

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO \prec_{\prec}

VNIVERADAD NACIONAL AVFNOMA DE MEXICO

TEMA GENERAL : METALURGIA FISICA TEMA ESPECIFICO; ALEACIONES CON A MEMORIA DE FORMA

"ESTUDIO DE PROPIEDADES MECANICAS DE ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA: CU-ZN-AL Y CU-AL-NI"

T E S I S QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN FISICA DE MATERIALES P R E S E N T A HORACIO FLORES ZU^NIGA



NO ADEUDA LIBROS EN BIBLICTECA CENTRAL

México, D.F.



Abril 1989

0036P



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

-INTRODUCCION.

CAPITULO 1. LA TRANSFORMACION MARTENSITICA.

1.1.- Introducción. a da ser a construir e de la construir de la co Presenta de la construir de la c 1.2. - Caracteristicas generales de la transformación. 4 1.2.1. - Teorias fenomenológicas. 1.3. - Definición. 9 1.4.- Termodinámica 1.5.2. - Transformaciones Martensiticas No-Termoelasticas. 12 1.5.3. - Transformaciones Martensiticas Isotérmicas. 1.8. - Pseudoelasticidad...... <u>. 18</u> 1.9. - Capacidad de Amortiguamiento 18 19 1.11. - Doble Efecto Memoria de Forma. 20

2.1.2 Tipos de Martensita en Aleaciones basadas en	
LU, Ag y AU	• • 20
2.2 La Aleacion Cu-Zn-Al	27
2.2.1 Introducción	: 27
2.2.2 Fases de Baja Temperatura	28
2.2.3 Estabilización de la Martensita de Cu-Zn-Al.	28
2.3 La Aleación Cu-Al-Ni	30
2.3.1 Introducción	30
2.3.2 Metalurgia de la aleación Cu-Al-Ni	30
2.3.3 Superelasticidad en Cu-Al-Ni	31
2.3.4 Estabilidad de la aleación Cu-Al-Ni	33
2.3.5 Problemas de las Aleaciones Cu-Al-Ni	33

CAPITULO 3.	METODO EXPER	IMENTAL.				·····
and the second second				승규는 것이 같아.		영양 사람은 영양 관계에서 있다.
in the second second	Bronsverien	do les el				
5.1	Freparación (ue tas ai	e de l'Alles	きゅう しゅうしき きんしゅう このかまたり ジェン・シング		· 특별한
	and the second second second	요즘 가슴 이 가 운영할			MAN GARANTER STAT	والمراجع
3.1.1.	Aleación C	u-Al-Ni	a an	Grand Brief and State and	jados (Jenus) istratis i Viena da anti-	22322323232323333333333333333333333333

4.2. - Laminación. .

.45

8 J. 9

 \mathbf{z}_{i} , where \mathbf{z}_{i} , \mathbf{z}_{i}

REFERENCIAS.

FIGURAS. . .

INTRODUCCION

Los dos objetivos principales de este estudio son: la obtención de aleaciones Cu-Zn-Al y Cu-Al-Ni, con memoria de forma y la posterior caracterización de algunas de sus propiedades mecanicas. En particular, se intentó determinar las condiciones que permiten el conformado mecánico de aleaciones, tratando de generar geometrías útiles para su uso en aplicaciones basadas en ellas.

Uno de los problemas principales en estas aleaciones 05 su fragilidad, debida tanto al tipo de estructura cristalina de las fases involucradas (cúbica centrada en el interior C.I. y ortorrómbica compleja), como al tamaño de grano que resulta en las aleaciones obtenidas por fundición. Para disminuir la fragilidad, las muestras fueron laminadas a alta temperatura 🕮 lo cual reduce el tamaño de grano. En este trabajo se presenta, entre otras cosas, un estudio de las condiciones mas favorables para obtener mejor ductilidad de las muestras.

El efecto memoria de forma, así como otros efectos interesantes dø estas aleaciones, tienen sus origen sen una transformación de fase de tipo martensitica. Resulta por lo tanto indispensable el estudio de las mismas para entender su papel en el efecto memoria. Por esta razón, en el capitulo I se presenta una revision bibliográfica general sobre el tema, y en el capitulo 11 se particulariza el problema a 1 caso de las aleaciones Cu-Zn-Al y Cu-Al-Ni.

En el capitulo III, se describen los diferentes métodos experimentales empleados en este estudio, y en el capitulo IV se presentan los resultados del mismo. Finalmente se hacen las conclusiones del trabajo en el capitulo V.

CAPITULO 1 LA TRANSFORMACION MARTENSITICA

1.1.- INTRODUCCION.

A finales del siglo XIX, el metalurgista alemán Martens identifico una nueva fase del acero, relacionada con un endurecimiento de este material. En 1895, esta fase fué llamada Martensita en honor a su investigación⁴¹.

El nombre de martensita fue dado, en un principio, al producto obtenido por el temple de la fase ; de los aceros. Esta ultima fase, llamada austenita, es estable a alta temperatura y tiene una estructura C.C.C.; la nueva fase tiene una estructura cristalina C.1., o T.C.I.Ctetragonal centrada en el interior).

Actualmente, el término martensita ha sido generalizado a todas las fases obtenidas por mecanismos similares, en metales puros, compuestos o aleaciones, aun cuando las fases obtenidas son muy variadas. La transformación martensitica se ha observado en materiales tan diversos como⁽²⁾: aceros inoxidábles, metales alcalinos (Alexopolus en 1961 y Barrett en 1956), gases solidificados (Meyer en 1969 y Barrett en 1969), polimeros (Young en 1974), superconductores (Duwez en 1953) y aleaciones do metales nobles. Entre estos últimos se encuentran las aleaciones Cu-Zn-Al y Cu-Al-Ni, que son el objeto de estudio de esta tesis.

La transformación martensitica es entonces la transición de fase, en estado sólido, entre la fase madre Glamada por extensión

austenítica) y la nueva fase (martensitica).

El temple o enfriamiento rápido de la fase austenitica. desde las altas temperaturas a las cuales esta fase es estable. tiene por objeto "congelar" la fase austenitica a temperaturas menores a las de su intervalo de estabilidad termodinámica. Así, la formación de las fases termodinámicamente estables es inhibida v la transformación a la fase martensitica tiene lugar. La martensita es entonçes una fase metaestable, cuyo "tiempo de vida" depende de la temperatura a la que se mantenga el material. En condiciones normales (i.e. temperatura amblente por ejemplo), 1.8 mayoria de las aleaciones metálicas tienen tiempos de vida muy largos (del orden de cientos de años), por lo que esta fase puede considerarse estable para todos los fines prácticos.

1.2.-CARACTERISTICAS GENERALES DE LA TRANSFORMACION.

De manera general, veremos algunas de las características termodinámicas y cristalográficas de esta transformación.

La transformación martensitica es una transformación sin difusión, ya que ocurre a una velocidad muy alta Calgunas veces alcanza la velocidad del sonido en el material): ocurre además a temperaturas muy bajas (comparadas con la temperatura de fusión del material) como para que se lleve a cabo por difusión. Se ha observado que se produce por un movimiento coordinado de átomos, a distancias que son una fracción del espaciamiento atómico (< 10%). Este movimiento coordinado de muchos átomos produce una deformación homogénea en el material, con un componente de corte importante. En una superficie originalmente plana, es fácilmente observable el relieve producido por la transformación con técnicas microscópicas convencionales.

La transformación martensítica es una transformación de primer orden. De acuerdo a la clasificación de Ehrenfest, una transición es de primer orden cuando aparecen discontinuidades en las primeras derivadas de los potenciales termodinámicos en el momento de la transición. Entonces, variables como el volumen: , la presión: $P=(\partial U/\partial V)_{s,c}$ V=(dG/dP) . etc. serán discontinuas en el momento de la transición. Las transiciones de segundo orden presentarán así, una discontinuídad en las segundas derivadas de los potenciales termodinámicos, i.e. los calores específicos Cp. y Cv, el coeficiente de dilatación térmica, etc. Las transiciones de primer orden presentan un calor latente = T'AS (T' es La temperatura de transición), ambas fases coexisten y existe una interfase bien definida entre ellas. Por otro lado, las transiciones de segundo orden no presentan calor latente y el cambio es continuo de una fase a la otra.

De acuerdo a Buerger⁽³⁾, en estado solido existen dos tipos de transiciones, las "reconstructivas" y las "desplazantes". Las primeras se llevan a cabo por difusión, y comunmente con un cambio en la composición. Las desplazantes ocurren por desplazamientos atómicos que son pequeños respecto al parámetro de red α_0 , no hay difusion y la composición no cambia. Así, dentro de esta clasificación, la transformación martensitica es una transición desplazante.

Es una transformación atérmica y generalmente reversible, porque se efectua durante un enfriamiento rápido de la fase mádre, y no necesita de energía térmica para ser activada; a cada temperatura corresponde un valor dado de la fracción de volumen transformada y cuando la temperatura se incrementa nuevamente , la transformación inversa aparece con una cierta histéresis en la temperatura, como se muestra en la Figura 1.1⁽⁴⁾.

Durante el enfriamiento, la temperatura a la que la transformación se presenta es llamada Ms ("martensite start") y

aquella en la que todo el material es martensítico se llama MF ("martensite finish"). Cuando calentamos, se produce el efecto inverso, la temperatura a la cual aparece la austenita es ۸s ("austenite start") Y aquella en la ane el material es completamente austenitico es llamada AF ("austenite finish"), como puede verse en la Figura 1.1.

características la transformation, Otras de pueden deducirse del caracter no difusivo de la transición: la composición química y la vecindad para cada átomo de la red no? cambian. Sin embargo, debido a que hay un cambio en eletipo de malla, existe un cambio de volumen y de forma de la region transformada.

La fase martensitica se presenta comunmente en forma de plaquetas dentro de la fase madre. Esta morfologia se debe a la diferencia existente entre las energias de superficie y de deformación elástica asociadas a la transformación de fase. Siendo el valor de la primera menor que el de la segunda.

En la Figura 1.2⁽⁵⁾ se muestra de manera esquemática el cambio de forma, producido durante la transformación martensitica. La figura EFGH es una superficie, originalmente plana, de un cristal de austenita. ABCDOLMN es una plaqueta de martensita rodeada por la fase madre, en las interfases ABLM y CDNO. Debido al cambio de forma, la superficie se distorsiona y se inclina en AB y CD al formarse la plaqueta.

La transición de fase martensitica puede representarse por una deformación de la red original para producir la martensita. Así en el caso de la transformación martensitica la deformación es homogènea (se dice que una transformación es homogènea si las componentes de los desplazamientos de cada punto del sólido deformado son una función lineal de las coordenadas de ese punto). Una deformación homogènea transforma lineas rectas en lineas

rectas y planos en planos⁽¹⁾, como puede verse en la Figura 1.2.

En la **Figura 1.3⁽⁴⁾se** muestran tres tipos de deformación homogénea, en a) red original, en b) una dilatación uniaxial, en c)un cizallamiento o corte simple, y en d) la combinación de b) y c).

Bain en 1924 propuso un mecanismo simple, mediante el cual se transforma una red C.C.C. a una C.I., como se muestra en la Figura $1.4^{(1)}$. Esto es, una compresión a lo largo de un eje y expansión a lo largo de los otros dos. Jaswon y Wheeler (1948) mostraron que la correspondencia de Bain entre las dos redes involucra los menores desplazamientos posibles⁽¹⁾.

Ahora, ya que existen relaciones geometricas bien definidas entre las fases madre y martensita, existe una relación de orientación entre ellas. La interfase plana que separa las fases es llamada, convencionalmente, el plano de habito (que corresponde a los planos ABML y CDON de la Figura 1.2), y es generalmente de un tipo único para una transformación estructural dada. Se dice además que éste plano es invariante, lo cual implica que no sufre deformación ni rotación durante la transformación.

