

# UNIVERSIDA NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFFSIONALES "CAMPUS ARAGON"

# "SUPERELASTICIDAD EN ALECIONES CU-AI-BE CON MEMORIA DE FORMA"

T E S I S QUE PARA OBTENER EL TITULO DE: INGENIERO MECANICO ELECTRICISTA P R E S E N T A JACINTO CORTES PEREZ

ASESOR: DR. HORACIO FLORES ZUÑIGA

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

DE

EDO.

MEX. 1997

24 24



Universidad Nacional Autónoma de México



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 esta 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.



### UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO CAMPUS "ARAGON"

VNIVERADAD NACIONAL AVFNMA DE MEXICO

### JEFATURA DE CARRERA DE INGENIERIA MECANICA ELECTRICA

# OF. No. JCIME/ 03/97.

# LIC. ALBERTO IBARRA ROSAS JEFE DE LA UNIDAD ACADEMICA PRESENTE

Por este medio me permito relacionar los nombres de los Profesores que sugiero integren el Sinodo del Examen Profesional del alumno (a): CORTES PEREZ JACINTO, con el tenna de tesis : "SUPER ELASTICIDAD EN ALEACIONES Cu-Al-Be CON MEMORIA DE FORMA".

 PRESIDENTE:
 M. ==
 C. DANIEL ALDAMA AVALOS
 OCTUBRE, 78

 VOCAL:
 ING. CASIODORO DOMINGUES CASIODORO
 FEBRERO, 79

 SECRETARIO:
 ING. FORTUNATO CERECEDO HERNANDEZ
 JULIO, 85

 SUPLENTE:
 ING. JUAN JOSE MARTINEZ COSGALLA
 NOV. 89

 SUPLENTE:
 DR. HORACIO FLORES ZUÑIGA
 ENRO 94

Quiero submyar que el Director de la Tesis es el DR. HORACIO FLORES ZUNIGA, el cual es incluido en base a lo que reza el Reglamento de Exámenes Profesionales de esta Escuela.

#### A T E N T A M E N T E "POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU" San Juan de Aragón, Edo. de México, 13 de enero de 1997

#### EL JEFE DE LA CARRERA

#### ING. RAUL BARRON VERA

c.c.p. Ing. Manuel Martinez Ortiz.- Jefe del Depto. de Servicios Escolares Ing. Miguel Angel Maldoundo Mufloz.- Secretario Técnico de IME OR. HORACIO FLORES ZUNIGA.- Asesor de Tesis ALUMNO Dedico este trabajo a las personas más fuertes. valerosas e inteligentes que he conocido, mis pades:

> Celia Pérez Vixeda de Cortés y Nazaris Cortés <del>Wern</del>andez (2.P.D)

•

De manera muy especial a: Judith por todo el apoyo gue me dio y gue me sigue dando y a:

-

Nayeli porque guiero darle un futuro mejor.

.

-

Agradecimientos:

A mis bermanos: Silvia porque me apoyó cuando más lo necesite

Claudia por su apoyo de todos los dias

Mario por su ejemplo.

A mis tios: Quan Portis Sermander y Nicurs Eas

Juan Cortés Fernandez 4 Nécues Barreto de Cortés porque siempre han estado cerca en los momentos más deficiles.

A mis sobrinos:

Alberto. Sonia. Fernando. y Daniel.

A mis amigos de la ENEP Aragón:

Marco. Ramón y Andos. porque juntos vivimos los momentos más difíciles en la escuela. Y a Nava. Toño. Gilberto. Marco. David. Jaime. Israel. Victor. Alexei. Abel. Lulú y todos mis compañeros que estuvimos juntos en los primeros semestres.

A mis amigos del IMil:

Julicta Torres. José Luis Valladares. Alejandro Ibarra y Luis Chavarria. por baberme brindado su amistad y por apoyarme en los temas gue no conocía. Al Dr. Horacio Flores Zúñiga por haber dirigido el presente trabajo y por el apoyo que me ha brindado.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por haberme apoyado con la berca IIM-UNAM para la realización del presente trabajo.

Al personal del ITM:

Ing. Jose de Jesus Camamacho. Ing. Alfredo Maciel. Ing. Carmen Vázguez. Sr. Martin Serrano y Sr. José Méndes. por las facilidades prestadas para la realización del presente trabajo.

A mis sinodales:

M. en C. Daniel Aidama A. Ing. Caciodoro Dominguez C. Ing. Fortunato Cerecedo F.y alIng. Juan J. Martinez C. por sus valiosos comentarios y sugerencias sobre el presente trabajo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México. A la Escuela Nacional de Estudios Profesionales: Aragón.

A la sociedad, porque gracias a sus impuestos pude realizar mis estudios.

#### INTRODUCCION

Los materiales, (metálicos, polímeros, cerámicos o materiales compuestos), juegan un papel muy importante en la ingeniería mecánica para el diseño de dispositivos mecánicos. Su estudio conduce ineludiblemente a la elección correcta de un material que cumpla con los requerimientos del diseño, es decir, propiedades como la rigidez, elasticidad, resistencia mecánica, conductividad térmica, eléctrica y/o magnética, etc.

En los últimos años gran parte de los avances tecnológicos logrados en el área de la ingeniería se deben a el desarrollo de nuevos materiales los cuales, presentan propiedades físicas superiores a las de los materiales convencionales. Algunos de los esos "nuevos" materiales, son los denominados "materiales con memoria de forma" los cuales poseen propiedades mecánicas particulares como: el efecto memoria de forma simple, el doble efecto memoria de forma, el efecto superelástico etc.

Las aleaciones con memoria de forma, pueden ser empleadas en el diseño de elementos mecánicos que formen parte de algún mecanismo y/o sistema mecánico, aprovechando sus efectos en la solución de algún problema en el diseño de dichos mecanismos.

El efecto memoria de forma simple consiste en que a una cierta temperatura (menor a la "temperatura crítica") el material puede ser deformado de manera aparentemente plástica, y posteriormente recuperar su forma original al ser calentados por encima de dicha temperatura, y mantener la forma recuperada sin importar que el material sea nuevamente enfriado o calentado.

El doble efecto memoria de forma se refiere a que el material, previamente sometido a un tratamiento termomecánico, toma una forma a una temperatura inferior a su temperatura crítica y otra, diferente a la inicial, al ser calentado por encima de dicha temperatura, repitiéndose esto cada vez que se calienta y se enfría el material.

El efecto superelástico se manifiesta en el material cuando se le aplica una carga, y éste experimenta una deformación elástica que llega a ser 10 veces mayor que la que presentan los materiales convencionales. Dicho efecto ocurre cuando el material se encuentra a una temperatura superior a la temperatura crítica. Una característica importante es que esa elasticidad no es lineal. Todos los efectos mencionados se deben a que el material experimenta una transformación martensitica. Es necesario pues, entender esta transformación de fase para estudiar estos materiales.

Entre las aleaciones metálicas que presentan propiedades de memoria de forma se encuentran las de Ni-Ti y las base cobre. Estas últimas comprenden los sistemas: Cu-Zn-Al y Cu-Al-Ni. Todas ellas han sido ampliamente estudiadas a la fecha e incluso en palses como Japón, Francia, Canadá y Estado Unidos están siendo aplicadas en dispositivos de sujeción, como elementos sensores, como los actuadores y en dispositivos odontológicos, entre otros. No obstante, dichas aleaciones presentan algunos problemas en cuanto a su costo, facilidad de producción y conformado. Por tal motivo, las investigaciones en torno a dichas aleaciones han continuado y como resultado de ello han sido desarrolladas nuevas aleaciones.

Recientemente, se han encontrado nuevas aleaciones como la Cu-Al-Be con memoria de forma. Las ventajas que ofrecen estas nuevas aleaciones son: la buena estabilidad térmica, la posibilidad de obtener temperaturas de transformación muy bajas, y de que mantienen un costo razonable.

Dado que las aleaciones del sistema Cu-Al-Be han sido desarrolladas recientemente, hace falta aún realizar diversos estudios que nos permitan caracterizar completamente su comportamiento, en particular uno de los comportamientos que más interesa, para las posibles aplicaciones en ingeniería mecánica, es el efecto superelástico.

Es por esto que el presente trabajo tiene como primer objetivo: estudiar el efecto superelástico de las aleaciones Cu-Al-Be y comparar con el comportamiento presentado por otras aleaciones base cobre conocidas :Cu-Zn-Al y Cu-Al-Ni.

Con miras a poder aplicar la aleación Cu-Al-Be en dispositivos mecánicos surgió el problema de que el comportamiento elástico no es lineal y depende de la temperatura. Se consideró necesario pues, desarrollar modelos que permitan predecir el comportamiento mecánico de elementos fabricados con estas aleaciones. Por tal motivo el segundo objetivo de este trabajo es: "el análisis teórico del comportamiento termomecánico de un elemento tipo viga en cantilever sometido a flexión pura".

Con el fin de comprender mejor el efecto superelástico, en el capitulo 1 se hace una revisión bibliográfica de la transformación martensitica, ya que ésta origina el efecto superelástico. Asimismo, se presentan las hipótesis sobre el origen físico de los efectos presentados en los materiales con memoria de forma. En el segundo capítulo se presentan las características principales de las aleaciones base cobre con memoria de forma y se presenta una breve exposición de los estudios que se han realizado a la fecha sobre las aleaciones Cu-Al-Be.

En el tercer capitulo se exponen todos los detalles sobre la forma en que se realizaron todas las pruebas incluidas en el presente trabajo.

En el Capitulo 4 se presentan y discuten los resultados obtenidos en las pruebas de *comportamiento en tensión*, así como el efecto de la temperatura sobre dicho comportamiento. Por otro lado se realizó un análisis del *comportamiento en flexión*, que sirvió para plantear dos modelos de comportamiento mecánico dependiente de la temperatura.

CAPITULO 1: GENERALIDADES SOBRE EL EFECTO MEN	NORIA DE FORMA
Introducción	
1.1 La transformación martensítica	<u></u> •
1.1.1 Definición.	<ul> <li>A second sec second second sec</li></ul>
1,1.2 Temperaturas de transformación.	an a
1,1.3 Termodinámica.	1. こうにつけいやける 法法が報告 けいやく パー
1.1.4 Características Cristalográficas.	
1.1.5 Clasificación	
1.1.6 Cinética.	The state of the s
1.1.6.1 Nucleación	
1.1.6.2 Crecimiento	
1.2 Efectos relacionados con la transformación marter	nsítica
1.2.1. Efecto memoria de forma simple.	c
1,2.2. El doble efecto memoria de forma (DEMF).	1C
1.3 Superelasticidad	1. CONTRACTOR 10 11
1.3.1 Pseudo elasticidad.	11
1,3.2. Superelasticidad.	12
CAPITULO 2 : ALEACIONES BASE COBRE CON MEMORIA	A DE FORMA 19
2.1 Aleaciones Cu-Zn-Al y Cu-Al-Ni.	_ 19
2.1.1. La transformación martensitica.	20
2.1.2. Temperaturas de transformación.	22
2.1.3. Influencia de las fases de equilibrio en las propied	ades de las aleaciones. 23
2.1.4. Efectos térmicos sobre la transformación martens	ítica24
2.1.4.1. Efectos del betatizado sobre las temperaturas de tra	ansformación 24
2.1.4.2. Influencia de la rapidez de enfriamiento sobre las te	mperaturas de transformación 25
2.1.4.3. Efecto de los tratamientos térmicos sobre el tamaño	o de grano 27
2.1.4.4. Refinadores de grano	27
2.1.4.5. Solidificación rápida y Metalurgia de polvos	28
2.1.5. Superelasticidad en aleaciones base cobre.	28
2.1.5.1 Características de las transformaciones inducidas po	or esfuerzo 30
2.2 Aleaciones Cu-Al-Be	36
2.2.1 Disorama de fases del Cu-Al-Be	36

-

222 Estabilidad térmica		31
2.2.2. Establidad territoria.		- 30
		3
3.1 Preparación de muestras.	a fan de state de state de state de state	47
3.2 Determinación de las Temperaturas de transformac	ión.	42
3.3 Tratamientos térmicos.		_44
3.4 Pruebas mecánicas.	and the state of the state of the	_4
CAPITULO 4 RESULTADOS Y DISCUSION.	the start for the product of	_47
4.1 Comportamiento en tensión	states to the first states of the	_ 47
4.1.1 Ensayos Preliminares.	en de la companya de la	47
4,1,2 Elongación máxima.		_48
4.1.3 Dependencia con la temperatura.		_ 49
4.1.4 Dependencia con la rapidez de deformación.	<u>.</u>	_ 58
4.1.5 Educación de un espécimen por ciclos de superelas	ticidad.	_ 60
4.2 Comportamiento en flexión (en cantilever).		_ 70
4.2.1 Análisis de la Deflexión.		_ 70
4.2.2 Análisis de la Deformación.		_ 81
CONCLUSIONES		_ 84
REFERENCIAS		_ 85

•

-

# CAPITULO 1

### CAPITULO 1: GENERALIDADES SOBRE EL EFECTO MEMORIA DE FORMA.

# Introducción.

Algunas aleaciones tienen la capacidad poco usual, de recuperar su forma original después de haber sido deformadas de manera permanente a baja temperatura, y retoman su forma inicial mediante un simple calentamiento, esta capacidad es el "efecto memoria de forma". Por otro lado ese mismo tipo de aleaciones pueden presentar el llamado "Efecto Pseudoelástico" o "Superelástico" que corresponde a la capacidad de obtener grandes deformaciones elásticas. Estos efectos son una consecuencia de la existencia de una transformación martensítica en estas aleaciones.

