites, *J. Mech. Phys. Solids* 49 (2001) 2877–2919 [https://doi.org/10.1016/S0022-5096\(01\)00108-9](https://doi.org/10.1016/S0022-5096(01)00108-9).
- [14] G.V. Stepanov, S.S. Abramchuck, D.A. Grishin, L.V. Nikitin, E. Yu Kramarenko, A.R. Khokhlov, Effect of a homogeneous magnetic field on the viscoelastic behavior of magnetic elastomers, *Polymer* 48 (2007) 488–495 <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.11.044>.
- [15] M. Lokander, B. Stenberg, Improving the magnetorheological effect in isotropic magnetorheological rubber materials, *Polym. Test.* 22 (2003) 677–680 [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(02\)00175-7](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(02)00175-7).
- [16] G.V. Stepanov, A.V. Chertonich, E. Yu Kramarenko, Magnetorheological and deformation properties of magnetically controlled elastomers with hard magnetic filler, *J. Magn. Magn. Mater.* 324 (2012) 3448–3451 <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.02.062>.
- [17] J. Hoi Koo, A. Dawson, H. Jo Jung, Characterization of actuation properties of magnetorheological elastomers with embedded hard magnetic particles, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 23 (2012) 1049–1054 <https://doi.org/10.1177/1045389X12439635>.
- [18] E. Yu Kramarenko, A.V. Chertovich, G.V. Stepanov, A.S. Semisalova, L.A. Makarova, N.S. Peov, A.R. Khokhlov, Magnetic and viscoelastic response of elastomers with hard magnetic filler, *Smart Mater. Struct.* 24 (2015) 035002 <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0964-1726/24/3/035002>.
- [19] L.A. Makarova, Y.A. Alekhina, N.S. Perov, Peculiarities of magnetic properties of magnetoactive elastomers with hard magnetic filler in crossed magnetic fields, *J. Magn. Magn. Mater.* 440 (2017) 30–32 <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.12.095>.
- [20] W.C. Oliver, G.M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 3–20 <https://doi.org/10.1557/jmr.2004.19.1.3>.
- [21] D.S. Harding, W.C. Oliver, G.M. Pharr, S.P. Baker, P. Borgesen, P.H. Townsend, C.A. Ross, C.A. Volkert, Thin films: stresses and mechanical properties, *V. MRS Sympos. Proc.* 356 (1995), <https://doi.org/10.1533/9780857096296.2.353>.
- [22] I.N. Sneddon, The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile, *Int. J. Eng. Sci.* 3 (1965) 47–57 [https://doi.org/10.1016/0020-7225\(65\)90019-4](https://doi.org/10.1016/0020-7225(65)90019-4).
- [23] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564–1583 <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>.
- [24] R.F. Gibson, A review of recent research on nanoindentation of polymer composites and their constituents, *Compos. Sci. Technol.* 105 (2014) 51–65 <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.09.016>.
- [25] J.R. Potts, D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, Graphene-based polymer nanocomposites, *Polymer* 52 (2011) 5–25 <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.11.042>.
- [26] B.H. Rutz, J.C. Berg, A review of the feasibility of lightning structural polymeric composites with voids without compromising mechanical properties, *Adv. Colloid. Interfac.* 160 (2010) 56–75 <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.07.005>.
- [27] A.A. Ashor, M.M. Vuksanović, N.Z. Tomić, A. Marinković, R.J. Heinemann, The influence of alumina particle modification on the adhesion of the polyacrylate matrix composite films and the metal substrate, *Compos. Interfac.* 26 (2019) 417–430 <https://doi.org/10.1080/09276440.2018.1506240>.
- [28] S. Chouhan, A.K. Bajpai, R. Bhatt, Analysis of topographical parameters and interfacial interaction of zinc oxide reinforced poly (vinyl alcohol-g-acrylonitrile) nanocomposite film surfaces using atomic force microscopy, *Nano-struct. Nano-Objects* 18 (2019) 100308 <https://doi.org/10.1016/j.nano.2019.100308>.
- [29] J. Choi, H. Shina, S. Yang, M. Cho, The influence of nanoparticle size on the mechanical properties of polymer nanocomposites and the associated interphase region: a multiscale approach, *Compos. Struct.* 119 (2015) 365–376 <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2014.09.014>.
- [30] Su Yu, S. Yang, M. Cho, Multi-scale modeling of cross-linked epoxy nanocomposites, *Polymer* 50 (2009) 945–952 <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.11.054>.
- [31] A. Flores, F. Ania, F.J. Baltá-Calleja, From the glassy state to ordered polymer structures: a microhardness study, *Polymer* 50 (2009) 729–746 <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.11.037>.
- [32] S. Botsi, C. Tsamis, M. Chatzichristidi, G. Papageorgiou, E. Makarona, Facile and cost-efficient development of PMMA-based nanocomposites with custom-made hydrothermally-synthesized ZnO nanofillers, *Nano-struct. Nano-Objects* 17 (2019) 7–20 <https://doi.org/10.1016/j.nano.2018.10.003>.
- [33] P. Katti, K.V. Kundan, S. Kumar, S. Bose, Improved mechanical properties through

- engineering the interface by poly (ether ether ketone) grafted graphene oxide in epoxy based nanocomposites, *Polymer* 122 (2017) 184–193 <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.06.059>.
- [34] S. Thomas, K. Joseph, S. K. Malhotra, K. Goda, M. S. Sreekala, *Polymer Composites, Nanocomposites first ed.*, Wiley-VCH.
- [35] A.M. Díez-Pascual, M.A. Gómez-Fatou, F. Ania, A. Flores, Nanoindentation in polymer nanocomposites, *Prog. Mater. Sci.* 67 (2015) 1–94 <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.06.002>.
- [36] H. Takagi, M. Fujiwara, Set of conversion coefficients for extracting uniaxial creep data from pseudo-steady indentation creep test results, *Mater. Sci. Eng. A* 602 (2014) 98–104 <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.02.060>.
- [37] J. Liu, P. Lin, X. Li, S.Q. Wang, Nonlinear stress relaxation behavior of ductile polymer glasses from large extension and compression, *Polymer* 81 (2015) 129–139 <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.11.015>.
- [38] N. Obaid, M.T. Kortschot, M. Sain, *Compos. Predicting the stress relaxation behavior of glass-fiber reinforced polypropylene composites*, *Sci. Technol.* 161 (2018) 85–91 <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.04.004>.