1.2.1- Teorias Fenomenológicas.

Las teorias de Wechsler, Leiberman, y Read (1953); Bowler y Mackenzie (1954) y Bollough y Bilby (1956), predicen los aspectos cristalográficos de las transformaciones martensiticas, partiendo dei conocimiento de los parámetros dø red y estructuras cristalinas de ambas fases (Martensita y austenita). Wechsler et (1953) consideraron la martensita al. que es maclada (internamente) y desilzada simultáneamente en un plano (112)⁽⁵⁾.

En la Figura 1.5⁽¹⁾ se muestra como se forman las plaquetas de martensita partiendo de la red original, en a) un cristal sin transformarse; en b) se muestra el mismo cristal después de sufrir una deformación homogénea de red; en c) el efecto adicional de un deslizamiento; y finalmente en d) se muestra el cristal teniendo regiones macladas alternadas en las que la deformación de red en cada región es distinta.

El cambio de forma macroscópico total P1. esta compuesto de tres componentes:

- 1.- Una rotación de cuerpo rigido R.-
- 2.- Una deformación homogénea pura B (por Bain).
- 3.- Red invariante o Cizallamiento homogéneo (deformación cortante) P2.

La deformación total (matriz P1) puede ser representada por el producto de las matrices de todos los componentes, como:

$P_1 = RBP_2$

donde a mínima energía de deformación, Pi es una deformación de piano invariante y el plano invariante es el plano de hábito.⁽²⁾

Una vez establecida la correspondencia entre redes, y después de conocer los parámetros cristalinos. La especificación del plano y de la dirección de cizaliamiento permite la determinación de la matriz P_i , y el plano de hábito puede ser predicho. Por otro lado, conociendo P_i podemos determinar las relaciones de orientación⁽⁴⁾.

1.3.-DEFINICION.

Después de haber visto las características mas sobresalientes de la transformación martensítica podemos visualizar una definición.

De manera simple podemos resumir que la transformación martensitica aquella transformación de primer ės orden. desplazante (sin difusión) que produce una deformación homogénea de la 🕹 red (constituida principalmente por un corte o cisallamiento).

1.4.-TERMODINAMICA.

Considerando que en la transformación martensítica no hay cambio de composición, ésta puede ser analizada termodinamicamente como una transición de fase de un sistema de un solo componente: además, ya que cada átomo mantiene el mismo ambiente químico, el cambio de entropia configuracional es igual a cero. Consideremos ahora el diagrama de energía libre contra temperatura de la. Figura 1.6⁽⁴⁾, donde GA es la energía libre de la fase austenita. Gм es la energía libre de la martensita, GE es la energía libre de la fase estable a baja temperatura, ΔGм-4 es la diferencia en las libres las fases austenita v martensita a La enercias de temperatura de transformación Ms y To es la temperatura a la cual Gм es irual а GA. St enfriamos lentamente 3 la aleación obtendremos una transformación por difusion, y se formará la fase equilibrio (trayectoria 1 + 3) a partir TE. Cuando la de de enfriada rápidamente, la fase austenita aleación es será "congelada" aún por debajo de To (trayectoria i) y la martensita 🔅 aparecerá a Ms. La fuerza motríz para la transformación es AGM-A = (GM - GA), que es negativa a T \leq To.

La necesidad de un sobre-enfriamiento de la fase austenita para obtener la transformación puede ser entendida si se considera un balance energético de la transformación misma. En efecto, la formación de las placas de martensita genera una deformación elástica sustancial, a causa del cambio de forma, en la matriz que las rodea. Este campo de deformación tiene asociada una energía de deformación, la cual, junto con la energía asociada a la formación de una superficie entre las dos fases, debe ser compensada por la diferencia de energias libres de ambas fases. Esto requiere un enfriamiento adicional, hasta la temperatura Mis. que genere suficiente "fuerza motriz" para iniciar la transformación.

En la transformación inversa martensita -> austenita, la. temperatura de inicio de la transformación sera As, que siempre es To. Generalmente la transformación martensitica \mathbf{a} 99 mayor reversible. obteniendose martensita al enfriar v austenita al Sin embargo, cuando la histèresis es muy grande calentar. (Ms <<Te <<As), caso de algunas aleaciones, la transformación no 85 reversible; lo cual implica que al calentar puede comenzar el crecimiento de la fase estable (E) a partir de TE, y al volver a enfriar ya no se forma la martensita.

Los principales parámetros críticos que determinan la temperatura Ms para un material dado son: la composición de los aleantes, el grado de orden químico, el estado de esfuerzos del material y el tamaño de grano (generalmente el refinamiento de grano provoca una pequeña disminución de Ms).

: **10**

1.5.-CINETICA.

Las transformaciones martensiticas, pueden clasificarse en tres grupos: Las termoelásticas, las no-termoelásticas (cinética de tipo explosivo, "burst"), y las isotérmicas.

1.5.1.-Transformaciones Martensíticas Termoelásticas.

transformaciones En el caso de las martensiticas termoelásticas la fuerza motriz ΔG_{M-A} es muy pequeña y por lo tanto (To - Ms) es pequeña; lo que corresponde a una histerésis de transformación reducida. La formación de las plaquetas puede ser muy lenta, ya que existe un equilibrio entre energía térmica y elastica. La rapidez de reacción es dependiente de la rapidez de enfriamiento⁽⁹⁾. Un ejemplo de esto son los sistemas: Au-Cd y Cu-Zn, pero también una de las aleaciones que ocupan este trabajo i.e. Cu-Zn-Al.

Christian⁽²⁾ propuso las siguientes propiedades para caracterizar una transformación martensitica termoelástica:

i)-Fuerza motriz química AG pequeña.
ii)-Componente de corte pequeño.
iii)-Cambio de volumen pequeño.
iv)-Matriz con elevado límite elástico.

Una condicion necesaria para la obtención de la martensita termoelastica es el grado de orden Ctodas las martensitas ordenadas). termoelasticas son SL consideramos una solución cristalina AB diremos que esta solución está desordenada si los átomos A y B están distribuidos al azar en las posiciones de la red. En caso contrario diremos que está ordenada.

Desde el punto de vista cristalografico, el número máximo

de orientaciones diferentes de plaquetas de martensita, que pueden aparecer dentro de un solo grano monocristalino de austenita, es de 24. Sin embargo, generalmente el número de orientaciones cristalográficas diferentes de plaquetas observadas en un monocristal es de solo la mitad o menos.

Un fenómeno importante que ocurre en esta transformación es la autoacomodación, que se manifiesta como un agrupamiento de cuatro plaquetas de martensita de orientaciones cristalográficas diferentes con geometrías bien definidas, tal agrupamiento permite un acomodamiento recíproco de la deformación asociada a los cambios de forma de cada plaqueta. Asi la deformación total. debida a los cambios de forma de las cuatro plaquetas, es minimizada⁽⁴⁾.

La Figura 1.7⁽²⁾ en la qué se grafica el porcentaje de transformación martensitica contra la temperatura, muestra los tres tipos de cinética de transformación.

1.5.2.-Transformaciones Martensíticas No-Termoelásticas.

Las martensitas no-termoelásticas tienen una fuerza motriz ∆Gm-A(Ms) muy elevada y por ende, una histéresis muy amplia. Cuando se desarrolla la transformación, la fuerza motriz puede ser tan grande que puede producir, en la vecindad de las plaquetas de martensita, esfuerzos que pueden rebasar el límite elástico de la fase austenítica, creando asi deformaciones plásticas en La 1.8(4) muestra el contraste matriz. La Figura entre la transformación martensítica no-termoelástica (Fe+30at% Ni) y la termoelástica (Au-47.5% atCd),

El caso limite de las transformaciones no-termoelásticas es el de tipo "discontinuo" (burst type) donde la plaqueta crece muy

rápido y por saltos para alcanzar su tamaño final, el cual esta determinado por la cantidad y tamaño de los obstáculos con los que se encuentra al crecer. De tal forma que las curvas de porcentaje de transformación contra temperartura presentan saltos violentos durante la transformación (ver Figura 1.7-b). Además, el campo de esfuerzos producido alrededor de una plaqueta puede llegar a ser tan alto que induce a su alrededor la formación de otras plaquetas, desarrollandose cierto tipo de avalancha. Normalmente existe un sonido característico, un "click" audible, relacionado a la transformación. Un ejemplo de transformación tipo burst son los aceros al carbón.

Una diferencia importante entre los tipos de transformación termoelástica y no-termoelástica, es la velocidad global de transformación, que depende en cada caso de distintos parámetros; asi en la transformación termoelástica la velocidad global de transformación es muy dependiente de la rapidez de enfriamiento Cvgr. la aleación Au-Cd; donde As - Ms es de \approx 16 °C), y para la no-termoelástica depende, principalmente, del número de núcleos y del tamaño de las plaquetas. En estas últimas la velocidad de crecimiento de las plaquetas puede alcanzar valores cercanos a la velocidad del sonido en el material.

1.5.3.-Transformaciones Martensíticas Isotérmicas.

Por último. las transformaciones en martensiticas isotérmicas la transformación se desarrolla a temperatura constante, y la cinètica de nucleación es la de un proceso activado térmicamente⁽⁴⁾. La cantidad de transformación depende de la rapidez de enfriamiento; menores rapideces de enfriamiento producen mayor cantidad de martensita isotérmica, En la Figura 1.7-c se muestra este comportamiento, para diversas velocidades de enfriamiento.

1.6.-NUCLEACION.

Los núcleos de martensita se forman dentro de la fase austenítica, en posiciones discretas, y crecen rápidamente hasta llegar a la morfologia y tamaño de equilibrio. Los sitios donde se forman los núcleos no son aleatorios; según cálculos de equilibrio la nucleación homogènea requiere de energías considerablemente altas. de forma tal que no puden ser proporcionadas por fluctuaciones térmicas⁽²⁾. Por lo tanto, la nucleación debe ser heterogénea; formandose los núcleos, en principio, en los campos de deformación relacionados a los defectos de la red, incluyendo superficies libres⁽²⁾.

Olson y Cohen propusieron un modelo clásico de núcleos en fallas de apilamiento en aleaciones ferrosas⁽²⁾. Venables propuso nucleación las fallas de apliamiento, o como sitios de 1a presencia de una pequeña cantidad de estructura H.C. dentro de una red C.C.C.⁽²⁾. En 1981 Olson y Cohen ampliaron su sugerencia respecto a la nucleación heterogénea, y propusieron que La. ocurre via la disociación nucleación de la martensita dø interfaciales⁽²⁾. dislocaciones Suzuki y Ledbetter calcularon para el sodio la energia requerida, o barrera de energia, de una travectoria de reacción una deformación homogènea con particular⁽²⁾.

Kajiwara demostró (en aleaciones: Fe-Ni, Fe-Ni-C y Fe-Cr-C) que la acomodación plástica de la deformación asociada al cambio de forma en la austenita, es un paso primordial en la nucleación de la transformación martensitica. Y concluye que, contrariamente a lo que se creía, las dislocaciones por si mismas no actuan como existencia sitios de nucleación faborable, Y qué la de dislocaciones ayuda a la nucleación sólo en e1 sentido de que puede servir en el acomodo plástico de la deformación de forma de la martensita⁽⁶⁾.

En el caso de aleaciones con transformación martensitica termoelástica, Guénin y Gobin⁽⁷⁾ demostraron a partir de datos experimentales obtenidos en la aleación Cu-Zn-Al (transformación: del tipo 9R) C.I. ortorrómbica que **S0** presentan zonas. mecánicamente inestables. alrededor de defectos Como dislocaciones) donde la constante C' (C'= 1/2(C11-C12)) se ablanda constante C'esta dramáticamente. La relacionada con ات del tipo **{011}<011>**, el cizallamiento cual corresponde precisamente a la deformación macroscópica homogénea de la red. involucrada en la transformación C.I.→9R. Los núcleos pueden por tanto, producirse en tales zonas sin generar valores elevados de energia de deformación.