#### 1.1 La transformación martensitica.

Existen dos tipos de transformaciones en estado sólido: difusional y displaciva. Las transformaciones difusionales son aquellas en las cuales una nueva fase puéde ser formada sólo por el movimiento aleatorio de los átornos sobre distancias relativamente grandes. Es decir hay difusión y hay cambio en la composición química. En contraste, la transformación displaciva no requiere de tales movimientos, los átornos se mueven de manera cooperativa para formar la nueva fase, desplazándose distancias menores al parámetro de red. De esta manera forman una estructura cristalina más estable pero sin cambio en la composición displaciva es reversible y generalmente progresa en una forma independiente del tiempo, con un movimiento de la interfase, entre las dos fases existentes, limitado sólo por la velocidad del sonido en el material, Las transformaciones martensiticas son generalmente del segundo tipo y se forman por enfriamiento rápido de una fase de alta temperatura llamada fase "mader" o austenita.

# 1.1.1 Definición.

Actualmente la definición mas admitida es la publicada por Cohen M., Olson G.B. y Clapp P.C. [1]. "Es una transformación *displaciva*, de primer orden, con una deformación homogènea de red constituida principalmente por una deformación contante".

La transformación es displaciva cuando no hay difusión, y el movimiento de los átomos es muy pequeño respecto a las distancias interatómicas. No hay entonces cambio en la composición química.

Una transformación es de primer orden cuando durante la misma las dos fases involucradas se diferencian claramente. También por la existencia de una histéresis, es decir, existe un intervalo de temperaturas donde ambas fases coexisten. Además de poseer una entalpía de transformación. Son llamadas de primer orden debido a que se acompañan de una discontinuidad en propiedades como el volumen, la presión, etc., que son primeras derivadas de los potenciales termodinámicos. El cambio de la estructura cristalina del material durante la transformación se manifiesta mediante una deformación homogénea de red de la fase madre, que está formada principalmente por una deformación de corte. Este ccrée produce una deformación macroscópica en la superficie de la muestra, la cual es visible al microscopio óptico. Esta deformación de red puede estar acompañada por desplazamientos de átomos dentro de la malla lo cual es llamado "Shuffle", ver figura 1, 1 (2).



Figura 1.1 : Deformación homogénea de red (corte) con y sin "Shuffle"[2].

En particular el acero sufre una transformación martensitica entre las estructuras austenita (gamma) y martensita (bct: tetragonal centrada en el cuerpo). Bain propuso un modelo para la obtención de una fase a partir de la otra, donde la fase austenita FCC (cúbica centrada en las caras) se convierte en la fase martensita (bct) mediante una compresión a lo largo de un eje y una expansión en los otros dos ejes. La figura 1.2 muestra el modelo[3].



Fig. 1.2: Diagrama esquemático de la "Deformación de Bain".

A finales del siglo pasado Martens identificó una nueva fase del acero, obtenida mediante un templado, que fue relacionada con el endurecimiento de este material. En 1895 esta fase fue

Ilamada martensita en consideración a su investigación[4]. Sin embargo el término *martensita* se ha generalizado a todas las fases obtenidas de la misma manera (mediante un templado). Las transformaciones martensíticas se han observado en todo tipo de materiales : gases solidificados, superconductores ), aleaciones metálicas, cerámicas, polímeros y también en estructuras biológicas [5].

#### 1.1.2 Temperaturas de transformación.

Todas las transformaciones de tipo martensitico tienen temperaturas características que definen los puntos de inicio y fin de la transformación, ver figura .1.3.



Figura 1.3. Ciclo de transformación martensitica.

Las temperaturas M, y M, corresponden al principio y al fin de la transformación directa: de austenita a martensita. De la misma manera A, y A, estan definidas como el principio y el fin de la transformación inversa: martensita a austenita. En las aleaciones metálicas estos cuatro puntos de transformación dependen esencialmente de la composición química y de la historia térmica que hayan sufrido las aleaciones.

Las temperaturas  $M_{\infty}$  y  $A_{\infty}$  están definidas como las temperaturas donde el material está un 50 % transformado. La histéresis está definida como la diferencia entre esas dos temperaturas (ver figura 1.3). La histéresis de transformación depende principalmente del tipo de aleación y de las estructuras de las fases involucradas.

El porcentaje de fase transformada representado en el eje y de la figura 1.3 se obtiene generalmente integrando el pico de la entalpia de transformación (en DSC calorimetría diferencial de Barrido), considerando que la fracción de fase transformada es proporcional al calor desprendido durante la transformación. En ese contexto la definición mas aceptada de la temperatura M<sub>2</sub> corresponde al 10 % de martensita transformada.

Asimismo pueden utilizarse los valores de cualquier propiedad física que sufra una discontinuidad durante la transformación. Por ejemplo en los ensayos de resistividad eléctrica o bien del cambio en el flujo de calor a través del material (cambio en la conductividad térmica) se pueden determinar las temperaturas de transformación. Una gráfica en la que se usó el cambio en la resistividad eléctrica para encontrar las temperaturas de transformación se muestra en la Figura 1.4 [6].





# 1.1.3 Termodinámica.

Si partimos del hecho de que la transformación martensitica no genera un cambio en la composición química, ésta puede ser considerada desde el punto de vista termodinàmico como un sistema de un sólo componente. La fase en equilibrio es aquella donde la energia libre es la más baja. La figura 1.5 muestra esquemàticamente la variación de la energia de la fase austenitica (G<sub>4</sub>) y martensitica (G<sub>6</sub>). La temperatura de equilibrio esta termodinàmico comienza sino hasta que la temperatura  $\Delta G_{a,v,j} = G_{v}$ - $G_{a} = 0$ , es llamada  $T_{c}$ . La transformación no comienza suplementaria :  $\Delta G_{a,v,j}$  para vencer las barreras energéticas de otro tipo : germinación de la martensita, la interacción entre variantes<sup>10</sup> de martensita y las deformaciones elásticas y/o plásticas creadas por la martensita dentro de la sustenita.

and the second of the second second

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ver sección 1.1.4.

En el caso de las transformaciones no termolelásticas(<sup>2</sup>) o de tipo "burst", esta barrera energética es muy grande, entre otros por el hecho del intenso cambio en el volumen entre las dos fases, lo que implica una gran histéresis. Esto es precisamente el caso de los aceros.



Figura 1.5 Variación de la energía libre de cada una de las fases en función de la temperatura.

#### 1.1.4 Características Cristalográficas.

En la escala microscópica (microscopio óptico) la interfase austenita-martensita es un plano invariante llamado "plano de hábito". En primera aproximación la transformación se traduce por una deformación de corte paralela al plano de hábito. La figura 1.6 muestra esquemáticamente la aparición de una plaqueta única en un monocristal [2].



Figura 1.6: Efecto de una raya testigo del relieve de la superficie debido al surgimiento de una plaqueta de martensita [2].

<sup>2</sup> Ver §1.1.5.

A partir de un monocristal de austenita se pueden formar 24 diferentes variantes de martensita. Estas variantes se diferencian entre sí por la orientación de su plano de hábito y por la dirección de la deformación de corte. Las variantes equiprobables se forman de manera que tal que compensan sus deformaciones respectivas (bajo el efecto de los esfuerzos internos) : se forma un grupo de variantes llamadas *autoacomodantes*, el cual genera una transformación sin deformación macroscópica significativa, como puede verse en la Figura 1.7 [7, 8].





#### 1.1.5 Clasificación

Según la amplitud de la histéresis las transformaciones martensiticas pueden ser clasificadas de tipo Burst o bien de tipo termoelásticas.

Las transiciones de tipo burst tienen una histèresis importante debido a que la deformación producida durante la transición es bastante grande (ver figura 1.8-a). Por otro lado la rapidez de transformación puede alcanzar la velocidad del sonido dentro del material. El acero es un buen ejemplo de este material presentando esta característica.

Las transiciones termoelásticas tienen una histéresis débil, lo que explica el porqué son reversibles. Este crecimiento se realiza mediante una sucesión de posiciones de equilibrio en función de las fuerzas que están presentes: la motriz debido a la diferencia de energía libre ente las dos fases y resistiva debido a la energía elástica almacenada y de la energía de interfase. La rapidez de crecimiento está gobernada por la del enframiento. Existen dos tipos de transformación termoelástica: El tipo I presentado en la Figura 1.8b) que muestra un intervalo de (M<sub>s</sub>-M<sub>s</sub>) ó (A<sub>r</sub>-A<sub>s</sub>) pequeño, y el tipo II de intervalo grande (Figura 1.8c) que es el caso del Ti-Ni. La termoelásticidad es generalmente una condición necesaria para tener el efecto memoria de forma y la superelasticidad. Sin embargo, ciertos aceros presentan el efecto memoria, a pesar de que su histéresis es mucho mayor a la de las termoelásticas [9].



Figura 1.8 : Tipos de transformaciones martensíticas.

# 1.1.6 Cinética.

La transformación de fase martensitica ocurre mediante dos pasos: la nucleación y el crecimiento subsecuente.

### 1.1.6.1 Nucleación

La nucleación es el conjunto de fenómenos que preceden y conducen a la aparición del primer volumen de martensita a partir de la fase madre (austenita). La nucleación se da por etapas sucesivas desde una etapa de coherencia total hasta una etapa de incoherencia, donde se forma una superfície entre la matriz y la nueva fase.

La nucleación homogènea corresponde a la formación de los núcleo de martensita dentro de la austenita, sin la ayuda de imperfecciones de red o sitios de nucleación diferentes a la austenita misma. En la teoría clásica de la nucleación homogénea, la energía para activar la nucleación proviene sólo de las fluctuaciones térmicas. Pero esta energía calculada es dos órdenes de magnitud mas grande que las presentadas por las martensitas termoelásticas. Es claro que la nucleación debe ser heterogénea.

La nucleación heterogénea necesita de sitios de nucleación preferencial donde la energía necesaria para formar un núcleo es menor que la requerida para la nucleación homogénea. Los sitios de nucleación preferencial pueden ser las imperfecciones de la estructura de la fase austenítica.

Cohen considera que existen embriones preexistentes en la matriz, y da las condiciones de crecimiento de esos embriones [10]. Este es entonces un modelo de crecimiento. Desde el punto de vista de este autor estos embriones consisten en un elipsoide aplastado con una interfase semicoherente con la matriz, constituidos de bucles de dislocaciones. Pero los embriones necesarios de tamaño 60 nm ( en el caso del Fe-Ni ) nunca han sido observados, a pesar de numerosas observaciones en microscopia electrónica y topografía X.

Ashiri a a araa

Kajiwara demostró que en las aleaciones de Fe-Ni, Fe-Ni-C, Fe-Cr-C, que el accomodamiento de la deformación plástica debida al cambio de forma en la austenita, es un paso primordial de la nucleación. El reportó que las dislocaciones por ellas mismas no participan como sitios de nucleación favorable, sino mas bien para acomodar plásticamente la deformación (11).

Easterling y Tholen consideran la interacción elástica entre las dislocaciones preexistentes y un germen de martensita. Esos grupos de dislocaciones forman sitios de germinación de martensita convenientes. Su campo de deformación puede interaccionar favorablemente con el campo de deformación relacionado con la deformación de Bain, y disminuir así la barrera energética de la germinación. Aquí la dislocación no participa en la transformación mas que a través de su campo de deformación. Esos autores notaron que la energía de deformación del embrión disminuye por maclado durante su crecimiento. Posteriormente, el crecimiento se prosigue mediante un mecanismo de deslizamiento de dislocaciones en la interfase, aquí también el maclado disminuye la energía necesaria [12].

Mas tarde Olson y Cohen propusieron una teoría a partir de los defectos cristalinos de la matriz, donde la martensita aparece durante las etapas sucesivas: una etapa partiendo de un estado de coherencia total y llegando a un estado de incoherencia. La primera etapa de falla es la disociación de dislocaciones. El volumen contenido en el interior de éstas se convierte en el germen de martensita [13].

Recientemente, Guénin ha desarrollado un modelo de nucleación de la martensita basado en el concepto de "modo suave localizado". La nucleación de la martensita tendría lugar en las zonas mecánicamente inestables, situadas en la proximidad de los defectos de la red, siendo las dislocaciones e: tipo principal de defecto [14, 15].

Esos diferentes modelos presentan el importante papel que tienen los defectos y particularmente las dislocaciones. Desde el punto de vista experimental, numerosos estudios se han realizado con el fin de visualizar los primeros estados de la nucleación. Ultimamente se ha podido confirmar que la nucleación de la martensita es heterogènea y se lleva a cabo sobre o muy cerca de sitios particulares (inclusiones, concentración de dislocaciones, defectos de superficie): S. Muto mediante microscopia electrónica en Fe3-Pt, T. Saburi y S. Nenno para la aleación Ti-Ni-Cu, C. Jourdan y colaboradores para el Titanio en topografía X [16].

# 1.1.6.2 Crecimiento

El crecimiento es el periodo de desarrollo y propagación de la martensita una vez que sus primeros gérmenes se han formado. Este crecimiento se realiza por el movimiento de interfases, algunas veces muy lentos, otras veces muy rápidos. Un estudio mas fino acoplado a mediciones de emisión acústica ha mostrado , durante un enfriamiento lento, que las interfases progresan por sáltos muy rápidos aún si la velocidad aparentemente global es débil [17]. Tal parece que la velocidad máxima de propagación de las interfases es una fracción importante de la velocidad del sonido : 60 % según las mediciones de Mañosa et al en aleaciones Cu-Zn-Al (17).