En la Figura 1.9⁽⁷⁾ se muestran dos dislocaciones de tornillo con vectores de Burgers paralelos a 10111 y 11011. Cada dislocación va acompañada de zonas de ablandamiento elástico (su forma es debida a las curvas formadas por valores constantes de deformación). La influencia de una sobre la otra genera zonas mecanicamente inestables (volumen sombreado).

En la Figura 1.10⁽⁷⁾ se muestra el proceso de nucleación. En a) el modelo clásico donde la deformación de la martensita se extiende en las direcciones r (radial) y e (espesor). En b) se muestra el modelo propuesto; la deformación de la red se produce en un volumen considerablemente mayor (región blanda), extensión correspondiente a una vibración de red, de longitud de onda larga (medio periodo de vibración). La interfase aparece por lo tanto. en la frontera de la región suave.

Su modelo de nucleación se puede resumir en los siguientes puntos:

1.- En la fase β (C.I.), las zonas de inestabilidad mecánica estan presentes alrededor de dislocaciones u otros

defectos de deformación cortante (110)[110], donde la constante elástica C' es muy pequeña (Figura 1.9).

2.- En tales zonas, un núcleo puede desarrollarse con una energía de deformación muy pequeña. El término resistivo remanente, correspondiente a la energía superficial de los núcleos, conduce a un tamaño crítico reducido. Este tamaño crítico decrece conforme lo hace la temperatura, debido al incremento de la fuerza motriz.

3.-El primer evento de nucleación surge cuando el tamaño critico reducido es igual al tamaño de la zona de inestabilidad. Las generadoras del proceso de nuceación son las vibraciones de la red (fonones) de longitud de onda larga, presentes en las zonas de inestabilidad. En la **Figura 1.10** se comparan los modelos de nucleación clásico de Olson y Cohen, y el modelo dinámico de Guénin y Gobin⁽⁷⁾.

1.7.-DEPENDENCIA CON EL ESFUERZO.

Cualquier transformación de fase se realiza en virtud de que existe una fuerza motriz, que termodinámicamente es representada por una diferencia en la energía libre.

Un esfuerzo mecanico puede ser considerado como generador de esta fuerza motriz en la transformación martensitica debido a que, conforme la transformación avanza, el cambio de forma martensitico produce un incremento direccional en la deformación, que permite relajar el campo de esfuerzos aplicado. Las revisiones hechas por Warlimont y Delaey (1974)⁽²⁾, y Delaey, Krishnan, Tas, y Warlimont⁽²⁾, así como Otsuka , Wayman, Nakai, Sakamoto y Shimizu (1976) contienen descripciones excelentes del efecto de los esfuerzos en transformaciones de aleaciones no-ferrosas⁽⁶⁾.

Existen dos tipos de transformación martensitica producidas por un esfuerzo aplicado (como puede verse en la Figura 1.11⁽⁴⁾):

Por un lado están las transformaciones provocadas por esfuerzo ("Stress Assisted Martensite"-SAMD o inducidas por esfuerzo. Este tipo de transformación se da cuando aplicamos un esfuerzo a una muestra a una temperatura comprendida entre Ms y una temperatura M_{2}^{o} (definida por Bolling y Richmond⁽⁴⁾) debajo de la cual ei limite elástico "normal" de la austenita no 0Ş alcanzado por el esfuerzo. La fase así obtenida es idéntica a la obtenida por simple enfriamiento, ya que la deformación producida por el esfuerzo aplicado, es recuperada al quitar el esfuerzo.

Por otro lado tenemos la transformación inducida por deformacion ("Strain Induced Martensite"- SIMD, Esta ocurre cuando aplicamos un esfuerzo que excede el esfuerzo de cedencia σ_{1} de la austenita a una temperatura mayor a M_{s}^{o} . En este caso obtendremos deformación plástica en la fase austenítica y esta deformación inducirá la formación la martensita, ya de que produce La deformación asociada a la transformación. La máxima temperatura a la cual podremos obtener las SIM es Mo, a partir de esta temperatura la fase austenítica se deforma plásticamente sin que se forme la martensita. Este tipo de martensita es distinta de la obtenida por simple enfriamiento ya que los cristales se forman a lo largo de planos de deslizamiento activos y en orientaciones preforenciales. En general este tipo de transformación genera una deformación remanente (por deformación plástica).

1.8.-PSEUDOELASTICIDAD.

las características mas sobresalientes Una de de las aleaciones termoelásticas es la pseudoelasticidad, que se presenta la transformación martensítica inducida durante DOL esfuerzo (SAM). Este efecto fué primeramente observado por Reynolds y Bever en 1952. El esfuerzo, como ya se vió, debe aplicarse cuando la aleacion este a una temperatura no mucho mayor a su Ms. La crece reversiblemente martensita con respecto al estuerzo aplicado. Aqui la deformación producida por la aplication del esfuerzo es absorbida por la transformación martensítica antes de que el esfuerzo pueda ser acomodado como deformación plástica por la fase austenítica; y la deformación asociada a la formación de la martensita desaparece cuando se retira la carga.

El efecto pseudoelástico se ilustra en la esquina inferior Figura 1.12⁽¹⁰⁾,donde la muestra izquierda de se una curva esfuerzo deformación y corresponde a la deformación de la aleación a temperatura mayor a AF, donde la aleación es completamente austenítica. Este tipo de propiedad, dada la elevada deformacion elastica reversible soportada por el material da lugar à aplicaciones propias de metales de alta tenacidad.

1.9.-CAPACIDAD DE AMORTIGUAMIENTO.

Estas aleaciones presentan la capacidad de amortiguar el sonido en un intervalo de frecuencias que comprende al espectro audible, a temperaturas T ≤ Mø. La propagación del sonido en un solido se lleva a cabo mediante vibraciones de los átomos. Ahora. vibraciones atómicas pueden ser consideradas estas como deformaciones de la estructura cristalina. Así, las deformaciones inducidas por la propagación del sonido son absorbidas por la transformación (inducida por esfuerzo) del metal o por el

movimiento de interfases martensita-matriz o martensitamartensita, resultando en una pérdida considerable de la intensidad del sonido⁽⁴⁾.

1.10.-EFECTO MEMORIA DE FORMA.

El efecto memoria de forma es la capacidad que presentan la aleaciones termoelásticas de recuperar una forma predeterminada en fase austenita cuando son deformadas por debajo de Ms y calentadas por encima de As. El nombre de "memoria de forma" significa que el materiai recuerda su forma en fase austenítica y regresa a ella con el calentamiento.

Una buena manera de analizar el efecto memoria de forma es examinar el comportamiento de la aleación Ni-Ti en la Figura 1.12. La curva superior derecha de la figura corresponde a la deformación a una temperatura menor a MF de la aleación, esto es, estado completamente martensitico. A valores de esfuerzo en relativamente bajos aparece una meseta, que corresponde al acomodo o almacenamiento de energía elástica a través de la deformación de la estructura martensitica, por crecimiento de ciertas variantes de orientación cristalográfica con respecto a otras. Cuando la carga es retirada se observa una pequeña recuperación elástica, que es común en cualquier material. Sin embargo, existe una deformación remanente, que puede ser recuperada si la temperatura aumenta por encima de Ar.

El tercer eje en la Figura 1.12 es la temperatura. e ilustra el efecto memoria de forma. Si el material es deformado en estado martensitico y descargado, el material permanece deformado. Si después es calentado, la martensita y la deformación asociada empiezan a desaparecer a partir de As y la forma original se recupera completamente a partir de AF, cuando la transformación

19.

inversa ha sido completada.

Debido a que hay un cambio de forma durante el calentamiento, pero no en el enfriamiento subsecuente, a este efecto se le conoce como efecto memoria simple.

Es importante notar que la obtención del efecto memoria es posible solamente porque la martensita se retransforma, al calentar, en una fase austenítica con la misma orientación cristalográfica que la austenita original, aún cuando varias orientaciones cristalográficas son posibles.

Otsuka y Shimizu (1977) propusieron una explicación sobre el origen del efecto memoria partiendo de que las aleaciones que presentan este efecto son, generalmente, ordenadas. Estos autores consideran la reversibilidad cristalográfica durante que la transformación: martensita+austenita es debida a la unicidad en la selección, que la martensita tiene, al retransformarse a una variante dø orientación de fase austenitica: las otras de orientación resultan posibilidades en átomos primeros v segundos vecinos diferentes a los originales⁽¹¹⁾.

1.11.-DOBLE EFECTO MEMORIA DE FORMA.

En el caso del doble efecto memoria de forma (Two Way Shape Memory Effect, TWSM), la aleación no sólo memoriza la forma de la fase austenitica sino, también memoriza aquella de la muestra en estado martensitico.

Este efecto puede ser adquirido, por una aleación con memoria simple, mediante ciclos de tratamiento termomecánicos aplicados a la muestra. Este tipo de tratamientos son conocidos como "educación" o acondicionamiento.

El doble efecto memoria puede lograrse dandole a la muestra una serie de rutinas o tratamientos que son mostrados en la Figura 1.13⁽¹¹⁾,los cuales son:

1)-Ciclos repetidos de transformación siguiendo la trayectoria del efecto memoria de forma (SME), denotada por la trayectoria AEFGHIJA en la Figura 1.13.

il)-Ciclos repetidos de formación de martensita inducida por esfuerzo (SAM) que corresponde a la trayectoria ABCDA.

iil)-Ciclos combinados de formación de martensita inducida por esfuerzo y enfriamiento, según la trayectoria ABCGHIJA.

La recuperación de la forma martensitica mejora con el número de ciclos de tratamiento sufridos por la muestra (Perkins 1984)⁽¹¹⁾.

defectos (dislocationes) La presencia de asi como de como efecto el aumentar el de precipitados. tiene nivel recuperación de la deformación y de la forma a baja temperatura.

Según Perkins (1986) el doble efecto memoria, es debido a los campos de esfuerzo relacionados a los defectos creados durante la deformación plástica de la martensita. Cuando la muestra es calentada la martensita desaparece, pero la fase madre hereda los defectos creados durante la deformación a baja temperatura. Al enfriar nuevamente, el campo de esfuerzos de los defectos en la austenita favorecerán la formación de ciertas orientaciones de las plaquetas de martensita. Esto provoca un cambio de forma efectivo de la muestra, puesto que ya no existe una selección aleatoria de variantes de martensita⁽¹¹⁾.

Delaey et al (1975) han estudiado el mecanismo de doble

memoria de forma en un nivel microestructural, estudiando la respuesta de la muestra debida a la educación. Ellos comprueban, el hecho de que el arreglo preferido de plaquetas inducidas por esfuerzo se forma de manera expontánea al enfriar, después de la educación (i.e. sin esfuerzo aplicado)⁽¹¹⁾.

Rios Jara et al han caracterizado las dislocaciones asociadas con el efecto memoria de forma doble en aleaciones Cu-Zn-Al, y han demostrado que la deformación plástica es una condición necesaria para la inducción del efecto memoria de forma doble. transformación genera La una gran densidad dø dislocaciones⁽¹²⁾. Y en base al estudio de estos defectos dan una explicación para este efecto: La variante que se formará en una muestra o en una región de una muestra, donde existe una cierta cantidad de dislocaciones, serà aquella que tiene el piano basal de su estructura ortorrómbica cercano al plano de deslizamiento de la mayoria de las dislocaciones en esa región. Así, las variantes de martensita son formadas (preferencialmente) no debido al campo de esfuerzos (como se creia) sino debido a su compatibilidad con el plano de deslizamiento de las dislocaciones existentes⁽¹⁹⁾.

1.12.-APLICACIONES.