Recientemente Minfa et al parten del hecho de que la germinación es un proceso heterogéneo. Las heterogenidades están ligadas a la existencia de una distribución de defectos preexistentes (sitios de germinación) y por defectos generados de manera autocatalítica (suponiéndo aquí que éstos poseen una distribución gaussiana). 1.2 Efectos relacionados con la transformación martensitica

La transformación martensítica de (tipo termoelástico) es la responsable de los efectos: memoria de forma simple, doble efecto memoria de forma y el efecto superelástico entre otros. En esta sección se discute el efecto memoria de forma simple y el doble.

1.2.1. Efecto memoria de forma simple.

El efecto memoria de forma simple es la recuperación (por calentamiento) de una forma de alta temperatura (pre definida) desde una forma de baja temperatura (obtenida por deformación) [18]. La figura 1.9 presenta un esquema de este efecto de forma macroscópica.



Figura 1.10. Efecto memoria de forma simple desde el punto de vista de las variantes de martensita

La figura 1.10 muestra este comportamiento desde el punto de vista de las variantes de martensita, en un diagrama temperatura - esfuerzo - deformación (T-o-c). Si se parte de una muestra que está en estado austenínco (T > A<sub>f</sub>) punto 1, y se le enfría por debajo de M<sub>f</sub> la muestra se hace martensítica (2), y las variantes así producidas están repartidas mas o menos al azar.

La aplicación de un esfuerzo en fase martensitica provoca la reorientación de ciertas variantes de martensita, produciendo una deformación macroscópica (3), al quitar el esfuerzo no todas las variantes regresan a su orientación inicial : subsiste entonces una deformación (4). Las variantes, aunque estan repartidas de manera diferente, son una salida del mismo monocristal de austenita original, en el cual éstas se retransforman por calentamiento, recuperando así la forma inicial (1).

1.2.2. El doble efecto memoria de forma (DEMF).

Después de un tratamiento termomecánico particular llamado "educación" un comportamiento análogo al de la fig. 1,10 se presenta sin que se aplique esfuerzo exterior. Se trata del doble efecto memoria de forma que corresponde al paso reversible de una forma a "alta" temperatura a una forma de "baja" temperatura. El comportamiento se ilustra en la fig. 1,11.

Este efecto pone en juego durante el enfriamiento la nucleación y el crecimiento de una variante particular (o de un número limitado de variantes) de mantensita. Esto favorece la deformación en la dirección donde el esfuerzo de educación había sido aplicado, mientras que las otras variantes no aparecen o aparecen muy poco. Durante el calentamiento el efecto memoria de forma simple se produce llevando al matenal a la forma inicial.



Fig. 1.11 Esquema del doble efecto memoria de forma

#### 1.3 Superelasticidad

#### 1.3.1 Pseudo elasticidad.

La pseudo elasticidad es una variante del evento memoria de forma que se diferencia de los otros efectos en que es totalmente isotérmico. En general, cualquier no-linialidad en la curva esfuerzo deformación durante la descarga se considera como pseudo elasticidad, dos ejemplos típicos del este comportamiento son mostrados en las fig. 1.12 y 1.13.

El comportamiento que se aprecia en la curva de la Figura 1.12 es conocido como rpseudo-maclado" o pseudoelasticidad por maclado" y éste ocurre generalmente a una temperatura inferior a M. La característica macroscópica de este comportamiento es que presenta una pequeña no-linelidad en la curva de descarga. En este tipo de pseudoelasticidad se parte de un material en estado completamente martensitico. La aplicación de un esfuerzo produce el crecimiento de las variantes de martensita que son favorecidas por dicho esfuerzo. Este crecimiento hace que las otras variantes (producidas durante el enfriamiento) decrezcan. Al descargar sólo algunas de las variantes se recuperan y esto explica el porque de la deformación permanente.



Figura 1.12. Psedoelasticidad por maclado

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Originalmente el término de mada se utilizó para denotar a las variantes de martensita.



Figura 1.13: Comportamiento superelástico.

La Figura 1.13 muestra otro tipo de pseudo elasticidad que consiste en lo siguiente: A una temperatura supenor a A, el matenal Bede ser deformado elásticamente hasta 10 veces más que un metal convencional, es decir regresa totalmente a su forma original al descargar. Debido a esta capacidad de lograr deformaciones recuperable considerables, este tipo de pseudo elasticidad es llamado "Superelasticidad". Este fenómeno ocurre porque la transformación martensitica puede ser inducida por esfuerzo. Durante la transformación solo se generan las variantes de martensita que son favorecidas por el esfuerzo aplicado. Se puede ver claramente que el comportamiento superelástico se caracteriza por la presencia de una meseta tanto en la curva carga como en la de descarga. Dichas mesetas solo pueden ser observas en monocristales sin embargo en policristales, en lugar de las mesetas, se aprecia un cambio de pendiente (ver



Figura 1.14; Efecto Superelástico para un monocristal y un policristal.

# 1.3.2. Superelasticidad.

La superelasticidad requiere que ocurra una transformación inducida por esfuerzo. En nuestro caso una fase martensítica es inclucida al esforzar una fase austenítica, lo que quiere decir que

es posible inducir una transformación martensítica no sólo por enfriamiento sino que también al aplicar un esfuerzo. Lo anterior es posible debido que la formación de la martensita es un proceso termoelástico.

La formación de la martensita es un proceso termoelástico en el sentido de que al ir disminuyendo la temperatura (entre  $M_s$  y  $M_s$ ) obtenemos un ligero crecimiento de las placas de martensita existentes y la nucleación de otras, pero si la temperatura ahora se va incrementando las placas de martensita que recién se habían formado desaparecen y aquellas que crecieron ligeramente (durante el enfinamiento) se contraen.

Lo anterior significa que hay una equivalencia entre esfuerzo y temperatura, de tal forma que una disminución en la temperatura es equivalente a un incremento en el esfuerzo ya que ambos estabilizan la martensita [6].

A la martensita formada mediante la aplicación de un esfuerzo se le denomina "Martensita Inducida por Esfuerzo" (MIE) y la fuerza motriz necesaria para la transformación es ahora mecánica en lugar de la térmica. Obviamente para inducir martensita por esfuerzo se tiene que estar por encima de A.

El esfuerzo requerido para formar MIE incrementa al incrementar la temperatura como se muestra en la fig.1.15 [6]. La vanación del dicho esfuerzo incrementa linealmente con la temperatura (ver figura1.16 [6]). Este comportamiento obedece la ecuación de Clausius-Clapeyron, la cual está descrita con la manera siguiente :

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

donde P es la presión, T es la temperatura.  $\Delta H$  es el calor latente de transformación y  $\Delta V$  es el cambio de volumen debido a la transformación. Esta ecuación escrita de esa forma ha sido tradicionalmente usada por los químicos, pero los metalurgistas la usan en una forma equivalente:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial M_s^{\sigma}} = -\frac{\Delta H}{T\varepsilon_*}$$

donde  $\Delta H$  y T tienen el mismo significado que antes, mientras que  $\sigma$ ,  $M_s^\sigma$  y  $\epsilon_0$  son respectivamente, el esfuerzo aplicado, la temperatura  $M_s^{\sigma}$  " trasladada"<sup>4</sup> y la deformación por transformación en la dirección del esfuerzo aplicado.

<sup>\*</sup> Es decir que al aplicar el esfuerzo la temperatura de transformación es modificada.



Figura 1.15: Curvas esfuerzo - deformacion para un monocristal de Cu-Zn esforzado en tensión a distintas temperatura por encima de M.[6].



Figura 1.16: Gráfica que relaciona el esfuerzo necesario para inducir martensitica (y su reversión) en función de la temperatura (por encima de M<sub>s</sub>. Se aprecia como ambos siguen la relación de Clausius -Clapeyron [6].

El esfuerzo necesario para formar MIE continua incrementando con la temperatura hasta llegar a un cierto valor  $M_e$ , por encima del cual el esfuerzo es más grande que el necesario para mover las dislocaciones en el material y producir deformación plástica. Esto hace que la temperatura  $M_e$  sea la temperatura más alta a la cual es posible obtener MIE. Entonces, el intervalo de temperaturas para obtener MIE está entre  $M_a$  y  $M_e$ .

La ecuación de Clausius-Clapeyron funciona tanto para el caso isotérmico (ver figura 1.16) como para el caso no isotérmicos. Esto quiere decir que se puede mántener constante la temperatura y medir el esfuerzo necesario para formar martensita o bien, aplicar una carga constante y medir la

temperatura  $M_S^\sigma$ . En realidad todas las temperaturas de transformación (M<sub>5</sub>, M<sub>6</sub>, A<sub>8</sub> y A<sub>7</sub>) están afectadas por el esfuerzo de la misma manera (ver fig. 1.17). Lo anterior implica que la razón:  $d\sigma$ 

 $\frac{2G}{dM_S^{\prime\prime}}$  es llamada razón de esfuerzo, y es la relación fundamental del efecto superelástico en

aleaciones con memoria de forma.





#### aplicada[6]

La Figura 1.18 muestra una curva esfuerzo-deformación superelastica para una aleación con memoria de forma (AMF) con composición Cu-39,8%Zn. La meseta superior corresponde a la formación de martensita bajo esfuerzo mientras que la meseta inferior representa la reversión de la Martensita inducida por esfuerzo (MIE) formada cuando el esfuerzo es retirado. En dícha figura se puede observar que se logró una deformación de aproximadamente un 9% y que fue completamente recuperada durante la descarga: Esto puede ser visto como una efecto memoria de forma mecánico.



Figura 1,18: Curva esfuerzo-deformación para una aleación Cu-Zn con memoria de forma cargada a una temperatura mayor a A. La transformación manensitica es inducida por esfuerzo, v al desaparecer el mismo, la manensita se hace inestable y desaparecel61.

Cuando se induce martensita por esfuerzo, en realidad se está induciendo sólo una variante de martensita, que corresponde a aquella que es mas favorecida por el esfuerzo. En la Figura. 1.19 se ve claramente que sólo unas cuantas placas de martensita SIM se han formado (aquellas con un plano de hábito que es congruente con respecto a la dirección del esfuerzo aplicado). Lo anterior significa que al inducir una sola variante, la deformación resultante produce una máxima elongación en la dirección del esfuerzo. En la Figura. 1.19b se muestra el mismo espécimén a un nivel de esfuerzo más alto, donde se aprecian muchas más placas de SIM de la misma variante.



Figura 1.19: La formación de una sola variante de martensita en un monocristal de Cu-Zn cargado

# a una temperatura mayor a M.[6].

Debido a que una sola variante de martensita se forma con el esfuerzo, el cambio de forma (elongación) del especimen es completamente recuperado al retirar el esfuerzo. Esta situación es diferente a la del caso de la martensita "inducida térmicamente" ya que en ese caso las variantes son al autoacomodantes<sup>5</sup> y por ello no hay un cambio de forma macroscópico.

El comportamiento mecánico de las AMF se resume gráficamente en la Figura 1.20. En el extremo posterior de la gráfica, en el plano esfuerzo-deformación ( $\sigma$ - $\epsilon$ ), se muestra la curva que resulta al deformar una muestra a una temperatura inferior a Mr. La deformación inducida es de aproximadamente un 4%, una vez que el esfuerzo se quita, y es recuperada cuando es calentada entre As y A. (plano s-T). A una temperatura superior a Ms, pero menor a Ms, se forma la martensita MIE y se puede apreciar la histèresis de superelasticidad. A una temperatura mayor que M<sub>a</sub> ya no se aprecia la formación de la martensita MIE en el plano  $\sigma$ -e, en su lugar se ve como el material presenta una deformación plástica convencional,

<sup>5</sup> Ver § 1.1.4.



Figura 1.20: Diagrama tridimensional esfuerzo-deformación-temperatura que muestra los diferentes comportamientos mecánicos que presenta una aleación Ti-Ni en un intervalo de temperaturas que desde T<Mr, hasta T>Me[6]

# CAPITULO 2

### CAPITULO 2 : ALEACIONES BASE COBRE CON MEMORIA DE FORMA

Las aleaciones con memoria de forma que en la actualidad son más comercializadas son las de los sistemas: Ni-Ti y las base cobre (tales como Cu-Zn-Al y Cu-Al-Ni).

Las aleaciones del sistema Ni-Ti generalmente presentan mejores propiedades de memoria de forma y de resistencia a la corrosión que las aleaciones base cobre. Sin embargo resulta muy costosa su producción y su conformado. Por ello, en muchas aplicaciones, las aleaciones base cobre ofrecen una alternativa más económica que las de Ni-Ti.

En un principio las aleaciones base cobre presentaban algunos problemas relacionados con fallas intergranulares, debido al crecimiento de grano que generalmente se obtiene durante los tratamientos térmicos que se requieren para adquirir sus propiedades. El tamaño de grano grande produce dicha fragilidad en las fronteras de grano.

Los problemas de crecimiento del grano han sido superados gracias al desarrollo de refinadores, y en la actualidad las aleaciones base cobre son más competitivas que las de Ni-Ti, sobre todo cuando son usadas como actuadores termomecánicos en los que tradicionalmente se usaban bimetales (termostatos, etc).

#### 2,1 Aleaciones Cu-Zn-Al y Cu-Al-Ni.

Las aleaciones base cobre, con memoria de forma, se derivan de tres sistemas de aleaciones binarias: Cu-Zn, Cu-Al y Cu-Sn (ver fig. 2.1). Las aleaciones Cu-Sn tienen el inconveniente de que son poco estables a temperaturas no muy altas respecto a la ambiente. Es por ello que estas aleaciones han sido más de interés para estudios de laboratorio (estudios de envejecimiento) que como aleaciones con memoria de forma con potencial comercial.

Las propiedades de memoria de forma de las aleaciones con memoria de forma base cobre son muy sensibles a los contenidos de los elementos aleantes. Dichos aleantes son adicionados para ajustar la temperatura de transformación martensitica y para mejorar la estabilidad térmica o bien para mejorar sus propiedades mecánicas.

A partir de los sistemas binarios: Cu-Zn y Cu-Al se han desarrollado aleaciones temarias. Las aleaciones ternarias base Cu-Zn generalmente contienen como tercer aleante Al, Si, Sn, Ga o Mn. Las aleaciones temaria base Cu-Al, por otra parte, tiene como elementos aleantes al Ni, Be, Zn o Mn.



Figura 2.1: Sistemas de aleaciones base cobre con memoria de forma.

Además de las aleaciones ternaria citadas en el párrafo anterior se han desarrollada aleaciones cuatemarias tales como Cu-Zn-Al-Ni[19] Cu-Zn-Al-Mn [20]y Cu-Al-Ni-Mn [21]

Las aleaciones base cobre, que en la actualidad son mas comerciales son las del Cu-Zn-Al y Cu-Al-Ni, ya sea en su forma i ternaria o bien cuatemaria (con el Mn, Ni y otros como el cuarto aleante). Estas aleaciones son a menudo modificadas con la adición de afinadores de grano tales como B. Ce, Co, Fe, Ti, V y Zr [22,23, 24,25,25 y 26]

2.1.1. La transformación martensitica.

En los diagramas de fases de aleaciones con memoria de forma base cobre, oro y plata se puede apreciar una fase, estable a alta temperatura, que es la fase beta. Esta fase tiene una estructura cristalina cúbica centrada y sufre la transformación martensitica al enfriarla. La fase beta es metaestable a temperatura ambiente (ya que es obtenida por templado desde una temperatura donde es estable) y sufre la transformación martensitica a una temperatura que depende de la composición química de la aleación.

La estructura de la fase beta obtenida mediante templado puede ser ordenada o desordenada. El orden corresponde a la manera en que los diferentes elementos de la aleación se ordenan en la estructura cristalina, como se aprecia en la Figura 2.2. En aleaciones binarias este orden corresponde a estructuras del tipo B2 o D0<sub>3</sub> mientras que en las aleaciones ternarias se presenta adicionalmente orden del tipo L2<sub>1</sub>. Por su parte la fase beta desordenada es conocida como A2 (cúbica centrada).

-



Figura 2.2: Diferentes tipos de estructuras que se presentan en la fase  $\beta$  (metaestable) de las

aleaciones base Cu-Al con memoria de forma.

Existen varios tipos de martensita que pueden obtenerse a partir de las estructuras de la fase beta metaestable. La estructura de las martensitas pueden ser ordenadas o desordenadas dependiendo de la composición química de la aleación y del orden de la fase madre (beta) que la origina. Durante la transformación, la martensita hereda el mismo ordenamiento de la austenita, lo cual es llamado orden inherente.

Las martensitas ordenadas poseen estructuras de los tipos: 1SR ( $\beta$ , '), 6R ( $\alpha$ , ') o 2H ( $\gamma$ , ') mientras que las martensitas desordenas poseen por lo general estructuras del tipo 9R( $\beta$ ') como se muestra en la Figura 2.3.

Las martensitas térmicamente inducidas en ambas aleaciones; Cu-Zn-Al y Cu-Al-Ni consisten predominantemente de martensitas  $\beta'$ (ordenada o desordenada), mientras que martensitas  $\gamma'$  (odenada o desordenada) se encuentran más bien en aleaciones con alto contenido de Al. En ambos sistemas la estabilidad de la martensita  $\gamma'$  incrementa con el contenido de Al. Es decir que se puede tener una combinación de ambos tipos de martensita[27]. Sin embargo, esta martensita genera una transformación menos termoelástica que la obtenida por la  $\beta'$ .

Las martensitas inducidas por esfuerzo normalmente tienen la misma estructura que las martensitas inducidas térmicamente. Las martensitas  $\alpha' \neq \beta'$  pueden también ser inducidas por esfuerzo a partir de la martensita  $\gamma'$  (ver sección 2.1.5.1). La estabilidad de cada martensita depende tanto del esfuerzo como de la temperatura.

21





2.1.2. Temperaturas de transformación.

La temperatura de transformación martensitica es muy sensible a pequeñas variaciones en la composición de la aleación. Como una primera aproximación, se ha encontrado que las temperaturas de transformación siguen una relación lineal con los contenidos de los aleantes. Una muestra de lo anterior se puede ver en las siguientes realaciones:

Para Cu-Zn-Al [29 y 30]

As (°C)= 2117 - 58.79(wt%Zn) - 149.64(wt%Al)

M<sub>s</sub> (°C)= 2212 - 66.9(1.355(at%Al) + (at%Zn))

Cu-Al-Ni [21]

M<sub>s</sub> (°C)= 2020 - 45(wt%Ni) - 134(wt% Al)

Estas relaciones han sido obtenidas de los trabajos realizados sobre aleaciones correspondientes y representan una buena aproximación para conocer las temperaturas de transformación. No obstante, como se indicó en el punto 1.1.2, dichas temperaturas dependen también de la historia térmica del material. Dicha influencia es aclarada en la sección 2.1,4 del presente capitulo.

La temperatura de transformación martensitica de ambas aleaciones, Cu-Zn-AI y Cu-AI-NI, puede ser manipulada en un amplio intervalo de valores pero los limites superiores prácticos son 120º y 200°C respectivamente. Por encima de esas temperaturas la transformación tiende a ser inestable debido a los efectos del envejecimiento, lo cual corresponde a la precipicipitación de las fases de equilibrio.
2.1.3. Influencia de las fases de equilibrio en las propiedades de las aleaciones.

La Figura 2.4 muestra una corte (a 6 wt% Al) del diagrama de fases ternario del Cu-Zn-Al. La composición de las aleaciones con memoría de forma de Cu-Zn-Al con temperaturas de transformación prácticas, contienen composiciones hippeutectoides. En esta zona se aprecian las fases de equilibrio  $\alpha \vee \beta$  a temperaturas cercanas a 400°C v  $\vee$  a bajas temperaturas.

La buena proporción de la fase a permite que la aleación pueda ser deformada en frío, va que la fase alfa es muy maleable (FCC), y según Wu [31] se puede deformar hasta 20% en frio. Esto es mas conveniente que tratar de deformar al material en fase beta.



Figura 2.4: Corte del diagrama de fases ternario del Cu-Zn-Al para 6 % peso de Al [ ternario del Cu-Al-Ni para 3 % peso de Ni [32].

Figura 2.5: Corte del diagrama de fases 1331.

El incremento en el contenido de Al ocasiona que la composición de la aleación se acerque a la eutectoide y eventualmente llegue a la región hiper-eutectoide . En consecuencia, al aumentar el contenido de Al la cantidad de la fase dúctil (a) decrece gradualmente y es reemplazada por fase

- and the second second

γ (que es más frágil) lo que ocasiona que la capacidad para el trabajo en frío del material disminuya.

Un diagrama de fases similar es el del Cu-Al-Ni mostrado en la Figura 2.5, donde se pueden localizar las composiciones útiles están en la zona eutectoide y/o hipereutectoide. Estas aleaciones presentan baja ductilidad a bajas temperaturas, debido a la presencia de la fase  $\gamma$  en la microestructura. Esta fase es muy frágil, por lo que estas aleaciones sólo pueden ser trabajadas en caliente (en la región de la fase 8).

La presencia de Ni en las aleaciones Cu-Al-Ni traslada el punto eutectoide del Cu-Al a composiciones mayores de aluminio lo que retarda la descomposición hypereutectoide. Contenidos de Ni amba de 4%, por ejemplo, ayudan a reducur la hystèresis de transformación. No obstante se recomienda que el contenido de Ni sea menor al 7%, ya que de lo contrario se puede afectar la capacidad para trabajar en caliente al material.

Las aleaciones con memoria de forma base cobre cuaternarias que contienen Mn como cuarto aleante superan algunos de los problemas mencionados en los párrafos anteriores. El Mn tiene un efecto similar al del Ni en las aleaciones Cu-Al-Ni; desplazando el punto eutectoide del Cu-Al a la región mayores contenidos de Alumínio.

En aleaciones de Cu-Zn-Al, el Mn permite un alto contenido de Al sin que se afecte considerablemente su capacidad para trabajarlo en frio. En aleaciones de Cu-Al-Ni, al sustituir Al con Mn puede conseguirse una aleación cercana a la eutectoide.

### 2.1.4. Efectos térmicos sobre la transformación martensítica

Como se menciono en la sección 2.1.1 las aleaciones base cobre con memoria de forma tienen que ser sometidas a un tratamiento térmico de templado para adquirir sus propiedades. Dicho tratamiento difiere del practicado en los aceros en que, en este caso, la fase que se "congela" es la fase beta y no la martensisita directamente. Dicho tratamiento se denomina *betatizado*, y corresponde al congelamiento de la fase beta de alta temperatura.

Adicionalmente, al templado de las aleaciones con memoria de forma base cobre, se incluyen pasos de enfriamiento intermedios que tienen por objeto estabilizar las temperaturas de transformación. Dicho tratamiento se denomina puesta en orden. Este tratamiento sirve en parte para estabilizar la austenita y formar preferencialmente un tipo de orden de la fase beta.

Debido a la naturaleza metaestable, tanto de la fase macre  $\beta$  como de la fase martensitica de estas aleaciones, la exposición a temperaturas relativamente altas pueden producir la precipitación de las fases de equilibrio (envejecimiento). Esto afecta directamente las propiedades de memoria de forma de las aleaciones. En particular, las temperaturas de transformación (M<sub>S</sub>, M<sub>f</sub>, A<sub>S</sub> y A<sub>f</sub>) se ven seriamente afectadas por los tratamientos térmicos, o bien por las subsecuentes exposiciones térmicas durante el servicio.

2.1.4.1. Efectos del betatizado sobre las temperaturas de transformación.

El efecto del betatizado sobre las temperaturas de transformación de las AMF base cobre pueden verse en la Figura 2.6. En dicha figura se aprecia la variación de las temperaturas  $M_c$ ,  $M_r$ ,  $A_s$  y  $A_r$  en función de la temperatura de betatizado, para dos tiempos de betatizado. El resultado es que todas las temperaturas de transformación se incrementan cuando aumenta la temperatura de

betatizado. Este efecto, está relacionado con el crecimiento de grano durante el betatizado y responde a la relación de Hall-Petch.



Figura 2.6: Temperaturas de transformación en función de la temperatura de betatizado (para 2 tiempos distintos) para la aleación Cu-20.6Zn-0.1Zr [29].

2.1.4.2. Influencia de la rapidez de enfriamiento sobre las temperaturas de transformación.

En las aleaciones base cobre las temperaturas de transformación son muy sensibles a la rapidez de enfriamiento. En particular, cuando se enfria rápidamente la fase ß de la aleación Cu-Zn-Al, presenta una inestabilidad inicial de sus temperaturas de transformación. Por otro lado, la misma aleación enfriada directamente hásta obtener su fase mantensitica da como resultado una mantensita estable con temperaturas de transformación más altas que las nominales.

Se pueden obtener temperaturas de transformación estables mediante post-templado o bien mediante templado escalonado, sin embargo en las aleaciones Cu-Zn-Al las temperaturas de transformación siguen siendo muy sensibles a la rapidez de enfriamiento lo que constituye uno de los principales inconvenientes de éstas. Este fenomeno se atribuye a que durante el templado se atrapa un gran número de vacancias, las cuales a temperatura ambiente difunden lentamente, modificando las proporciones de la fase ordenada B2 y DO<sub>3</sub>.

En la Figura 2.7-(b) se muestra la variación de las temperaturas de transformación de una aleación de Cu-Zn-Al respecto a la distancia a la superficie templada. La sección correspondiente a los primeros 10 mm muestran transformación martensitica en temperaturas consistentes. Conforme la micro estructura empieza a presentar las fases de equilibrio, tales como las fases q, y q, las temperaturas de transformación decaen significativamente y la histéresis es más ancha. A distancias mayores a 20 mm de la superficie templada, ya no se detecta transformación martensitica alguna.



Complete Market and Complete State

Figura 2.7: (a) Cambios en la microestructura de un espécimen de Cu-Zn-AI a distintas la superficie templada. (b) Variación de las temperaturas de transformación con respecto a la distancia a la superficie templada del mismo espécimen[31].

En contraste con el comportamiento observado en la aleación Cu-Zn-Al, en un espécimen de Cu-Al-Ni-Mn ( sometido a l mismo tratamiento) se aprecia una estructura totalmente martensitica a través de todo el espécimen (ver Figura 2.8-a).