Las aleaciones termoelásticas que mayor uso han tenido, en la aplicación práctica de sus propiedades son: Ti-Ni, Cu-Zn-Al, y Cu-Al-Ni. Esto es debido principalmente a su excelente comportamiento en el efecto memoria.

La primera de estas aleaciones, a pesar de su costo relativamente alto, tiene características muy adecuadas para su aplicación, por ejemplo, en la medicina, ya que tiene alta resistencia a la corrosión y puede ser usado en el interior del cuerpo humano< Esta aleación es inerte al mismo⁽¹¹⁾).

Por otra parte, las dos últimas son relativamente baratas y se usan principalmente en aplicaciones que no requieren condiciones de trabajo tan especiales.

La Tabla 1.1 Muestra las distintas aplicaciones tecnológicas para estos tres sistemas⁽¹⁴⁾.

TABLA I. APLICACIONES TECNOLOGICAS						
APLICACION	ALEACION(ES) OBSERVACIONES				
E F E C T O, S M E M	ORIA	DEFFORMASIMPLEE				
Fusibles térmicos	Cu-Zn-Al Cu-Al-Ni	Rearmables and the second for the second sec				
Detectores y accionadores de dispositivos de control térmico (alambres contra in- cendios, por ejemplo)	Cu-Zn-Al Cu-Al-Ni	El elemento con memoria puede efectuar las dos funciones al mismo tiempo				
Detectores de calentamiento excesivo de celdas en curvas electolíticas	Cu-Zn-A1	Elimina la detección manual				
Anillos de ensamblaje rápido de tubería.	Cu-Zn-Al Cu-Al-Ni	Eliminar la necesidad de soldadura en tubería submarina (TiNi). Procesos económicos.				
Barras para tratamiento de escoliósis severas (desviaciones de la columna verte- bral)	Ti-Ni	Implantable en el cuerpo humano Aleación inerte				
<u>Grapas para ligadura de trompas de Falopio</u>	<u>Ti-Ni</u>	Contracepción				
lispositivos diversos para ortopedia	<u> </u>	<u>Aleación inerte. Buena resistencia mecánica</u>				
<u>Intenas auto-desplegables para satélites</u>	<u> </u>	Ya han sido utilizadas				
DOBLE EFEC	TO ME	MORIA DE FORMA				
Controles térmicos de flujo de agua o gas	Cu-Zn-Al Cu-Al-Ni	Vālvulas tērmicas				
Relevadores térmicos	Cu-Zn-Al Cu-Al-Ni	No necesitan ser rearmables				
Motores de estado sólido	Cu-Zn-Al Cu-Al-Ni	De baja eficiencia pero económicos y de man- tenimiento simple				
Alambres para gulas de libras ópticas	TI-NI	Ayudan a la introducción de una fibra óptica en el interior del cuerpo humano				
Sistemas de abertura automática de aereación	Cu-Zn-Al Cu-Al-Ni	Invernaderos, automóviles, etc.				
P S E U D	0 E . 1	. A S T I C I D A D				
Resortes con geometrias diversas	Cu-Zn-Al Cu-Zl-Ni	Aplicaciones de alta tenacidad				
A . M O . R	TIGUA	MIENTO				
Partes de aviones y automóviles	Cu-Zn-Al Cu-Al-Ni	Se han usado también en cohetes militares (Ti-Ni)				
sistema de reducción de ruido	Cu-Zn-Al Cu-Al-Ni	Cubren el espectro audible				

CAPITULO II LAS ALEACIONES CU-AL-NI Y CU-ZN-AL

2.1.- ALEACIONES A BASE DE Cu, Ag ,Y Au.

Una de las características mas importantes que tienen en común las aleaciones a base de Cu, Ag y Au es la existencia de una fase de estructura cúbica centrada en el interior (C.I) llamada β , que es estable a alta temperatura. Un ejemplo de ellas son: Cu-AI, Cu-Zn, Ag-Al y Au-Cd, Cu-Zn-Al y Cu-AI-Ni.

2.1.1.- Orden Químico.

En general, la fase β de estas aleaciones pueden tener tres tipos de orden distintos, todos derivados de la estructura C.I. original. El tipo de orden depende de las concentraciones atómicas de los elementos constituyentes. Estos tres tipos de orden son mostrados en la Figura 2.1, y son⁽⁴⁾:

a)- La estructura del tipo Fe Al. Liamada DO₉ de composición estequiométrica A₃B. La fase resultante se llama β_1 (Figura 2.1.a).

b)- La estructura del tipo CsCl. Liamada B2 de composición estequiométrica AB. La fase resultante se liama β_2 (Figura 2.1.b).

c)- La estructura del tipo Cu MnAl. Llamada L2 (o tipo

25...

Heusler). De composición estequiométrica A_2BC . La fase resultante se llama β_2 (Figura 2.1.c).

Además de la transformación martensitica, el sistema Cu-Zn-Al, presenta dos transiciones de orden a las temperaturas TB2 y TD0_g. Por encima de TB2 la fase β es cúbica centrada desordenada. A partir de TB2 la fase β comienza a ordenarse en una malla B2 (Figura 2.1) y a partir de TD0_g, comienza a presentar un orden DO_g.

Usualmente se admite que la transición de orden B2 es de segundo orden y la de DO_g de primer orden. Delaey et al han calculado las temperaturas críticas de orden TB2 y TDO_g en fución de la concentración⁽⁹⁾ (Figura 2.2⁽⁹⁾).

2.1.2.- Tipos de Martensita en Aleaciones basadas en Cu, Ag y Au.

Tres grandes tipos de fases martensíticas se pueden obtener, a temperatura ambiente, mediante un templado en estas aleaciones:

i)- Martensitas tipo d', son aquellas en donde la estructura final es cúbica centrado en las caras (C.C.C.) o un apliamiento del tipo C.C.C.

iD- Martensitas tipo (?, donde la estructura final es ortorrómbica o ligeramente monoclínica.

 iii)- Martensitas tipo ?', donde la estructura final es hexagonal.

Una característica común a estos tres tipos de martensita (α' , β' y γ') es que su estructura puede ser deducida de un

apliamiento del tipo C.C.C.⁽⁴⁾. Los planos compactos de los tres tipos de estructura (i.e. (111) de α' y planos basales (001) de β' y γ'), son planos compactos del tipo (111) de la estructura C.C.C., aunque las secuencias de apliamiento no son las mismas.

2.2.- LA ALEACION Cu-Zn-AL

2.2.1.-Introducción.

La aleación Cu-Zn-Al, puede considerarse como una extensión del sistema Cu-Zn, cuyo diagrama de fases es mostrado en la Figura 2.3⁽¹⁵⁾. Cuando la fase β es templada hasta temperatura ambiente se presenta una transformación martensitica termoelástica, donde la temperatura de transformación, Ms, depende fuertemente de la composición, como se muestra en la Figura $2.4^{(15)}$. La fase β del sistema Cu-50%Zn se ordena por debajo de 467°C para producir la estructura B2. Podemos notar, al comparar las Figuras 2.3 y 2.4. que temperaturas de transformación (Ms) cercanas a la temperatura solo son obtenidas para concentraciones ambiente. de \mathbf{Zn} correspondientes al límite de estabilidad de la fase ß a alta temperatura.

La aleación Cu-Zn-Al aporta un grado de libertad adicional, permitiendo escoger la temperatura Ms en un intervalo mas amplio de composiciones. La **Figura 2.5**⁽⁴⁾ muestra cinco diagramas de fases correspondientes a proporciones constantes de aluminio. Una expresión empírica que permite calcular el valor de Ms en función de la concentración de Cu, Zn y Al es⁽⁴⁾:

Ms(K) = 2758 - 66.9 (1.355 (Al %at) + (Zn %at))

Sin embargo, la Ms así obtenida es solo aproximada, ya que

esta depende de la historia termomecanica de la muestra.

2.2.2.- Fases a Baja Temperatura.

Dependiendo de la composición de la aleación, pueden existir tres tipos de fases martensiticas diferentes, conocidas como α'_2 , β''_2 y γ'_2 . Estas martensitas pueden ser representadas, cristalográficamente, como apliamientos de los planos compactos de una estructura C.C.C., como se muestra en la Figura 2.6⁽⁴⁾.

La martensita α_2^* corresponde a un apilamiento ABCABC con una periodicidad de tres planos compactos del tipo cúbico centrado en las caras (C.C.C.). También es conocida como 3R (en la notación deRamsdell).

La martensita β_2^{\prime} corresponde a un apilamiento: ABCBCACAB de nueve planos compactos, tambien llamada 9R.

Por último la martensita γ'_2 corresponde a un apilamiento ABAB del tipo hexagonal, con periodicidad de dos planos, llamada 2H.

Los tres tipos de martensita se obtienen templando la fase β con ordenamiento tipo B2. Cuando se tiene un orden tipo DO_g la periodicidad de las diferentes martensitas se duplica. La martensita 9R, por ejemplo, se transforma en 18R y se llama β .

2.2.3.- Estabilizacion de la Martensita de Cu-Zn-Al.

La estabilizacion de la martensita ocurre debido al fenomeno de difusión en la fase martensítica, en aleaciones como la Cu-Zn-Al.

La estabilización se atribuve а un reacomodo atómico. favorecido por las vacantes. Debido al caracter displazante de la transformación, la martensita hereda el orden atómico de la fase R. Así el estado de orden de la martensita, no necesariamente una estructura mas estable enerceticamente. Dicho conduce a reacomodo puede disminuir la energía libre de esa fase metaestable.

Esta estabilización produce un aumento de la temperatura de retransformación de la martensita, y a veces inhibe casi por completo la transformación, con una pérdida del efecto memoria.

Dos tipos de hipótesis principales se han hecho para explicar la estabilización de la martensita en la aleación Cu-Zn-Al:

- i)- El anclaje mecánico de las interfases martensitamatriz o martensita-martensita por las vacantes o grupos de vacantes.
- ii)- Cambio del orden configuracional de la fase martensitica (El reordenamiento en la martensita es debido a la contribución de la entropia configuracional sobre la energia libre).

Mediante un estudio de rayos X Delaey et al (1984), encontraron un cambio en los parametros de red de la martensita estabilizada. Dichos cambios implican <u>la formación de una</u> estructura mas compacta para la martensita.

2.3.- LA ALEACION Cu-Al-Ni.

2.3.1.- Introducción.

Diversas aleaciones han sido estudiadas (Cu-Zn-Al. Cu-Al-Ni, Ni-Ti-X, etc) para encontrar cuales sistemas poseen el efecto memoria a mayor temperatura. Entre esos sistemas la aleación Cu-Al-Ni parece ser la mas apropiada para desarrollar temperaturas de memoria altas a costos razonables.

Otra de las ventajas de esta aleación con respecto por ejemplo a la aleación Cu-Zn-Al, es que se puede controlar relativamente bien la composición final.

Las Figuras 2.7 y 2.8 muestran los diagramas de fases para el sistema Cu-Al y el de Cu-Al-Ni para 3 y 6 porciento en peso de Niquei.

2.3.2.-Metalurgia de la aleación Cu-Al-Ni.

El sistema Cu-Al-Ni es bastante complejo desde el punto de vista metalúrgico. La fase austenitica tiene una estructura DO_g , con átomos de aluminio en el centro de las caras y esquinas y con cobre y niquel en las posiciones de aristas e interiores⁽¹⁰⁾ de la celda unitaria (ver **Figura 2.1**).

Si la aleación es enfriada lentamente desde la fase austenítica (estable a temperaturas mayores a 650°C), se formará la mezcla de fases eutectoide $\alpha + \gamma_{2}$.

Si por otro lado, la aleación es enfriada rapidamente hasta su temperatura Ms, la fase madre DO sufre una transformación martensitica a cualquiera de las fases martensiticas: r'(reportada por Otsuka en 1976)⁽¹⁶⁾o β ', dependiendo de la composición de la aleación. Estudios de rayos X han mostrado que ambas fases pueden presentarse simultaneamente, en composiciones como las que se estudian aquí.

Las estructuras de las fases martensíticas formadas en la aleación Cu-Al-Ni, son las mismas que en la aleación Cu-Zn-Al. es decir:

- i) Tipo ordenada DO, para la matriz austenítica β_i .
- 11) (2H) AB' para la martensita γ_{i} '.
- iii) (18R) AB'CB'CA'CA'BA'BC'BC'AC'AB' para la martensita β_i '.

iv) (6R) AB'CA'BC' para la martensita a '(Otsuka 1976)⁽¹⁶⁾.

Donde AB' etc. representan las secuencias de apilamiento de los planos basales de las estructuras, y 2H. 18R etc. son notaciones compactas, conocidas como notaciones de Ramsdell.

Estos tipos de estructura son representados en las Figuras 2.9⁽⁸⁾ y 2.10⁽¹⁶⁾, donde puede verse como estan relacionadas entre si estas estructuras (β_1 (DO₃), β_1 ((18R), γ_1 (2H) y α_1 (6R)).

2.3.3.- Superelasticidad en Cu-Al-Ni.

La Figura $2.11^{(16)}$ muestra la superelasticidad asociada a dos transformaciones de fase entre martensitas, inducidas por esfuerzo a una temperatura de aproximadamente 24 °C < MF y muestra las mesetas en donde cada transformación de fase tiene lugar.

Un diagrama de fases, donde se muestran las 4 fases β_1 , γ_1^* , β_1^* y α_1^* es mostrado en la Figura 2.12⁽¹⁶⁾. De acuerdo a este diagrama distintas fases pueden esperarse, dependiendo de la
temperatura y del estado de esfuerzos en el material.

Siguiendo la trayectoria <u>1</u> en esta figura se obtiene un comportamiento mostrado en la Figura 2.11. En la trayectoria <u>3</u> se obtiene un comportamiento del tipo mostrado en la Figura 2.13⁽¹⁰⁾; que presenta superelasticidad en dos etapas, aunque con distinto tipo de transformaciones. Cuando se sigue una trayectoria tipo <u>2</u>, uno debe esperar una superelasticidad en tres etapas, debido a las transformaciones sucesivas $\beta_1 + \gamma_1' + \beta_1' + \alpha_1'$, y las respectivas transformaciones inversas. Sin embargo, algo distinto ocurre experimentalmente, como puede verse en la Figura 2.14⁽¹⁰⁾.

Este último comportamiento ha sido explicado por Otsuka (1976) en términos de las diferencias en la facilidad de nucleación de las fases γ_1^* y $\beta_1^{\gamma_1(16)}$.

Aparte de las fases austenítica, la mezcla eutectoide y la martensitica, existe una fase isotérmica intermedia a bajas concentraciones de aluminio, bastante similar a la reportada para Cu-Zn-Al para bajas concentraciones de Zn (Hornbogen 1967). Se encontró además que la precipitación, de esta fase intermedia, puede ser acelerada por aplicación de un esfuerzo externo. Se conoce esta fase, por lo tanto, como una fase "bainitica" en analogía con la bainita de los aceros, dado que se encontro que comparte algunas de las propiedades de una fase martensitica (tal como ia influencia de un esfuerzo aplicado durante ടവ transformación) y algunas propiedades de un proceso controlado por difusión⁽¹⁰⁾.

2.3.4.-Estabilidad de la aleación Cu-Al-Ni.

Existen varias condiciones bajo las cuales el efecto memoria de forma en la aleación puede perderse. Esto depende de la capacidad de este material para retener su acondicionamiento ante sobrecalentamientos, ciclos térmicos y termofluencia.

Una aleación con efecto memoria no debe ser expuesto a temperaturas mucho mayores a su temperatura Ar. La capacidad de la aleación Cu-Al-Ni para retener sus propiedades de efecto memoria durante exposiciones a alta temperatura, se muestran en la Figura 2.15⁽¹⁰⁾.

En la Figura 2.16⁽¹⁰⁾ se muestra el deterioro de los tres criterios de falla son graficados como una función del número de ciclos y se concluye que un elemento puede sobrevivir a almenos 7000 ciclos entre 50 y 200°C sin fallar.

Finalmente para el caso de la termofluencia, un espécimen de Cu-Al-Ni soporta alrededor de 30 MPa a 220°C durante dos semanas sin deterioro apreciable.

2.3.5.-Problemas de las aleaciones de Cu-Al-Ni.

Las aleaciones Cu-Al-Ni son bastante frágiles, y se ha encontrado que este tipo de fractura es completamente intergranular. Por ejemplo la ductilidad de la aleación colada Cu-14.2%Al-3.3%Ni (% en peso), a temperatura ambiente es de solo 0.6 %, y para el efecto memoria se requiere un 1.2%.

Duerig (1982) publicó una tabla donde se presentan las propiedades mas importantes que debe cumplir cualquier aléación

(que presente efecto memoria) para ser buen candidato en aplicaciones como interruptor térmico (con doble efecto memoria), Tabla 2.1⁽¹⁰⁾.

TABLA 2.1 >_160°C Temperatura de interrupción: Cdurante el calentamiento) Deformación de doble memoria: > 1.2 % < 40 ℃C Intervalo de interrupción: Ccambio de temperatura requerido para producir una deformación de 1.2 % durante el calentamiento) Estabilidad del efecto memoria: • Sobrecalentamiento a 300 °C > 60 minutos • Fatiga Térmica 1000 ciclos > 7 dias. Termofluencia (30 MPa a 220°C)

Una manera de resolver el problema de la escasa ductilidad que presentan las aleaciones de Cu-Al-Ni es refinando el grano, ya que a mayor tamaño de grano mayor fragilidad, sin embargo, la refinación de grano no se logra fácilmente.

Uno de los problemas del conformado mecánico de ésta aleación es que no puede laminarse en frio, independientemente de la fase cristalina que este presente en el metal, generalmente la muestra se agrieta antes de reducir apreciablemente su espesor. Por otro lado, para el laminado en caliente. es necesario precalentar la muestra de aleación a una temperatura comprendida entre 750 y 800°C , temperatura a la cual la fase presente (eta que b.c.c.) puede ser deformada plásticamente. 20 Sin embargo la muestra debe ser templada inmediatamente después del último paso de laminación. para evitar la rápida recristalización У

crecimiento del grano mientras la muestra es enfriada. Además de éste método, Brown et al. agregan pequeñas cantidades de Titanio a la aleación, formando una nueva fase que controla el rápido crecimiento de los granos⁽¹⁷⁾.

Z. Xinming et al. (1986) sugieren que la adición simultánea de pequeñas cantidades de B (Boro) y Fe (hierro) refina el grano de la aleación CuAiNi, sin producir deterioro en la calidad del lingote, ni alterar significativamente la histéresis de la transformación martensitica⁽¹¹⁾.

CAPITULO III METODO EXPERIMENTAL

3.1.- PREPARACION DE LAS ALEACIONES.

Las aleaciones (en general con masas<u>de</u> 1Kg) fueron preparadas a partir de las proporciones requeridas de los metales, con los grados de pureza siguientes:

Cobre electrolitico..... ... 99.4 %

Inicialmente limpiaron los metales con solventes se adecuados para quitarles la capa de óxido, posteriormente se colocaron dentro de un crisol de grafito de un horno de inducción D-6932 Hirschorn, tipo HU264 (Frecuencia máxima: 4 EMA KHz. potencia: 4 KWatts). El horno esta provisto de una cámara para efectuar fundiciones en atmósfera inerte v a presiones relativamente bajas evitando asi la oxidación de los metales en la fundición. Además posee un sistema de colada in situ, logrando ası una colada en atmósfera inerte. Para las fundiciones se usó Argón como gas inerte, a presión menor a la atmosférica (P \approx 0.8 atm). La lingotera usada fué de acero, (precalentada para la colada).

3.1.1.- Aleación Cu-Al-Ni.

Las aleaciones del sistema Cu-Al-Ni se hicieron fundiendo simplemente los tres metales juntos, lo cual implicaba elevar la temperatura por encima de la temperatura de fusión del niquel (\approx 1400 °C). La medición de la temperatura se realizó con un termopar Pt-PtRh cubierto por un tubo de cuarzo, midiendo en el lecho de la aleación liquida. Una vez coladas, las aleaciones se refundieron con el fin de obtener una composición química mas homogénea. Posteriormente se homogenizaron 10 horas a 900°C. Se ensayaron varios templados en agua y aceite a distintas temperaturas y se observó que el templado en agua generalmente producía fractura intergranular debida al choque térmico, por lo que se utilizó comunmente el templado en aceite a 100°C.

3.1.2.- Aleación Cu-Zn-AL

Debido al bajo punto de evaporación del Zinc (\approx 920 °C), ésta aleación no puede prepararse por simple fundición de los componentes, ya que la temperatura de fusión del cobre es de 1083°C. Por esta razón, las aleaciones del sistema Cu-Zn-Al fueron realizadas preparando inicialmente una aleación madre de Aluminio y Zinc; una vez preparada, la aleación madre se colocó en la lingotera donde seria colado posteriormente el Cobre. Este metodo resulto ser uno dø los más adecuados ya que disminuia considerablemente la fracción de Zinc evaporado. Finalmente las aleaciones coladas se refundieron y ya solidificadas se les aplicó un tratamiento de homogenización de 850°C durante 10 horas.

El método que presentó menor pérdida de zinc fue el de encapsular en un tubo de cuarzo al vacio del orden de 100 gr de aleación, se trató de minimizar en lo posible el volumen libre del

ámpula de cuarzo, para no perder vapor, de zinc. El ámpula, se selló con soplete de acetileno, luego se metió en una mufla a 1100°C; la presión de vapor del zinc compensa el vacio y sube hasta llegar a un equilibrio con el zinc líquido. De esta manera la cantidad de zinc evaporada se disminuye sensiblemente. Sin embargo, éste método es solo utilizable para la producción de pequeñas cantidades de aleación. Es interesante notar que el cuarzo es capaz de soportar 3 atmósferas de presión.(El vapor del zinc 1100°C, ejerce una presión de aproximadamente a а atmósferas).

Las composiciones en peso (aproximadas) de las aleaciones fabricadas por nosotros se presentan en la Tabla 3.1:

TABLA 3.1.				
ALEACION	Cu X en peso	Al X peso	Zn X peso	Ni X peso
A1(CuAlN1)	84.5	12.3		3.2
A2CCUALNID	81.5	14.0	·	4.5
A3CCuAlNi)	84.7	12.0		3.3
B1(CuZnAl)	68.6	3.9	27.5	
B2(CuZnA1)	67.5	4.0	28.5	

3.2.- DETERMINACION DE LA TEMPERATURA DE TRANSFORMACION MARTENSITICA.

métodos utilizados para Los la determinación de las temperaturas de transformación As y AF, fueron: la Calorimetria Diferencial de Barrido (D.S.C.) y la Dilatometria (TMA). En donde el primer método es el mas usado debido a la facilidad de preparación de las muestras y a la mayor reproducibilidad de las medidas.

Para el caso de la Calorimetría Diferencial de Barrido se transformación martensitica es exotérmica tiene que la - ¥ la transformación inversa endotérmica. Para las pruebas es de calorimetria se utilizó un calorimetro de barrido diferencial (D.S.C) Dupont 910, con una posibilidad de barrido de temperaturas entre -100 y 600°C. Una gráfica típica de calorimetria se presenta 3.1⁽¹⁸⁾. en la Figura donde se muestran las temperaturas de transformación: As, AF y Ms, determinadas por la intersección de la linea base extrapolada y las lineas tangentes de las reacciones endotérmica y exotérmica. Por este método no puede determinarse la temperatura MF de manera precisa ya que no está bien definida la linea tangente de la transformación.