Pese a lo anterior, las temperaturas de transformación presentan una fuerte dependencia con la rapidez de enframiento como puede verse en la Figura 2.8-b. En áreas cercanas a la superficie templada, la transformación martensitica ocurre a temperaturas cercanas a las nominales mientras que al aumentar la distancia a la superficie templada las temperaturas de transformación crecen gradualmente y tienden a un valor constante. Dicho efecto es similar a el de un envejecimiento isotérmico en una aleación de Cu-Al-Ni templada.



Figura 2.8: (a) Cambios en la microestructura de un espécimen de Cu-Al-Ni-Mn-Ti a diferentes

distancias de la superficie templada. (b) Variación de las temperaturas de transformación a

diferentes distancias de la superficie templada para el mismo espécimen de Cu-Al-Ni-Mn-Ti [31]

2.1.4.3. Efecto de los tratamientos térmicos sobre el tamaño de grano,

Las aleaciones base cobre con memoria de forma producidas por colada presentan inevitablemente un problema de crecimiento del grano.

Asimismo, los pasos de homogeneización de la fase beta y los de ordenamiento de la estructura utilizados en el betalizado de las aleaciones policristalinas, tienen como consecuencia un crecimiento de grano.

Un grano grande en estas aleaciones, genera una fragilidad y promueve la prematura falla intergranular. Esto provoca una "corta vida" en ciclado térmico.

2.1.4.4. Refinadores de grano.

Los llamados refinadores de grano disminuyen estos problemas, debido a la formación de pequeñas partículas insolubles, que favorecen la nucleación e inhiben el crecimiento del grano. Adicionalmente, dichos elementos afectan sólo ligeramente la temperatura de transformación.

Los elementos citados en la Figura 2.1 son muy efectivos como refinadores de grano en las aleaciones Cu-Zn-Al. Tamaños de grano menores a 50 µm pueden ser obtenidos fácilmente al agregar de 0.3 a 1.3% de Zr a las aleaciones obtenidas por colada. La adición de dicho elemento suprime los subsecuentes crecimientos de grano durante el tratamiento térmico de betatizado.

La adición de 0.04% de B en Cu-Zn-AI y 0.1% B en Cu-AI-Ni tiene notables efectos de refinamiento en la microestructura solidificada. Sin embargo, los subsecuentes tratamientos térmicos producen un crecimiento de grano relativamente rápido. El Ti es otro elemento refinador de grano efectivo. Las aleaciones de Cu-Zn-Al con un conteniendo entre 0.2 y 0.8% de Ti, normalmente producen tamaños de grano entre 50 y 100 µm. En aleaciones de Cu-Al-Ni, un 0.5% de Ti limita con gran eficiencia el crecimiento de grano a 100 µm aún después de un prolongado betatizado a 800°C.

Desafortunadamente, los elementos refinadores de grano tienen muy poca solubilidad en las aleaciones con memoría de forma base cobre por lo que se sigue aún investigando sobre posibles soluciones al problema.

### 2.1.4.5. Solidificación rápida y Metalurgia de polvos

Las AMF base cobre con grano fino pueden ser obtenidas, sin la necesidad de adicionar afinadores de grano, simplemente produciéndolas por metalurgia de polvos o por métodos de solidificación rápida.

Se han podido obtener tamaños de grano de alrededor de 30µm produciendo polvos de Cu-Zn-Al empleando el método de "atomizado en agua" [34]. Las muestra elaboradas con dichos polvos muestran mayor resistencia a la fatiga que las aleaciones producidas convencionalmente.

Las aleaciones de Cu-Al-Ni producidas por metalurgia de polvos con tamaño de grano de 20 $\mu$ m presentan además, una mejoria significativa de la ductilidad : de 5 a 7% comparada con un 0.6% correspondiente a una aleación producida por colada.

Mediante técnicas de solidificación rápida, tales como producción de cintas ("melt spining") y "fundición por extracción" ("melt extraction"), ha sido posible obtener granos finos con tamaños de entre 1 y 20 µm.

Las temperaturas de transformación de las aleaciones producidas por métodos de solidificación rápida, se desplazan y muestran una histéresis grande. Las temperaturas de transformación pueden ser "recuperatas" mediante "pos-templados" o con ciciado térmico.

Las propiedades de memoria de forma, de la aleaciones Cu-Zn-Al solidificadas rápidamente son menos predecibles que las de las aleaciones de Cu-Al-Ni producidas de manera similar. Las aleaciones de Cu-Zn-Al producidas por la técnica de "fundición extraída" (metil extracted) muestran temperaturas de transformación significativamente más altas que aquellas reportadas para la aleación con grano grande. Estas complicaciones, parece ser, provienen de el efecto de estabilización de la martensita por el templado y de las dificultades que se presentan al tratar de controlar las perdidas por evaporación de Zinc durante la fundición.

2.1.5. Superelasticidad en aleaciones base cobre.

Las curvas esfuerzo-deformación ( $\sigma$ -c) características de las aleaciones con memoria de forma base cobre dependen de la temperatura a la que se cargue la muestra y en muchos casos, presentan multi-estados de cedencia en temperaturas cercanas a las temperaturas de transformación como se muestra en la Figura 2.9.



Figura 2.9: Curvas o-s a distintas temperaturas para un espécimen de Cu-Zn-Al con Ms=30°C[31].

En una temperatura entre A, y M, la aleación presenta pseudoelasticidad y el primer estado de deformación esta asociado con la formación de martensita inducida por esfuerzo MIE. El esfuerzo crítico al cual se induce martensita decrece linealmente al disminuir la temperatura siguiendo la relación de Clausius-Clapevron.

Conforme la temperatura disminuye aproximándose a M, el modo inicial de la curva  $\sigma$ -c cambia gradualmente, de la formación de martensita inducida por esfuerzo a la reorientación de las variantes de martensita existentes. Esto es que la supereslaticidad es gradualmente reemplazada por el efecto memoria de forma simple.

Otra propiedad mecánica de las AMF base cobre es la pseudo elasticidad relacionada con la transformación inducida por esfuerzo de un tipo de martensita a otro: Martensita - Martensita.

En las AMF las constantes elásticas de la fase  $\beta$  se suavizan conforme la temperatura se aproxima a la temperatura de transformación martensitico. Las aleaciones de Cu-Zn-Al y Cu-Al-Ni presentan significativas disminuciones en las constantes elásticas al corte C' estando en la fase B.

Como consecuencia de lo anterior, la fase  $\beta$  de aleaciones Cu-Zn-Al y Cu-Al-Ni es altamente anisotrópica, con anisotropias tan altas como 15 y 12 para Cu-Zn-Al y Cu-Al-Ni respectivamente. A esta alta anisotropia mecànica se le ha atribuido la falla intergranular de las AMF base cobre.

La deformación superelástica en las AMF base cobre es tipicamente de entre 4 y 6%, sin embargo cuando se inducen por esfuerzo las transformaciones sucesivas (martensita-martensita) la magnitud de la deformación pseudoelástica puede ser incrementada considerablemente.

En ambas aleaciones, Cu-Zn-Al y Cu-Al-Ni con estructura austenitica  $\beta_1$ , se pueden inducir (por esfuerzo) transformaciones del tipo  $\beta_1 \rightarrow \beta_1' \rightarrow \alpha_1'$  a bajas temperaturas mientras que a altas temperaturas, la martensita  $\alpha_1'$  es directamente inducida a partir de la fase madre  $\beta_1$ , [35, 36, 37]

29

En aleaciones de Cu-Al-Ni esforzadas a bajas temperaturas ( estando en martensita  $\gamma_i$ ', la transformación sucesiva  $\gamma_i' \to \beta_i^- \to \alpha_i$ '( la martensita  $\beta_i^-$  es otra versión de martensita con empaquetamiento 1881) puede también ser el modo de deformación dominante

preserve a second of the back to the second se

La transformación sucesiva martensita-martensita, inducida por esfuerzo, da como resultado estados múltiples de pseudoelasticidad como puede apreciarse en la Figura 2.10. Además, es posible lograr deformaciones (recuperables) totales tan altas que llegan a ser un 17% en mono cristales (35, 36,371).



Figura 2,10: Multiestados de superelasticidad observado en un monocristal de Cu-AI-Ni [36]

2.1.5.1 Características de las transformaciones inducidas por esfuerzo.

-----

Las curvas esfuerzo-deformación ( $\sigma$ :c) que se han mostrado hasta ahora son curvas "generalizadas" del comportamiento superelàsito, En la realidad existen diferencias considerables entre la forma de la curva que genera una transformación del tipo  $\beta_1 \rightarrow \beta_1^*$ , y aquellas generadas por otras transformaciones como la  $\beta_1 \rightarrow \gamma_1^*$ . En la figura 2.11 se muestran dos curvas or correspondientes a los tipos de transformación catados. Se puede apreciar que la curva 2.11-(b) presenta una cambio suave en el inicio de la meseta mientras que en la curva 2.11-(a) se aprecia un pico en el mismo punto.

Las diferencias en las formas de las curvas en correspondientes a los distintos tipos de transformaciones fueron estudiadas por Ottuka et al [35]. Ottuka athouye tales diferencias al hecho de que la matensita y,' requiere de más energía para nuclear y crecer que la jÿ. Esta afirmación se apoya en las observaciones microscópicas realizadas durante la transformación, donde se aprecia cómo la matensita y,' nuclea como una sola plaqueta, misma que posteriormente crece hasta cubrir todo el cristal. En cambio la matensita  $\beta$ ,' presenta la nucleación y crecimiento de varias plaquetas de manera simultànea.

Lo anterior representa, que la matensita  $\gamma_i$ ' requiere mayor energía para su nucleación y su crecimiento debido a la fricción interna que tiene que ser vencida para mover una sola plaqueta de martensita. El pico en la curva  $\alpha_v$  se debe a que ser requiere un esfuerzo mayor para iniciar el movimiento de la interfase austenità -martensità, que el que el requerido para mantener el crecimiento de la plaqueta. Lo anterior también resulta en una histéresis grande que disminuye el carácter termoetástico de la transformación.





Figura 2.11: Curvas esfuerzo deformación correspondientes a: (a) Una transformación

martensitica tipo  $\beta_1 \rightarrow \gamma_1$  y (b) a una transformación martensitica del tipo  $\beta_1 \rightarrow \beta_1$  [37]

En contraste con la martensita  $\gamma_t$ , la martensita  $\beta_t$  presenta una histéresis pequeña y permite obtener deformaciones mayores, lo que la hace mejor desde el punto de vista de la superelasticidad.

Además de las dos martensitas que hemos mencionado existen otras :  $\alpha_1^*, \alpha_1^*, \beta_1^*$  entre otras [35, 36,37]. En general,  $\alpha_1^*, \alpha_1^*, \gamma_1^*$  producen una histéresis grande, un pico al inicio de la meseta de carga, y resultan ser poco termoelásticas. Por su parte la martensita  $\beta_1^*$  es una martensita resultante del reordenamiento de la martensita  $\gamma_1^*$ . Algunas de las martensitas mencionadas arriba con sus diferentes estructuras cristalina se mostraron en la Figura 2.3.

Las martensitas  $\gamma_i^*, \beta_i^*, \alpha_i^*$  pueden ser inducidas por esfuerzo a partr de la austenita  $\beta_i$  como se muestra en la Figura 2.12. Por otro lado, en la Figura 2.12 se presenta el mecanismo mediante el cual se pueden obtener las tres martensitas mencionadas al aplicar un esfuerzo cortante en diferentes puntos. Nótese que la fase  $\beta_i^*$  puede obtenerse a partir de la  $\gamma_i^*$  y también que la fase  $\alpha_i^*$  puede obtenerse a partir de  $\beta_i^*$  [36,37]. En realidad no siempre se sigue dicho orden en todas las transformaciones, ya que el tipo de estructura martensítica depende de la composición estequiométrica de la fase madre del material.



Figura 2.12: Mecanismos del cambio estructuras de las transformaciones sucesivas;  $\gamma_1 \rightarrow \beta_1 \rightarrow \alpha_1$ .

Se muestran los esfuerzos que se requieren para pasar de una estructura a la otra [36]

Por otro lado se ha encontrado que todas las transformaciones presentes en una aleación base cobre pueden ser observadas en su diagrama σ-c, sólo si la prueba es realizada en un monocristal con una orientación específica. En aleaciones Cu-Al-Ni se encontró que dicha orientación es la [001][37].

Este comportamiento está relacionado con una cierta dependencia que tiene la deformación total (obtenida durante la transformación inducida por esfuerzo) con la dirección en la cual se esta aplicando el esfuerzo. Como se puede ver en la Figura 2.13 las deformaciones más altas, para ambos casos (a) y (b), son logradas cuando el eje de aplicación de la carga está en direcciones cercanas a la dirección [001] y las menores corresponden a las más cercana a la dirección [111].

En la figura 2.13 se puede apreciar también que la variación en la magnitud de las deformaciones está directamente relacionada con el valor del factor del Schmid correspondiente a cada dirección. Este comportamiento se puede entender mejor si observamos la siguiente ecuación que usa Otzuka et al[35] para calcular la deformación esperada durante una transformación inducida por esfuerzo:

$$\mathcal{E}_{a} = \sqrt{\left[m_{i}^{r}(R \cdot p_{i})\right]^{2} + 2m_{i}^{r}(R \cdot p_{i})(R \cdot d_{i}^{r}) + 1 - 1 + m_{i}^{*}(R \cdot p_{i})}$$
$$= \sqrt{\left(m_{i}^{r}sin\chi_{0}\right)^{2} + 2m_{i}^{r}sin\chi_{0}\cos\lambda_{0} + 1} - 1 + m_{i}^{r}sin\chi_{0}$$



Figura 2.13: Variación de la deformación ( transformacional) y del factor de Schmid correspondientes a: (a) Una transformación del tipo  $\beta_1 \rightarrow \beta_1' y$  (b) para otra del tipo  $\beta_1 \rightarrow \gamma_1'$  [35].

donde: co es la elongación debida a la transformación, 2º es el ángulo entre entre el eje tensil y la

dirección del esfuerzo contante  $d_1^{\ell}$ ,  $\chi_0$  es el ángulo entre el eje tensil y el plano de hábito, p, es un vector unitario normal al plano de hábito y R es un vector unitario paralelo a la orientación del cristal. En dicha ecuación se puede ver con más claridad la dependencia de la deformación con la dirección en la que se aplica el esfuerzo.

Esta ecuación también se emplea para calcular la deformación obtenida por maclado y funciona convenientemente en este caso debido a la similitud que existe entre las variantes de martensita y las maclas.

Se ha observado, en policristales de Cu-Al-Ni [38 y 39], que no se aprecian las transformaciones esfuerzo-inducidas entre las martensitas como en los mono cristales. Esto se debe a la alia anisotropia mecánica del material. Pese a lo anterior, existen otros parámetros que nos permiten distinguirlas y caracterizar los diferentes tipos de transformaciones martensiticas inducidas por esfuerzo. Tales parámetros son, la razón dc/dNs, el calor de transformación  $\Delta H$  y la deformación total lograda durante la transformación (c<sub>2</sub>).

Los parámetros característicos de las diferentes transformaciones, para algunas aleaciones, han sido medidos en mono cristales con distintas orientaciones [37]. En la tabla 2 se muestra una relación de dichos parámetros para algunas de las transformaciones de las que hemos habilado. en esta sección. Los valores promedio de dichos parámetros son empleados para estimar los correspondientes parámetros en policristales (38 y 39). Se utilizan dichos valores, considerando que se tiene una distribución normal de orientaciones en los granos.

The entropy (and enthalpy) of transformation calculated from the Clausius-Clapeyron equation							
Kind of	(dø)/dT		<u>Δ5</u>		110		

transformation	(MPa/K)	4.	(J/mole · K)	(J/mole)	(cal, mole)	(K)	
$\dot{\gamma_1} = f_1$ $f_1 = z_1$	-0.206	0.056	0.086	17_3 46.7	4.1 11.2	200 400	
$ \begin{array}{c}                                     $	-0.174 2.04	0.145 0.085	0.145 	36.4 389	8.7 93.0	250 300	

Tabla 2.1: Resumen de los valores que toman los parámetros (  $d\sigma/dMs$ ,  $\epsilon_a$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$ ) de algunos

tipos de transformaciones inducidas por esfuerzo que se presentan en las aleaciones base cobre

[37]

Todas las transformaciones inducidas por esfuerzo que experimenta un material se resumen en los diagrama  $\sigma_e$ -T. En dichos diagramas,  $\sigma_e$  es el esfuerzo necesario para inducir la martensita MIE y T es la temperatura. La pendiente de cada recta en el diagrama, es la razón de esfuerzo  $\frac{\partial \sigma}{\partial r}$ 

 $\frac{c\sigma}{cM_{\star}^{\sigma}}$ , que corresponde al tipo de transformación que se presentada en esa región de esfuerzo y

temperatura,

-

En aleaciones de Cu-Al-Ni el diagrama  $\sigma_c$ -T tiene la forma mostrada en la Figura 2.14. Este diagrama muestra los diferentes tipos de transformaciones inducidas por esfuerzo para cada intervalo de temperaturas. A una temperatura dada se pueden tener varias transformaciones sucesivas [37].



Figura 2.14; Diagrama Esfuerzo de transformación-temperatura (o<sub>c</sub>-T) para el sistema Cu-Al-Ni

[37].

Las propiedades mecánicas, físicas y de menoría de forma de las aleaciones Cu-Al-Ni y Cu-Zn-Al son resumidas en la Tabla 2.2. Los módulos de Young de las aleaciones con memoría de forma son difíciles de definir, ya que cuando la temperatura se aproxima a  $M_s$ , la aleación presenta elasticidad no lineal debida a la transformación inducida por esfuerzo.

PROPIEDADES FÍSICAS	Cu-Zn-Al	Cu-Al-Ni			
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	7.64	7.12			
Resistividad (μΩ·cm)	8.5 - 9.7	11 - 13			
Conductividad termica (J/m·s·ºK)	120	30 - 43			
Capacidad calorifica (J/Kg.ºK)	400	373 - 574			
PROPIEDADES MECÁNICAS					
Módulo de Young (GPa)					
fase-β	72	85			
Martensita	70	80			
Razón de anisotropía	15	12			
Esfuerzo de Cedencia (MPa)					
Austenita	350	400			
Martensita	80	130			
Esfuerzo último a la tensión (MPa)	600	500 -800			
PROPIEDADES DE MEMORIA DE FORMA					
Deformación en memoria simple (%)	4	4			
Deformación en doble efecto (%)	2	2			
Histéresis (°K)	10 - 25	15 - 20			

-

Tabla 2.2: Propiedades mecánicas de algunas de las aleaciones base cobre con memoria de

forma más empleadas [31]

.

.

### 2.2 Aleaciones Cu-Al-Be

De la información presentada hasta este punto, se ve claro que las aleaciones más estudiadas a la fecha son las de los sistemas Ni-Ti, Cu-Al-Ni y Cu-Zn-Al. Como se ha visto, dichas aleaciones presentan una serie de inconvenientes en cuanto a su costo, estabilidad térmica, fabricación y conformado.

La aleación Ti-Ni tiene un mayor costo de fabricación, aunque sus propiedades de memoria de forma son muy buenas. Por otro lado las aleaciones Cu-Zn-Al son maquinables en frío, pueden tener temperaturas de transformación  $M_3$  entre -200°C y la temperatura ambiente, sin embargo no son estables a temperaturas ligeramente superiores a la ambiente 150°C.

Por su parte las aleaciones Cu-Al-Ni son estables a alta temperatura, y se pueden utilizar con temperaturas  $M_{\rm S}$  mayores a la ambiente hasta 100°C, sin embargo tienen el inconveniente de que no se les puede agregar mucho Niquei para hacer bajar la temperatura  $M_{\rm S}$  ya que esto provoca la formación de martensitas menos termoelásticas (como la  $\gamma_{\rm C}$ ).

Con respecto a las aleaciones de Cobre, parece no haber una aleación que tenga buena estabilidad térmica y a su vez transforme  $(M_s)$  a bajas temperaturas.

Recientemente, se encontró que las aleaciones del sistema Cu-Al-Be presentan memoria de forma, y que tienen buena estabilidad térmica a temperaturas relativamente altas (de 200 a 300°C) y temperaturas de transformación tan bajas como -200°C. Es evidente que esta aleación llena esa necesidad de tener una temperatura de transformación M<sub>a</sub> baja y por otro lado presentar una buena estabilidad térmica a altas temperaturas.

Las aleaciones del sistema Cu-Al-Be han sido poco estudiadas hasta ahora, sin embargo, se cuenta con información que puede brindarnos una idea general sobre sus características.

### 2.2.1. Diagrama de fases del Cu-Al-Be

El diagrama de fases de equilibrio del Cu-Al-Be està basado en el diagrama de fases binario del Cu-Al que se muestra en la Figura 2-15a y Figura 2-15b [40.41]. Como puede verse en la Figura 2-15a la fase beta puede obtenerse en un intervalo de composiciones entre 0.9 y 15% en peso da Cobre , y a temperaturas comprendidas entre 545 y1049°C. El problema de la fase beta del Cu-Al es que la temperatura de transformación martensitica (M<sub>2</sub>) es bastante alta, como puede observarse en la linea punteada. Esto implica que es difícil mantener la fase beta en estado metaestable, ya que se llevará a cabo la precipitación de las fases de equilibrio.

Belkahla estudió el sistema ternario Cu-Al-Be en la parte rica en cobre y propone el diagrama pseudo binario que se muestra en la Figura 2.17 [42.43]. En él se puede ver que la "forma" de dicho diagrama es esencialmente la misma que la del Cu-Al, sólo que en este caso, la adición de 0.5 % en peso de Berllio, provoca que la isoterma del eutectoide quede desplazada unos 50° C hacia abajo.



Figura 2.15: Diagrama de fases de equilibrio del sistema Cu-Al

..

Asimismo, se ha reportado que, la adición de 0.5 % en peso de Berilio a la aleación Cu-Al de composición eutectoide, produce una disminución de la isoterma peritectoide [ 44,45]





En el sistema Cu-Ai-Be, la composición del punto eutectoide sigue teniendo la estequiometría DO<sub>3</sub> lo cual favorece cristalográficamente, una transformación martensitica del tipo DO<sub>3</sub>→18R. Esta transformación es la más favorable para el efecto superelástico (como se vio en § 2.1.5). Lo anterior se debe a que las cantidades de Be que se manejan son muy pequeñas y por lo tanto los átomos de este aleante, se acomodan en la red como átomos sustitucionales de los átomos de Al.

Por otro lado Belkahala estudió la influecia de los elementos aleantes en las temperaturas de transformación. Como resultado de este estudio propone la siguiente ecuación para la temperatura de transformación martensitica (Ma) en función de la composición:

Se ve claro en la ecuación anterior, que es posible obtener temperaturas de transformación considerablemente bajas adicionando cantidades de Be mucho mas pequeñas que las que se tendrían que adicionar en el caso del Niquel.

2.2.2. Estabilidad térmica.

Posteriormente, Flores realizó una serie de estudios sobre la estabilidad térmica de la fase beta del Cu-Al-Be [44,45]. Dicho estudio lo llevó a cabo con las técnicas de calorimetria diferencial de barrido (DSC), microscopia óptica, microscopia electrónica de transmisión (TEM) y termopotencia. Como resultado de sus estudios Flores presentó el diagrama Tiempo-Temperatura-Transformación (TTT) que se muestra en la Figura 2.17. En esta figura la línea que separa la zona de estabilidad de la fase beta con las fases de equilibrio, corresponde al inicio de la precipitación medida por calorimetria diferencial de barrido.



Figura 2.17: Diagrama -Tiempo -Temperatura -Transformación para Cu-Al-Be [44,45]

En el diagrama TTP propuesto por Flores se ve como a temperaturas ligeramente mayores que 100°C la fase beta (metaestable) se mantene "estable" durante mas de 1000 hrs mientras que a temperaturas intermedias (cercanas a los 300°C) podentos tener una fase beta estable hasta por mas de 100 hrs.

Un estudio más reciente sobre los precipitados de las fases estables en aleaciones Cu-AI-Be ha sido realizado por Valladares et al usando la técnica de difracción de rayos X en polvos [46]. Los resultados obtenidos en este estudio están en concordancia con los obtenidos por Flores por lo que se puede hablar de una buena estabilidad térmica de la fase beta en las aleaciones Cu-AI-Be para aplicaciones de bajas temperaturas.

2.2.3. Propiedades mecánicas.

En lo referente a las propiedades mecánicas de las aleaciones del sistema Cu-Al-Be también se han realizado algunos trabajos entre los cuales se encuentra el realizado por Ríos et al. En su estudio Rios determinó las constantes elásticas por el método de propagación de ultrasonido sonido a través de muestras monocristalinas. Este trabajo permitió además determinar el coeficiente de anisotropia del material. Esos valores son comparados con los valores correspondientes a aleaciones de los sistemas Cu-A/N iv Cu-Zn-AI en la Tabla 2.3 (471.

ELASTIC CONSTANT AT 2038 110 Pa	Cu-A1-Ba Ma - 260E 7075 904E	Cu-Al-Be No - 30E THIS UDRE	Cu-17.32n -13.0A1 Ma 280E [7]	Cu-15.12n -16.9A1 Ms - 220E [7]	Cu-20.82n -12.7A1 Ma = 158E [7]	Cu-14A1- 4.201 No - 264K [2]
CL	22.87	22.76	28.3	23.1	39,4	23.2
C 11	14.16	14.20	13.0	14.2	21.6	13.4
C 13	12.74	32.54	11.0	17.8	10.2	11.7
C ++	9.42	9.35	8.6	9.0	1.4	9.7
c.	0.71	0.07	0.54	0.70	0.71	0.87
A	13.2	30.7	15	13.5	31.8	11.0

Elestic constants of some Cu-based alloys

(\*) Mean volues deduced from curves in ref. [2].

.

Tabla 2.3: Constantes elásticas para diversas aleación base cobre con memoria de forma [47].

Otro trabajo realizado muy recientemente sobre las aleaciones Cu-Al-Be fue presentado por Hautocour et al [48]. Dicho trabajo consistió en un estudio del comportamiento termomecánico de una muestra monocristalina orientada en la dirección [001]. Como resultado de su trabajo, Hautocour propone el diagrama  $\sigma_c$ -T que se muestra en la Figura 2.18.



CP courses the flag of the first summary second second



la dirección (001) [48].

Cabe mencionar que uno de los estudios realizados en el presente trabajo (comportamiento en tensión) es muy similar a el realizado por Hautcocur sólo que en nuestro caso el estudio fue realizado en policristales.