Para el caso del análisis Termomecánico se uso un dilatómetro (T.M.A.) Dupont modelo 9000, con una celda que trabaja en el intervalo de -180 a 800°C. En este caso, la transformación va acompañada de un cambio en el volumen de la muestra, cambio medido por la sonda transductora del dilatómetro. Una gráfica de transformación martensitica obtenida por éste método. una 05 presentada en la Figura 3.2, utilizando una muestra de Cu-12.8%-Al.

3.3.- LAMINACION.

Uno de los objetivos de la laminación es el conformado del material en una forma mas utilizable, y otro es el de refinar el grano del metal, lo cual permite mejorar las caracteristicas mecánicas del material. Esto último puede lograrse también mediante la adición de algún refinador de grano en la fundición.

La laminación fragmenta los granos de la aleación, debido a la deformación que acompaña a la reducción del espesor de las muestras. Esto reduce el tamaño de los granos.

Por otra parte, la adición de refinadores, por ejemplo el Ti (≅ 0.5 % en peso) en la aleación Cu-Al-Ni produce precipitados de una nueva fase rica en Ti y Ni (partículas de fase X según la nomenclatura de Sugimoto et al) que reducen considerablemente la rapidez de crecimiento de la fase ß. durante la. recristalización⁽¹⁷⁾. En la Figura 3.3⁽¹⁷⁾ se muestran dos curvas de recristalización para aleaciones de CuAlNi y CuAlNi con Ti.

laminadoras utilizadas Las fueron Hille una del Departamento de Ingeniería Mecánica de la Facultad de Ingenieria U.N.A.M. de la Ceon la posibilidad de realizar laminaciones a distintas velocidades de giro de los rodillos), y una laminadora del Instituto de Investigaciones en Materiales CU.N.A.M.D. Para laminaciones en caliente se usó un horno tipo las mufla para calentar las piezas de aleación.

3.4.- PRUEBAS MECANICAS.

3.4.1.- Dureza.

Las pruebas de dureza se realizaron con un Durometro modelo Misawa Seiki Seisakusho. Las escalas usadas fueron: 1)Rockwell C con penetrador de diamante y una carga de 150 Kg. 2) Para medir la dureza de laminas se usó la escala Rockwell A, con penetrador de diamante y 60 Kg. de carga (escala que se usa comunmente para láminas de acero rolado). Y para algunas muestras de Cu-Zn-Al se usó la escala Rockwell B, con un balín de acero como penetrador y una carga de 100 Kg.

Las pruebas de dureza son útiles porque es una manera de identificar la fase o mezcia de fases que están presentes en una aleación, así como sus aplicaciones en virtud de su dureza.

3.4.2.- Pruebas de Tensión.

En las pruebas de tensión se uso una Máquina Universal Instron Modelo 1125, con una capacidad de 10 000 Kg a una rapidez de cabezal constante. Las probetas usadas fueron de las dimensiones mostradas en la Figura 3.4. Estas fueron pulidas con lija para relajar esfuerzos superficiales introducidos durante su fabricación (las lijas utilizadas fueron de los números: 100, 200, y 600).

Las pruebas de tensión se realizaron esperando ver el efecto pseudoelástico en las curvas de esfuerzo vs. deformación (σ - ϵ) y las curvas de histéresis debidas a este efecto (ya que esta transformación es de primer orden). Además, se pretendia comparar estos resultados (para muestras policristalinas) con

aquellos obtenidos en monocristales de estas mismas aleaciones. En el capítulo 2 se presentan algunas curvas de histéresis en el plano σ -e, para muestras monocristalinas de CuAlNi.

3.5.- METALOGRAFIA.

Para las caracterizaciones metalográficas se uso un microscopio estereoscópico zoom modelo VMT-W, MCA. Olympus. y una cámara fotográfica de 35 mm con un exposimetro EMM-7 Olympus.

Para el pulido de las superficies se usaron lijas (100, 240, 300, 600, y 800), y un pulido final con alúmina (0.5 μ m).

Las soluciones utilizadas en el revelado de grano y de estructura son:

i)- Para Cu-Al-Ni

iii)- En algunos casos (y en periodos muy cortos) Acido Nítrico al 30% en solución acuosa.

CAPITULO IV RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1.- CALORIMETRIA Y DILATOMETRIA.

La transformación martensítica presentada por una aleacion Cu-Al-Ni se muestra en la. Figura 4.1. las temperaturas de transformación se obtienen usando el método de la intersección de la linea base (extrapolada) con la linea tangente al pico de la transformación.

A manera de ejempio se muestran en la Figura 4.2 dos corridas de dilatometría para una muestra de Cu-Al (12.8 % Al), en estado martensitico. En la primera corrida, al subir la el cambio de volumen temperatura se observa debido а ła transformación martensita \rightarrow austenita; al seguir aumentando la temperatura se observa un cambio de pendiente en la curva debido a transformación y al eutéctica, pasar ésta se pierde la laestructura eta. Al enfriar, se forman las fases de equilibrio a baja segunda observa temperatura. Para la corrida ya no se la transformación martensita, austenita, ya que la fase β se . ha perdido en el sobrecalentamiento, y solo se observa la transición a la temperatura eutectoide. La diferencia, relativamente pequeña, entre las temperaturas eutectoide y de transformación martensitica hacen de ésta aleación un material de uso limitado, en lo que se refiere al efecto memoria.

Las Figuras 4.3 y 4.4 muestran la transformación martensítica para los sistemas Cu-Zn-Al y Cu-Al-Ni

respectivamente, en una curva de dilatometria. En la Figura 4.3 se observa que la transición martensítica no es marcada, comparada con las gráficas obtenidas para las otras aleaciones, aunque el cambio de dimensión medido depende de la orientación cristalográfica del grano o granos donde descanse la sonda del dilatómetro.

Las temperaturas de transformación obtenidas para las aleaciones estudiadas se presentan en la Tabla 4.1:

TABLA 4.1				
ALEACION	As (°C)	AF (°C)	AF-AS (°C)	
A1	42	60	18	
A2	-40	-23	17	
A3 B1 B2	83 -23 -122	97 -6 -100	14 17 22	

Es interesante notar que los valores de As-AF resultan similares en todas las aleaciones. Estos valores están en buen acuerdo con los valores esperados para muestras policristalinas⁽⁴⁾.

44 :

4.2.- LAMINACION.

El conformado mecánico de estas aleaciones es uno de los problemas mas importantes en el desarrollo de la tecnología basada en ellas. Es por esto que nos interesamos en encontrar las condiciones que permiten llevar a cabo procesos tales como el laminado de las aleaciones Cu-Zn-Al y Cu-Al-Ni.

4.2.1.- Laminación de Cu-Al-Ni.

Uno de los problemas principales de ésta aleación, es el gran tamaño de grano que presenta después de su obtención por colada (de 2 a 2.5 mm.), y su consecuente fragilidad. El laminado a alta temperatura resulta ser una manera de resolver el problema del engrosamiento de grano, ya que lo fragmenta y permite la posibilidad de recristalizarlo. Sin embargo, deben estudiarse las condiciones de laminado, que permiten lograr el refinamiento de grano.

Observando el diagrama de fases del CuAlNi (Figuras 2.7 y 2.8) y teniendo en cuenta las composiciones que se trabajaron, la zona de fase β se considera apta para laminarse a temperaturas mayores a $750^{\circ}C^{(17)}$. Estas aleaciones son muy frágiles como para laminarse a una temperatura menor. Sin embargo, a temperaturas mayores a $750^{\circ}C$ se activan (térmicamente) nuevos planos de deslizamiento en la fase β (C.I.), que es frágil a temperatura ambiente.

Para el laminado de esta aleación se usaron especimenes con dimensiones: $5 \times 1 \times 0.3$ cm; estos especimenes se obtuvieron por corte de un lingote, con un disco de carburo de silicio, usado comúnmente para cortar metales de alta dureza. La velocidad de

laminación usada fue de 4.58 m/min (15 ft/min). Cada paso de laminación en frio fue de 0.025 a 0.05 mm (0.001 a 0.002 plg.), y para la laminación en caliente se usaron pasos de 0.1 mm (0.004 plg.).

Inicialmente se intentó laminar en frio a las aleaciones en fase β ó α + γ . Sin embargo, a pesar de usar pequeños porcentajes de deformación en cada paso ($\cong 0.5\%$), los especímenes se agrietaron y partieron antes de presentar una reducción apreciable de su espesor.

Un segundo intento consistió en realizar las laminaciones a En se obtuvieron distintas temperaturas. este caso buenos resultados cuando los especimenes se precalentaron a temperaturas entre 850 y 900°C, aunque la temperatura de laminación fue menor. va que los rodillos estaban frios y la masa de los especimenes es muv pequeña comparada con la de los rodillos. Se midió la. temperatura de los especimenes (con un termopar de superficie) justo en el momento en que entraban en los rodillos se v registraron temperaturas entre 780 y 800°C. Se realizaron los laminación en caliente hasta reducir la pasos de muestra al espesor deseado (😂 1 mm). En este método se observó que el tiempo que tardaron los especimenes en enfriarse al aire fué suficiente para permitir la recristalización y aumentar el tamaño de grano casi hasta la mitad del tamaño original (≥ 1 mm). La Figura 4.5, muestra la morfología de la estructura martensitica presentada por nuestras aleaciones de Cu-Al-Ni. La medición del tamaño de las muestras en estado martensítico a grano de temperatura ambiente, se hicieron calentando hasta obtener la fase B, donde las fronteras de grano se aprecian fácilmente.

Otro método practicado fue el de laminar en caliente C a $\approx 800^{\circ}$ C) reduciendo el espesor de los especimenes hasta el valor deseado y templando inmediatamente después del último paso de laminación en caliente. Con este procedimiento se obtuvieron

tamaños de grano entre 0.4 y 1.5 mm., En la Figura 4.6 se muestra estructura obtenida. En esta figura se aprecian líneas la de en la mayoría de los granos, que se deben deslizamiento principalmente a una falta de tratamiento térmico posterior a la laminación, con el fin de relajar los esfuerzos introducidos en ésta.

Un intento posterior consistió en laminar en caliente (800° C) y una vez alcanzado un espesor cercano al deseado, los especimenes se templaron inmediatamente, y se les aplicaron dos pasos de laminación ligeros en frio. Este procedimiento se realizo pretendiendo reducir más el tamaño de grano, pensando que el tempiado interrumpiría la rápida recristalización y crecimiento del grano; además intentando laminar todo lo posible en frio sin agrietar a las muestras. El intervalo de tamaños de los granos resultó comprendido entre 0.25 y 0.56 mm. En la Figura 4.7. <u>se</u> muestra esta estructura. Sin embargo, en algunas zonas de los especimenes crecieron pequeñas grietas que, deterioran las propiedades mecánicas de la aleación, además de que no se puede porque grietas secuir laminando esas crecen v terminan fragmentando al material.

El último intento fue el de laminar en caliente (800° C) la fase /3 y cuando el espesor de los especimenes era cercano al valor deseado, se les aplicaron dos pasos consecutivos durante el enfriamiento. Con esto se pretendía encontrar un mejor método de reducción de grano, porque ei material puede admitir mas esta deformación durante su enfriamiento que cuando ya. а temperatura ambiente. El tamaño de grano resultante auedo comprendido entre 0.3 y 1.0 mm, sin presentar ningún problema de agrietamiento. La estructura obtenida se muestra en la Figura 4.8.