Los trabajos de Hautcocur y el que se muestra en la sección 4.1 fueron realizados de manera casi simultánea. Por tal motivo en el análisis resultados de el presente estudio, las comparaciones se realizaron con respecto a los sistemas Cu-Al-Ni y Cu-Zn-Al, y sólo al final se comparan con los resultados obtenidos por Hautcocur.

# CAPITULO 3

-

....

•

.

والمتعادية والمتحد والمراجة المدائم والمعاد ومحاد المرتبة معاجرة

# CAPITULO 3: MÉTODO EXPERIMENTAL

the second s

3.1 Preparación de muestras.

Las aleaciones que se emplearon el presente estudio fueron proporcionadas por la empresa TRIMETAUX, El material fue proporcionado en forma de láminas, de las que se cortaron las muestras correspondientes empleando una contadora de disco (carburo de silicio) que proporciona enfriamiento durante el corte.

Debido a que no se contaba con material suficiente no fue posible elaborar las probetas de acuerdo con las normas correspondientes. Sin embargo las probetas se elaboraron de tal manera que guardasen, en la medida de lo posible, las proporciones de las muestras que propone la norma.

3.2 Determinación de las Temperaturas de transformación.

Durante la transformación martensitica se presentan una serie de cambios en algunas de la propiedades físicas del material. Además debido a que es una transformación de primer orden, va acompañada de una liberación de calor y de su correspondiente absorción durante la transformación inversa. Esta última propiedad es aprovechada en el dispositivo denominado "calorimetro diferencial de barrido".

Un esquema del calorimento empleado se muestra en la Figura 3.1. Dicho dispositivo consta de un elemento compensador de energía que mide el calor absorbido y/o cedido por la muestra y un censor de temperatura ( termopar). Ambos censores envian una señal eléctrica a un transductor que a su vez envia la señal a una microcomputadora que convierte los datos recibidos en puntos que gráfica en un plano Voltaje-Temperatura. Una gráfica típica obtenida con el calorimetro se muestra en la Figura 3.2.

En la gráfica de la Figura 3.2 se ven dos "picos", uno durante el enfriamiento y otro durante el calentamiento. El área bajo cada pico representa el calor de transformación ( $\Delta$ H) característico del tipo de martensita que se forma en el material. Convencionalmente las temperaturas características se determinan una vez terminada la preba, de la manera siguiente: Se calcula el área bajo el pico de enframiento, se determina a que temperaturas el área barrida del pico corresponde al 10 y 90 %, y éstas corresponden a M<sub>5</sub> y M<sub>6</sub>. De manera similar se miden las temperaturas de transformación inversa A<sub>5</sub> y A<sub>7</sub> [49y 44]. Con este método se obtuvieron las temperaturas de transformación de las muestras trabajadas en el presente estudio.







Fig.3.2. Gráfica de la calorimetría practicada a un espécimen de M<sub>s</sub>=-20°C.

# 3.3 Tratamientos térmicos.

. The second second second second second

La aleaciones base cobre requieren de ser templadas para congelar la fase beta que presenta la transformación martensitica y con ello los electos memoria de forma y superelástico. El templado puede realizarse de distintas maneras, sin embargo, un templado no adecuado puede producir temperaturas de transformación que varian con el tempo postenior al templado.

El betatizado de las muestras, que se emplearon en el presente estudio, fue realizado siguiendo el procedimiento propuesto por Flores ya que él comprobó que de esa forma se obtiene temperaturas de transformación estables[44]. Dicho procedimiento se muestra esquemáticamente en la Figura, 3.3.



Figura 3.3 : Betatizado y Templado escalonado de las muestras.

El betatizado corresponde al tratamiento térmico a 750°C durante 15 minutos, como se muestra en la figura, temperatura a la cual es estable la fase β. Posteriormente, el templado escalonado corresponde al enframiento rajido hasta una temperatura superior a la ambiente.

En este caso el templado escalonado se realizó a 100°C, y se dejó a esa temperatura durante 20 minutos. Finalmente se enfría la muestra al aire hasta la temperatura ambiente. Este tratamiento permite obtener una temperatura de transformación estable y una estructura ordenada.

Los tratamientos térmicos practicados a las muestras empleadas en este estudio fueron realizados en una mufla que calienta mediante resistencias eléctricas.

3.4 Pruebas mecánicas.

Las pruebas mecánicas que se realizaron en el presente trabajo fueron las siguientes:

- a) Pruebas de tensión a temperatura constante a aleaciones con distintas temperaturas de transformación (M<sub>s</sub>.).
- b) Falla de una probeta sometida a tensión a temperatura ambiente.
- c) Pruebas de tensión a temperaturas variables.
- d) Pruebas de tensión a distintas rapideces de deformación.
- e) Pruebas de ciclos de tensión a esfuerzo constante.
- f) Pruebas de flexión (en cantiliever) a temperatura constante.
- g) Pruebas de flexión en cantiliever a temperaturas variable (tomadas del trabajo realizado por Luis Chavarriva Santillan).

La pruebas (a), (b), (c) (d) y (e) se realizaron en una máquina Instron modelo1125 con una cámara montada en la misma, que proporciona calentamiento y enfriamiento de las muestras por medio de resistencias eléctricas e inyección de argón respectivamente. La adquisición de los datos se realizó directamente del graficador mecánico de la máquina. Dichos datos fueron posteriormente procesados en un paquete de computadora.

Las prueba (f) y (g) se realizaron en un dispositivo como el que se muestra en la Figura 3.4<sup>4</sup>. Dicho dispositivo tiene adaptados un sensor de desplazamientos (tipo LVDT) y un termopar, los cuales están conectados a una microcomputadora que procesa los datos y los gráfica en un plano Voltaje-Temperatura (V-T). Tales datos son procesados luego para obtener las gráficas correspondientes deformación - temperatura. Para la prueba (f) no se pudo utilizar la microcomputadora ya que las lecturas correspondientes son de carga y deflexión y el paquete no puede capturar tales datos. Debido a lo anterior se tuvo que utilizar un voltimetro para medir los desplazamientos y unas pesas graduadas para las conocer la magnitud de las cargas. Debido a las imprecisiones que esto acarea, se analizaron tales resultados sólo de manera cualitativa.

En la Tabla 3.1 se presenta una relación de los especimenes empleados en el presente trabajo junto con sus dimensiones, sus temperaturas de transformación y las pruebas a las que fueron sometidos

<sup>\*</sup> Las pruebas de flexión a tempera:ura variable fueron realizadas por Luis Chavarria Santillan como parte de su trabajo de tesis de licenciatura. En el presente trabajo fueron tomados algunos de sus resultados para comparantos de manera cualitativa con los que se obtuvieron de un modelo desarrollado en la sección 4.2.1



Fig.3.4: Dispositivo para cargar las muestras en flexión.

Espècimen	Ms ( *C)	Dimensiones (mm)	Pruebas practicadas
1	-39	3x1.5x25	Tension a distintas temperaturas
2	-39	3.1x1.5x26	Tension a temperatura ambiente
3	-20	6.2×1.8×25	Tensión a temperatura ambiente
5	-20	5×1.7×25	Tension a diferentes temperaturas y rapideces de deformación
6	-20	5x1.8x25.7	Ciclos de tensión a esfuerzo constante
7	-39	1.4x2.6x27.5	Ciclos de tension a esfuerzo constante
10	-20	4.3x1.6x24	Falla en tension a temperatura ambiente
1F	-35	2.6×1.1×14	Flexion en cantilever a temperatura ambiente

Tabla 3.1: Relación de los especimenes empleados en el presente estudio.

# CAPITULO 4

## **CAPITULO 4 RESULTADOS Y DISCUSION.**

# 4.1 Comportamiento en tensión

### 4.1.1 Ensayos Preliminares.

La Figura 4.1 muestra las curvas de esfuerzo contra deformación para dos aleaciones con distintas temperaturas de transformación, probadas a temperatura ambiente. Puede notarse que, en ambas aleaciones, se presenta un cambio de pendiente a un esfuerzo dado, durante la carga y la descarga. Dicho esfuerzo es distinto para cada caso y es de menor magnitud para la probeta con mayor temperatura de transformación.

Como se puede apreciar en la Figura 4.1 las dos curvas presentan una histéresis entre la carga y la descarga. Adicionalmente, se aprecia que presentan una pequeña deformación remanente en ambos casos, siendo nuevamente un tanto mayor en el caso de la probeta que tiene mayor temperatura de transformación ( $M_{\pi} = -20^{\circ}$ C).



Figura, 4.1. Curvas esfuerzo -deformación para dos aleaciones con distintas temperaturas de transformación, probadas a temperatura ambiente.

Este comportamiento que se acaba de describir coincide con el efecto superelástico reportado en la literatura [6 y 51], por lo que el esfuerzo al cual cambia la pendiente corresponde al esfuerzo crítico o de transformación. Es decir, a este esfuerzo se induce la transformación martensitica, y eso provoca un cambio de pendiente, que es el caso de la superelasticidad en policristales.

Como se dijo en el capitulo 1, el esfuerzo crítico es mayor en la probeta que tiene menor temperatura de transformación. Esto se debe a que dicho esfuerzo varia linealmente con la temperatura (medida a partir de su temperatura de transformación) según la ecuación de Clausius-Clapeyron [6]. Esta situación se hace más evidente en las pruebas en tensión a temperatura variable, que se discutirán más adelante.

4.1.2 Elongación máxima.

La Figura 4.2 muestra el comportamiento en tensión del espécimen # 10 con temperatura  $M_s = -20^{\circ}$  C, llevado hasta su falla a temperatura ambiente. Se observa nuevamente un cambio de pendiente que delimita dos regiones lineales; la primera con un módulo elástico E<sub>A</sub> = 3 GPa, y la segunda con un E<sub>u</sub> = 3 GPa, El cambio en la pendiente de la curva de carga es gradual pero se aprecia a aproximadamente 100 MPa. La segunda región lineal se extiende hasta 440 MPa y la deformaciones total alcanza al rededor de un 10%.



Figura 4.2. Comportamiento en tensión de un espécimen llevado hasta su falla.

La deformación alcanzada por la muestra es considerablemente mayor que la obtenida en una muestra policristalina de Cu-Al-Ni, fallada también a temperatura ambiente y con una  $M_a$  similar[39]. Lo anterior se debe probablemente a que el tipo de transformación que se induce en el material (Cu-Al-Be) es distinta a la que se presenta el Cu-Al-Ni por lo menos a esa temperatura.

Asimismo, la deformación que se obtuvo después del cambio de pendiente es mucho más grande que la esperada para un policristal, suponiendo que experimenta una transformación del tipo  $\beta_1 \rightarrow \beta_1$  (que es la que proporciona las mayores deformaciones).

En la parte final de la curva se observa un ligero relajamiento del esfuerzo, justo antes de la fatta. La apartencia de la fractura es del tipo intergranular por lo que se considera que hubo fractura antes de que ocurriera la deformación plástica de los granos.

Las observaciones anteriores refuerzan la idea de que el material efectivamente experimenta transformación inducida por esfuerzo (MIE), por lo que los valores de esfuerzo y deformación logrados en esta prueba, sirvieron como parámetros importantes para las pruebas posteriores.

### 4.1.3 Dependencia con la temperatura.

Una prueba preliminar, para determinar la dependencia de la curva Esfuerzo-Deformación con la temperatura, fue llevada a cabo en una muestra con temperatura  $M_5$  de -39° C, para tres diferentes temperaturas. El comportamiento se muestra en la Figura 4.3. Podemos apreciar que el cambio en la pendiente (correspondiente a la MIE) se obtiene a esfuerzos diferentes según la temperatura, comportamiento predicho por la ecuación de Clasius -Clapeyron.



Figura 4.3: Comportamiento en tensión de un espécimen probado a 3 distintas temperaturas

#### (T>A,).

Posteriormente, se realizó un estudio con mayor número de temperaturas de ensayo, comprendidas entre -35 °C y 100° C, correspondientes a temperaturas inferiores a  $M_s$  y Superiores a A, La probeta utilizada tiene una temperatura  $M_s$  de -20°C. En este caso podemos apreciar mejor la variación del esfuerzo crítico con la temperatura de prueba en la Figura 4.4.

and a second sec

Los esfuerzos críticos con su correspondiente temperatura de prueba de la probeta se muestran en la Figura 4.4, están graficados en la Figura 4.5. Como el cambio de pendiente en las curvas es gradual, el esfuerzo crítico ( $\sigma_c$ ) se tomo como aquel correspondiente a la terminación de la primera región lineal de la curva de carga.



Figura 4.4: Comportamiento en tensión de la probeta de Ms=-20°C a diversas temperaturas.

-





de M.=-20° C (desde T < M, hasta T >A.).

En la regresión lineal practicada a los datos de la Figura 4.5 se encontró que la pendiente de la recta (que corresponde con la razón de esfuerzo do<sub>C</sub> (d T<sub>M</sub>) es igual 1.97 MPaºC. Este valor se aproxima bastante al promedio encontrado por Otzuka y Wayman en monocristales de Cu-AI-Ni para una transformación del tipo  $\beta_i \rightarrow \beta_i$  [35]. Sin embargo, el calor de transformación (JH) calculado a partir de los resultados de calorimetría (DSC), de 27.3 MJ/m<sup>2</sup> es diferente al reportado por Cu-AI-Ni de 3H = 38.8 MJ/m<sup>2</sup>.