Para los métodos de laminación en donde se practicaron pasos de laminación en frio, se practicó un tratamiento térmico

posterior, introduciendo las muestras durante 30 segundos en un horno a 800° C, con el fin de recristalizar la estructura (proceso que es común en el laminado de aleaciones). Esto es necesario porque la estructura obtenida después del laminado en frio está muy esforzada internamente, y las fronteras de grano son irregulares. En la Figura 4.9 se muestra la estructura obtenida después de la laminación en frio, sin tratamiento térmico. Debe tomarse en cuenta que este tratamiento es crítico para el refinamiento del grano, el tamaño de grano aumenta rápidamente en los primeros segundos del tratamiento; así, solo bastan algunas decenas de segundos para recristalizar y no incrementar demasiado el tamaño de grano (en la Figura 3.3 se muestran dos curvas de recristalización para aleaciones de GuAINi V CUAINI-TI, donde puede apreciarse la rapidez con que recristalizan y crecen su grano estas aleaciones). Otra consideración importante estriba en la dificultad que existe en asegurar un buen contacto térmico en la muestra, para que se caliente rápidamente y el tiempo de recocido sea representativo; algunos investigadores han usado un baño de sal para garantizar el buen contacto con la muestra. Cuando se usa simplemente una mufla, el tiempo en que la muestra alcanza la temperatura de recocido depende de su masa y llega a ser del orden de 10 segundos, lo cual nos da un cierto error en la temperatura de recocido.

4.2.2.- Laminación de CuZnAL

Aunque en el sistema CuZnAi no se tiene un problema de fragilidad tan grande como en el sistema CuAlNi, se presenta el problema de fractura intergranular cuando el tamaño de grano es muy grande.

Al observar la estructura de esta aleación después de ser colada y homogenizada, se nota un intervalo de tamaños de grano

muy amplio comparado con el obtenido para el CuAINi, ver Figura 4.10.

Para la laminación del CuZnAl tenemos la posibilidad de realizaria en caliente (a 800°C), esto es, en fase β porque a esas temperaturas se activan nuevos planos de deslizamiento de la fase β (C.I.) y se hace mas maleable. Pero también existe la de realizarla a una temperatura menor. posibilidad Para las aleaciones aqui tratadas, la composición de aluminio es de aproximadamente 4 % en peso. El diagrama de fases del CuZnAl para composición constante de Aluminio (mostrado 4.0 % de en la Figura 2.5) presenta una mezcla de fases α + β coexistentes en un intervalo de temperaturas comprendido entre 450 y 760°C. Esto es así para las composiciones de zinc que presentan una Ms а temperaturas entre -200 y 100 $^{\circ}$ C, que corresponden precisamente a las temperaturas adecuadas para aplicaciones tecnológicas.

La fase α de esta mezcla corresponde a la fase α del cobre (c.c.c.) que es bastante maleable. A pesar de que una temperatura como 520 °C no es suiciente para activar nuevos planos de deslizamiento en la estructura β , la fracción de fase α será la que se deformará plásticamente.

Partiendo de estas consideraciones, y con el objeto de formar la mezcla de fases $\alpha + \beta$, los especimenes de las aleaciones de CuZnAl fueron recocidas durante 2 horas a 800 -°C y luego enfriadas lentamente hasta 520 °C, donde permanecieron 10 horas.

Para la laminación de la aleación Cu-Zn-Al se usaron especimenes de las dimensiones siguientes: $10 \times 2.5 \times 1.0$ cm, que fueron fabricados mediante colada en una lingotera de cobre. La velocidad de los rodillos en la laminadora se fijó a 4.58 m/min, (15 ft/min) y cada reducción (o paso) fue de 0.1 mm

(0.004 pig.). El espesor final de las láminas fue de \cong 1.7 mm.

Las laminaciones se efectuaron a temperaturas entre 500 y 530 °C. En cada paso de laminación los especimenes se recocieron 2 minutos a 540°C para garantizar la laminación en fase α + β . No se presentaron problemas de agrietamiento. Sin embargo, cuando se intento laminar un especimen a temperaturas mayores de 590 °C comenzó a agrietarse, para pasos con porcentajes de reducción equivalentes a los usados para las muestras en fases α + β . Esto se debe principalmente al aumento de la fracción de fase β respecto a la α (disminuyendo la plasticidad de la aleación). Después de laminada la aleación, la fase β se obtiene calentando algunos minutos a 850°C y templando, vease la Figura 4.11.

Las aleaciones después de laminadas presentaron los intervalos de tamaño de grano que se muestran en la Tabla 4.2:

la subjicativa aka sa suran infe

	TABLA 4.2
ALEACION	Tamano de grano
A1_(CuA1Ni) A2 (CuA1Ni) A3 (CuA1Ni) B1 (CuZnA1) B2 (CuZnA1)	de 0.2 a 1.0 mm. de 0.5 a 0.6 mm. de 0.4 a 1.5 mm. de 0.54 a 1.34 mm de 0.5 a 1.0 mm

4.3.- PRUEBAS DE TENSION.

Se hicieron pruebas de tensión para determinar el esfuerzo y deformación máximos de las aleaciones. La Figura 4.12 muestra el comportamiento presentado por la aleación A1 en la prueba de tensión hasta la fractura de la probeta, en esta curva se observan cuatro regiones y dos puntos de cedencia. La primera región corresponde a una pequeña zona de elasticidad; la segunda es una meseta debida al efecto pseudoelástico y su deformación no es debida a movimiento de dislocaciones; la tercera región es otra zona de elasticidad, pero en este caso relacionada a la nueva fase inducida; la cuarta región corresponde a una zona plástica en donde se produce un endurecimiento por deformación.

Las demás aleaciones mostraron una gráfica muy similar. La meseta de plasticidad, que aparece en la figura en un nivel de esfuerzos bajo, se debe a la transformacion austenita → martensita. La Tabla 4.3 muestra los esfuerzos y deformaciones máximos para las cinco aleaciones.

		TABLA 4.3	
ALEACION	ESFUERZO MA)	(IMO CMPa)	DEFORMACION MAXIMA (%)
A1 	417 307	± 13.4 ± 40.0	9.8 ± 0.5 5.2 ± 0.1
A3 B1	403 367	± 50.0 ± 18.2	8.7 ± 0.6 9.2 ± 0.2
BS	181	± 15.8	6.3 ± 0.1

Posteriormente se hicieron las pruebas de tensión (en carga y descarga), para observar la históresis de la transformación martensitica inducida por esfuerzo en cada aleación (excepto la A1 para la cual la cantidad de aleación fabricada no fue suficiente). Las gráficas obtenidas en estas pruebas se muestran en las Figuras 4.13, 4.14, 4.15 y 4.16, en donde puede apreciarse una históresis en el nivel de esfuerzos para cada aleación. Esta históresis es característica de transformaciones de primer orden, como la que ocurre en nuestro caso.

A primera vista, notamos en las gráficas que su forma depende de la composición, esto es, de la diferencia entre la Ms de la aleación y la temperatura a la cual se lleva a cabo la tensión (≅25°C), asimismo depende prueba de del tipo de aleación y del tamaño de grano, como veremos posteriormente. Otra característica notable es que la deformación plástica debida a la transformación esfuerzo-inducida, es en promedio 4.4 % para las aleaciones Cu-Al-Ni, y para las Cu-Zn-Al fue de 3.9 %. Existe en literatura reportado el porcentaje la de deformación plástica debida al efecto pdeudoelástico, en monocristales de Cu-Zn-Al que resultó ser aproximadamente del 7 $\%^{(4)}$. Esta diferencia en la deformación pseudoelástica, entre mono y policristal de Cu-Zn-Al. debe principalmente a lo aleatorio en la orientación de los se granos en el policristal, los cuales no se deforman a los mismos niveles de esfuerzo aplicado, y por ello contribuyen con una fracción distinta en la deformación global; consecuentemente, el porcentaje de deformación pseudoelástico es menor para los policristales.

En las curvas mostradas en las Figuras 4.14 y 4.16 se observó una "transición" acompañada de una emisión acústica durante la descarga, reproduciéndose perfectamente al repetir la prueba. Particularmente, en la Figura 4.16 (aleación B2) esta "transición" se presentó con una intensidad considerablemente

mayor a las otras aleaciones, y presentó adicionalmente otra transición durante la carga (también acompañada de una emisión acústica). Todas esas transiciones se señalan en las figuras.

Un fenómeno bastante similar ocurre en los monocristales de Cu-Zn-Al con composiciones en peso de 75% de Cu, 16.7% Zn y 8% Al; donde se reporta que esta transición es martensita (3'(18R) a una martensita $\gamma'(2H)$ que aparece precisamente acompañada de una emisión acústica⁽¹⁹⁾.

particularidad observada, Otra fue el comportamiento de algunas gráficas parte escalonado en la elastica а balos cree son debidos a que la muestras esfuerzos. que se son policristalinas y contienen pocos granos en la sección deformada de la probeta. Esto es, algunos granos comienzan a transformarse a esfuerzos menores que otros debido a que tienen una orientación mas favorable, respecto a la dirección del esfuerzo aplicado. Por otro lado, se han reportado estas pruebas para el caso de monocristales de Cu-Zn-Al donde no se observa este tipo de "escalonamiento". Podría pensarse que este efecto, fuera producto de un problema experimental, como el juego de las mordazas con las que se sujetan las probetas, pero en ese caso no se esperaría que la curva de transformación inversa, a la descarga, regresara al origen en las gráficas. Además todo este comportamiento es bastante reproducible, y no varió con el número de ciclos. Por último, las curvas de histéresis ($\sigma - \epsilon$) y las "transiciónes" no variaron con el número de ciclos, ni con la velocidad de deformación (del cabezal).

4.4.- DUREZA.

Los resultados obtenidos en las pruebas de dureza se muestran en la Tabla 4.4:

TABLA 4.4				
ALEA	CION		DUREZA	
	· 	Fase ß	Fase a + ß	Deformada
A1	HRC: HRA:	15.3 ± 2.8 60.5 ± 1.0		$23.3 \pm 1.4 \\ 62.1 \pm 0.6$
A2	HRC: HRA:	$24.2 \pm 1.1 \\ 62.5 \pm 0.4$		24.3±1.3 62.5±0.5
A3	HRC: HRA:	17.5 ± 0.7		$21.7 \pm 1.4 \\ 61.4 \pm 0.6$
B1	HRB:	84.6 ± 2.0	85.8 ± 1.0	87.5 ± 0.7
B2	HRA: HRB: HRC:		102.9 ± 1.6 18.1 ± 1.0	58.3 ± 0.2

n na senengi serikan dari barangkan senengan perindakan keringkan berangkan berang berang berangkan sebagai se An semengan perindakan keringkan semenyai seringkan perindakan dari perindakan keringkan sebagai seringkan seri

54...

Las aleaciones de Cu-Al-Ni, presentan un aumento en la dureza después de ser deformados en tensión hasta la ruptura, que se esperaba debido al endurecimiento por deformación.

En la Tabla 4.4 se nota también que, para las aleaciones B1 y 82 hay un aumento en la dureza cuando tenemos mezcla de fases $\alpha + \beta$ comparado con el valor en fase ß. Esto sugiere una contradicción con los resultados de la laminación, esto es, los especimenes de Cu-Zn-Al fueron laminados en caliente (a \cong 520[°]C) en fase $\alpha + \beta$ y no en fase β , porque esta última solo puede laminarse a temperaturas mayores a los 600°C. Pero esta mayor suavidad aparente de la fase β respecto a la mezcla $\alpha + \beta$ es debida al efecto pseudoelástico, v consecuentemente, la penetración del diamante Co el balin de acero) es debida principalmente a una deformación plástica común (deslizamiento de dislocaciones), se verá incrementada por ese porcentaje plástico debido a la pseudoelasticidad (\cong 4 %).

CAPITULO V DISCUSION Y CONCLUSIONES

5.1.-DISCUSION.

Las aleaciones Cu-Al-Ni pueden ser obtenidas con una precisión aceptable en su composición, aunque debe considerarse una ligera pérdida de aluminio que se oxida o reacciona durante la fundición, a pesar de la atmósfera de argón.

aleaciones Cu-Zn-Al por su Las parte, representan un problema, Va que el zinc se evapora cuando la aleación esta liquida, aumentando considerablemente su presión de vapor cuando la aleación esta a una temperatura mayor a la temperatura de fusión de la aleación; en cuyo caso la fundición resultara muy porosa va que el vapor del zinc tiende a salir a la superficie. Los métodos usados aquí resultaron eficaces para controlar la evaporación del zinc, siendo el mejor el de encapsulado en cuarzo, aunque es solo aplicable a fundición de pequeñas cantidades de aleación.

La determinación de las temperaturas de transición resultó ser mas sencilla y práctica mediante la Calorimetría diferencial de barrido, que en el caso de la Dilatometría, tanto en la preparación de las muestras como en la reproducibilidad.

Para la laminación del Cu-Al-Ni se obtuvieron mejores resultados cuando después de laminarse en caliente se aplicaron dos pasos de laminación ligeros enfriandose, dado que este fue el

método que produjo tamaños de grano mas pequeños sin dañar las Aungue podría mejorar la refinación muestras. se del grano teniendo un baño de sales en el horno, para garantizar un buen contacto termico con la muestra, У tener tiempos de recristalización mas controlados y cortos, ya que este tratamiento determina el tamaño de grano final de la aleación.

Algunos autores sugieren el uso de pequeñas cantidades de Titanio, Boro o Hierro (del orden de 0.1 a 0.5 %) los cuales reducen la velocidad de crecimiento del grano.

Para el caso de la laminación de la aleación Cu-Zn-Al resulta práctico realizar la laminación de la mezcia de fases α + β a temperaturas comprendidas entre 510 y 550°C obteniendose tamaños de grano menores a 0.5 mm. Desde luego esta refinación es igualmente dependiente del tiempo de recristalización.

En las pruebas de tensión se observaron histéresis de la transformación martensitica, esto es. el efecto pseudoelástico. encontrandose todas las probetas en estado austenítico o fase β , a excepción de la aleación A3, la cual presentó una transformación martensitas: obeniendose en entre ellas un porcenta je de deformación pseudoelástica(en la meseta de histéresis) en promedio de de 4.4 y 3.9 % para las aleaciones Cu-Al-Ni y Cu-Zn-Al respectivamente. Para el caso de monocristales ese porcentaje ha (4), creemos que reportado con un valor de 7.0 % sido esa diferencia en el porcenta je de plasticidad ocasionada la por transformación, se debe a la forma aleatoria de las orientaciones cristalinas de cada grano con respecto al esfuerzo aplicado, de tal forma que cada grano contribuye con pequeños pocentajes a la deformación global,

La transición presentada en una de las aleaciones de Cu-Zn-Al acompañada de una emisión acústica puede deberse a una

transición de fases mastensíticas, esto es, de martensita β ' (18R) a la martensita γ '(2H) que se considera transición "tipo Burst". En la literatura se ha reportado este comportamiento para un monocristal de Cu-Zn-Al⁽¹⁹⁾.

En los resultados de dureza para el caso de las aleaciones Cu-Zn-Al, encontramos una dureza mayor en la mezcia de fases $\alpha + \beta$ que en la fase β , a pesar de que se esperaba lo contrario teniendo en cuenta los resultados de la laminación. Esto se debe a que en el caso de la fase eta se presenta el efecto pseudoelástico, el cual proporciona una deformación adicional a la producida por un mecanismo de movimiento de dislocaciones para este material, aparentando así una dureza menor.

5.2.-CONCLUSIONES.

Concluimos entonces, que:

1.- La refinación del grano para estas aleaciones puede lograrse con un laminado y recristalización apropiados.

2.- La laminación de la mezcla de fases α + β , para el caso de las aleaciones Cu-Zn-Al con las composiciones aqui presentadas, resulta ser mas económica a nivel industrial, porque la temperatura a la que se debe laminar es menor que la usada en la laminación de la fase β .

3.- Las aleaciones aqui tratadas, presentaron efecto pseudoelástico, el cual puede tener diversas aplicaciones tecnológicas, como se mencionó en el capitulo 1.

4.- La transformación martensítica $\beta' \rightarrow \gamma'$ presentada en de Cu-Zn-Al monocristales aleación (reportada en la literatura ⁽¹⁹⁾). fue observada en nuestro caso para policristales. Esta transformación es representada por un pico en las curvas de histéresis, en las pruebas de tensión.

5.3.- PERSPECTIVAS.

• Una manera de mejorar la refinación del grano será adicionar pequeñas cantidades de boro y hierro, o titanio a las aleaciones. Estos aditivos actuarán formando precipitados de nuevas fases, que inducen la nucleación heterogénea y detienen o frenan el crecimiento de granos.

• Otra cosa interesante seria realizar las pruebas de tensión a distintas temperaturas, para apreciar las modificaciones en la histéresis, conforme se acerca uno a la temperatura de transformación Ms; y la variación del pico de transición de la transformación entre martensitas $\beta'(18R) \rightarrow \gamma'(2H)$.

• Asimismo, será interesante producir alambre de estas aleaciones, logrando con ello una forma de material más aplicable.

• Otra posibilidad de garantizar un tamaño de grano bastante fino, y lograr una composición más homogénea, es fabricar estas aleaciones mediante metalurgia de polvos.

REFERENCIAS

- (1)-C.M. Wayman, (1964). Introduction to the crystallography of Martensitic transformations.Macmillan Co.,New York.
- (2)-R.P.Reed and A.F.Clark.(1983). Naterials at low Temperatures. American Society of Metals.,U.S.A.
- (3)-M.J.Buerger.(1951). Phase transitions in Solids. J.Wiley & Sons Inc. New York.

(4)-D.Rios Jara. These Doctorat d'Etat-INSA Lyon, France.(1984).

(5)-J,Burke.(1965). The Kinetics Of Phase Transformations. Pergamon Press Ltd. Oxford.

(6)-S.Kajiwara.Netall. Trans.A, 1986, vol. 17A, pp. 1693-1702.

(7)-G.Guénin. Notall. Trans.A, 1982, vol. 13A, pp.

- (B)-K.Otsuka, C.M.Wayman, K.Nakai, H.Sakamoto, and Shimizu, *Acta Netall.* <u>24</u>, pp. 207-226, (1976).
- (9)-A.Planes. *Tesis Doctoral*. Universidad de Barcelona, España (1981).
- (10)-T.W.Duerig, J.Albrecht, and G.H.Gesinger: Journal, of Metals, Dec. 1982 pp. 14-20 (1982).
- (11)-SMA-86. International Proceedigs in Shape Memory
 Alloys.China.

- (12)-D.Rios Jara, and G.Génin. Acta Metall. <u>35</u>, pp. 109-119, 1987.
- (13)-D.Rios Jara and G.Génin. ICOMAT-1986, pp.757-761. The Japan Institute of Metals.(1986).

(14)-D.Rios Jara, ICYT (1987) ...

(15)-M.Mantel. These Doctorat.

(16)-K.Otsuka, H.Sakamoto and K.Shimizu. Scripta Netall., Vol. 10, pp. 983-988, (1976).

(17)- G.N. Sure and L.C. Brown The Mechanical Properties of Grain Refined β-Cu-Al-Ni Strain Memory Alloys. Met. Trans. 15-A, p. 1613 (1984).

(18)- J.V. Humbeeck, L.Delaey and D.Roedolf ICOMAT-1986, p.862.

(19)- D. Rios Jara, M. Moran and Guénin. *IBR to 2H Nurtensite* Transformation In A Cu-Zn-Al Alloy Mat. Res.Soc.Sym.Proc. 21, (1984)



FIGURA 1.1-(4)- Ciclo de transformación martensítica: Curva N de transformación vs. temperatura.

x



FIGURA 1.2-(5)- Cambio de forma asociado con la formación de una plaqueta de martensita.







FIGURA 1.4-(1)^m Correspondencia entre las redes (cc y bcc. Compresión a lo largo de un eje y expansión a lo largo de los atros dos.



a) Cristal inicial



b) Despues de la deformación de red



c) Deformación de red producida por un deslizamiento



d) Dos deformaciones de red que producen macías.

FIGURA 1.5-(1)- Representación del proceso de formación de las plaquetas de martensita a partir de la red original.



FIGURA 1. G-(4)⁻ Cambio de la energía libre química de las fases austenítica GA, martensítica GM y fase E (estable a baja temperatura) GE.



FIGURA 1.7-(2) – Tres lipos de cinélica de transformacion enfriando: a) Termoelástica, b) Tipo "Burst", y c) Isotérmica. En c) las curvas muestran los efectos de las distintas velocidades de de enfriamiento; de mayor a) a menor c).



FIGURA 1.8-(4)- Comparación de las curvas de % de transformación ve temperatura, para la aleación Fe-BO Mat.Ni, y Au-47 Mat.Cd.



FIGURA 1.9-(7)- Creación de la zona de inestabilidad mecanica, producida por la interacción de dos dislocaciones tornillo.



FIGURA 1.10-(7)- Esquema del proceso de nucleación: (a)- Clásico y (b)- El modelo propuesto.



FIGURA 1.11-(4)- Dominio de estabilidad de las fases martensíticas en un diagrama esfuerzo-temperatura (.C.-T.).



FIGURA 1.12-(10)- Diagrama σ -E-T para la transformación martensítica inducida por esfuerzo o Temp.


OSME. TRAYECTORIA: AEFOHIJA •Combinada: Asconij •

FIGURA 1.13-(11)- Rulinas de tratamiento termomecánico usadas para la obtención del TWSM.





FIGURA 2.1-(4)- Tipos de orden de la fase β .



FIGURA 2.2-(9)- Temperaturas críticas de orden en función de la composición.





1s



FIGURA 2.3-(15)~ Diagrama de fases del sistema: Cu-Zn.



FIGURA 2.5-(4)- Diagramas de fases del sistema GuZnAt composiciones constantes de Aluminio: 2, 4, 8 y 9,4 %.



- NFR-**7**

FIGURA 2: G-(4)- Apilamiento de las estructuras martensíticas: β_2 (pR), α_2 (BR) y γ_2 (2H).



FIGURA 2.7-()- Diagrama de fases del sistema Cu-Al.

FIGURA 2.8-()- Diagramas de fases del sistema CuAlNi a composiciones constantes de Ni (3 y g%).







FIGURA 2.10-(16)- Correspondencia entre las tres estructuras marlensíticas: γ_1' , β_1' y α_1' (CuAlNi).



FIGURA 2.11-(10)- Superelasticidad de dos etapas en un monocristal de CuAlNi, debida a dos transformaciones de fase entre martensitas.



FIGURA 2.12-(16)- Diagrama de fases esfuerzo temperatura (0-T) para el CuAlNi.







FIGURA 2.15-(10)- Efecto de la temperatura en el rendimiento de la ateación CuAlNi.









Figura 3-4 Dimensiones de las probelas usadas en los ensayos de esfuerzo-deformación.











4 0.4 nun

Figura 4.5- Estructura Marlensítica presentada por una muostra de Cu-Al-Ni.



6.4 mm

Figura 4.6- Estructura obtenida por laminación on caliente y lemplando, CCu-Al-Ni).



0.4 mm

Figura 4.7- Estructura de laminación en caliente y dos pasos ligeros en Irío, (Cu-Al-Ni).

•••••



0.4 mm

Figura 4.8- Estructura obtenida por laminación en caliente con dos pasos enfriandose (Cu-Al-Ni).



0.6 mm

Figura 4.9- Estructura obtenida en un laminado con dos pasos en frío, y sin recristalizar.



Figura 4.10- Estructura β de una aleación Cu-Zn-Al después de la homogenización.



Figura 4.11- Fase β del Cu-Zn-Al después de la laminación y la recristalización. ALEACION B2.









g