A pesar de las diferencias en los calores de transformación, se encontró otro punto de coincidencia en las dos aleaciones: la deformación transformacional  $\epsilon_0$  calculada a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron (con nuestros datos experimentales) fue de  $\epsilon_0 = 5.7\%$ . Esta deformación coincide con el valor promedio reportado por Otzuka y Wayman también para la transformación  $\beta_0$ ,  $\beta_1$  (25 y 39).

Es importante citar que la Figura 4.5 muestra un comportamiento diferente al reportado para Cu-Al-Ni, es decir no se observa una segunda recta con penciente distinta, para las pruebas realizadas a M<sub>5</sub> < T < A, Esto sugiere que en nuestro caso la transformación  $\beta_1 \rightarrow \gamma_1^*$  no está presente ya que esta fue asociada a la segunda recta para Cu-Al-Ni (35 y 36).

51

-----

Otro punto de interés que se aprecia en la Figura 4.5 es que al extrapolar la recta de regresión para esfuerzo nulo, ésta corta al eje de las temperaturas en T=-51 °C. Este valor no corresponde con la temperatura de transformación encontrada por calorimettría (DSC) que resulto de -20°C.

Una desviación, entre el valor de M<sub>5</sub> medido en la calorimentría y el obtenido en el diagrama esfuerzo critico-temperatura, fue encontrada en los estudios realizados en Cu-Zn [52] y en Cu-Al-Ni [38]. Tales diferencias son atribuidas al efecto de compresión de las fronteras de grano durante la formación de martensita inducida por esfuerzo (MIE). Otra explicación, que se da a dicho efecto es que el tipo de martensita que se induce por esfuerzo (β,1), at > A, es distinta a la que se obtiene al enfriar ( $\gamma$ ,1) para Cu-Al-Ni como puede apreciarse en la gráfica reportada por Otsuka (ver Figura 2.14) [38].

Por último se piensa que la diferencia encontrada en la extrapolación de la recta (Figura 4.5) se debe a que al enfinar la muestra, se forman las variantes de martensita de manera aleatoria (lo cual es energéticamente mas favorable cuando no se aplica esfuerzo) mientras que en la transformación inducida por esfuerzo las variantes que se forman son aquellas que son más favorecidas por el esfuerzo aplicado.

Por otra parte, el módulo de Young de la fase austenita registró un ligero aumento con la temperatura pero no puede considerarse lineal, sólo podemos decir que fluctúa entre 7.5 y 15 GPa. Dichos valores son superiores a los reportados por Sakamoto y Shimuzu [38], para policristales de Cu-Al-Ni, lo que puede representar una ventaja para cierto tipo de aplicaciones.

A bajas temperaturas (T<  $M_5$ ) las curvas correspondientes a la probeta # 5 (de  $M_5$  de -20°C) se pueden ver tambièn en la Figura 4.4. Como se aprecia ya no presenta formación de MIE, son más bien ligeramente curvadas y después de la descarga presentan deformaciones remanentes considerables (mayores a 2%). Estas deformaciones son recuperadas al calentar la muestra por encima de A, esto es, se presenta el efecto memoria de forma simple reportado en la literatura[6].

Con el fin de analizar con más detenimiento el comportamiento del Cu-Al-Be, una muestra se sometió a ensayos de tensión a bajas temperaturas. El intervalo de temperaturas fue de -45°C a 5°C y la temperatura  $M_{\bullet}$  de la muestra es de -20°C.



Figura 4.6 : Curvas Esfuerzo -Deformación correspondientes al espécimen 4

-



.

٠

-



Figura 4.6 : Curvas Esfuerzo -Deformación correspondientes al espécimen 4(continuación).



,

Figura 4.6 : Curvas Esfuerzo -Deformación correspondientes al espécimen 4(continuación).

.







Figura 4.6 : Curvas Esfuerzo - Deformación correspondientes al espécimen 4(continuación).

Las curvas esfuerzo-deformación correspondientes a esta probeta se muestran en la Figura 4.6. En dichas curvas se observan algunos otros puntos de interés que no fueron observados en las pruebas anteriores. Particularmente a las temperaturas de -5°C y 0°C la curva de carga muestra, al inicio, una pequeña región lineal de pendiente de aproximadamente 3.5 GPa la cual, al aumentar la deformación, se convierte en una región amplia con un comportamiento no lineal, donde el esfuerzo aumenta sólo ligeramente. Al final de dicha curva aparece una región lineal de pendiente poco mayor a la primera. La descarga, per otro lado, presenta la no linealidad típica del comportamiento pseudoelástico por maciado que se reporta en la literatura [51].
. . . . . . . .

Lo contradictorio de este comportamiento es que a la temperatura a la que se realizaron estas dos prubeas, está por encima de M<sub>a</sub>. Para aclarar esta discrepancia, se practicó a la muestra una calorimetría inmediatamente después de practicada la prueba de tensión. Observando las curvas obtenidas en el DSC (Figura 4.7a) se aprecia un pequeño pico adicional a una temperatura mayor a M<sub>a</sub>, es decir mayor a -20°C. El pico adicional puede deberse a que una cierta fracción del material "transformó" a una temperatura menor, mientras que el resto (al parecer la mayoría) "transformó" a aproximadamente -20°C.

Esto podría interpretarse como una falta de homogeneidad química, ya que al betatizar nuevamente la muestra su análisis calorimètrico ya no muestra dicho pico.

Debemos mencionar, sin embargo, que puede existir algún efecto de los ciclos de superelasticidad sobre la temperatura de transformación martensitica. Es decir, que el ciclado mecánico produce una alta densidad de dislocaciones en el material, y esto hacer que algunas zonas (las mas esforzadas) se transformen a diferente temperatura. Esto último esta en acuerdo con la ecuación de Clasus Clapeyron.



Figura 4.7; DSC practicados a la muestra 4

### 4.1.4 Dependencia con la rapidez de deformación.

Una muestra con temperatura  $M_s$  de -20°C fue sometida a pruebas de tensión a dos rapideces de deformación a una temperatura de -5°C. El comportamiento que presentó la muestra se aprecia en la Figura 4.8. Primeramente, se encontró una ligera variación en el módulo de Young que coincide con la encontrada por Schroeder y Wayman [52] en monocristales de Cu-Zn,

Asimismo, la prueba correspondiente a una mayor rapidez de deformación presentó una histéresis mayor. Este comportamiento es congruente con el encontrado en monocristales de Cu-AI-Ni (37 y 35), y Cu-Zn (52) donde se reportó que ésta está relacionada, por un lado con la rapidez de nucleación de la martensita, y por el otro, con la rapidez con que se mueve la interfase austenita -martensita.

Una consecuencia de este comportamiento es que la energía por unidad de volumen necesaria para inducir la transformación martensitica (U<sub>210</sub>) aumenta al aumentar la rapidez de deformación. La tabla 4.1 muestra los valores obtenidos en nuestro experimento. Observando la cuarta columna de la tabla se aprecia que parece existir una relación lineal entre log  $\dot{c}$  y (1/U<sub>210</sub>)<sup>3</sup>, sin embargo no se encontró en la literatura alguna relación similar.

Rapidez de deformación ċ (1/seg)	(MPa/m³)	[Log ( & ) • (U <sub>5im</sub> ) <sup>1,2</sup> ]''
0.00133	0.375	-0.000567
0.000133	0.225	-0.0005438

Tabla 4.1: Relación entre la energía necesaria para inducir la transformación martensitica y la

rapidez de deformación para una muestra probada a -5°C que tiene una Ms de -20°C.

En realidad Otzuka et al [35] encontraron que existe una relación entre el tamaño de la histéresis y la rapidez de deformación, pero dicha relación no se puede determinar con precisión para la transformación del tipo R<sub>1</sub> → β<sub>1</sub><sup>-1</sup>, debido a que presenta simultáneamente nucleación y crecimiento de varias plaquetas de martensita (en monocristales). En el caso de la transformación tipo  $\beta_1 \rightarrow \gamma_1$ , si puede establecerse una relación precisa entre la histéresis y la rapidez de deformación va que sólo una plaqueta es la que nuclea y crece durante la transformación.



Figura 4.8: Curvas Esfuerzo -Deformación correspondientes a un mismo espécimen (Ms=-20°C) probado a una temperatura de -5 °C a distinta rapidez de deformación

Dado que nuestros resultados (de la razón de esfuerzo, de las deformaciones total y promedio, y del calor de transformación) coinciden con los valores reportados para la transformación del tipo  $\beta_1 \rightarrow \beta_1^*$  [ 35 y 37] podemos concluir que, dicha transformación es la que domina en nuestro material (Cu-Al-Be). Sin embargo el estudio realizado no nos permitió venificar si es éste el caso.

mediante algún método de caracterización estructural. Asimismo, no se verificó si el tipo de transformación obtenida durante el enfriamiento es de la misma naturaleza.

Un estudio realizado muy recientemente por Houtcocur et al (48) sobre monocristales de Cu-Al-Be orientados en la dirección 10011, confirma que efectivamente en este material el tipo de transformación es  $\beta_1 \rightarrow \beta_1$  es el primer estado de superestasticidad entre M<sub>5</sub> y M<sub>4</sub> y no se presenta ningún etro tipo de transformación en ese entervalo de temperaturas. Adicionalmente, Houtcocur encuentra transformaciones sucesivas que nosotros no logramos ver debido a que nuestro estudio fue realizado en policristales. Sin embargo, la gran deformación lograda por el especimen 10 nos parece coincidente. Finalmente, Houtcocur encontró que la transformación que se induce al enfriar puede ser del tipo  $\beta_1 \rightarrow \gamma_1$  y/o del tipo  $\beta_1 \rightarrow \beta_2$  pero sin demostrarlo.

4.1.5 Educación de un espécimen por ciclos de superelasticidad.

Un espécimen con M-= -20°C fue sometido a 40 ciclos de carga y descarga (en tensión) a una temperatura de 50 °C y a esfuerzo constante de 240 MPa. El comportamiento presentado por la muestra puede verse en la Figura 4.9. En estas gráficas podemos apreciar la evolución de la curva esfuerzo deformación durante el ciclado.

La primera observación es que al final del primer ciclo de educación se presenta una deformación remanente de 1,3%. En los siguientes ciclos, las curvas generadas resultaron muy similares entre sí, sin embarco, siguio apareciendo una deformación remanente después de la descarga hasta el ciclo 20 pero de menor magnitud que la del crimer ciclo. Finalmente, a partir del ciclo número 30 no se detecto esta deformación.

Esta deformación remanente podría ser atribuida a que estamos a una temperatura inferior a Af. Sin embargo, la prueba fue realizada a una temperatura 70°C superior a Ms. Esto nos aseguraba antes de realizar el ensavo, que la muestra estaba en estado perfectamente austenítico. El comportamiento observado después del ciclo 30 se ha observado en Cu-Al-Ni y en Cu-Zn-Al y es llamado "efecto caucho" (53).

El análisis termomecánico (o dilatometría) practicado al espécimen 6 y una la muestra testigo se muestran en la Figura 4.10. Este resultado reveló que el espécimen sometido a los ciclos de superelasticidad presenta el doble efecto memoria de forma, es decir que se pudo educar. Esto cujere decir que al pasar por la temperatura de transformación experimento un cambio de longitud mayor que el experimentado por la muestra testigo. Sin embargo, la eficiencia de educación obtenida fue de apenas un 6%, valor que resulta ser mucho menor al esperado.

Tan bajo rendimiento se debió posiblemente a que, después del primer ciclo, persistió en la muestra una fracción de martensita a pesar de que el ensayo se realizó a una temperatura 70°C mas alta que la temperatura Me. Es decir que, para educar por superelasticidad se debe tener la muestra totalmente en austenitica según la literatura (50).





.

-

States Suber

-







Figura 4.9 : Comportamiento de un espécimen sometido a ciclos de tensión a una temperatura de 50°C(continuación).

-





Figura 4.10: Dilatometría practicada a: (a) la muestra 6 y (b) a una muestra testigo.

Un segundo espècimen fue sometido al mismo proceso, pero esta vez, èste espècimen se eligió de tal manera que su temperatura de transformación M<sub>s</sub> fuera aun más baja (-39°C). Esto quiere decir que la temperatura de prueba fue casi 90 °C mas alta que la M<sub>s</sub> de la muestra. Aun no se han reportado resultados que muestren cual es el valor de Md, la cual es la temperatura limite de validez de la ley de Clasius - Clapeyron, sin embargo en estas pruebas, aún obtuvimos el comportamiento superelástico lo cual nos asegura que estabamos por debajo de dicha temperatura. Las curvas esfuerzo -deformación resultantes e presentan en la Figura 4.11.

Nuevamente se observó una deformación remanente después del primer ciclos sin embargo en los ciclos subsecuentes ya no se presentó.

La dilatometría practicada a la muestra después de la prueba, mostró que el espécimen también se educó y con mayor rendimiento. La muestra educada presentó una deformación de 3.6% mientras que la muestra testigo tan sólo se deformó un 0.7%. Considerando que la deformación a la que fue sometida la muestra durante la prueba fue de 4%, el rendimiento de la educación resultó ser superior al 70 %. La gráfica de dilatometría se muestran en la Figura 4.12.

Esto demuestra que podemos educar aplicando ciclos de superelasticidad.

-



.

Figura 4.11: Curvas Esfuerzo deformación correspondientes a una muestra con  $M_s$ = -39°C sometida a ciclos de tensión a una temperatura de 50°C y a un esfuerzo constante de 250 MPa.



Figura 4.11: Curvas Esfuerzo deformación correspondientes a una muestra con  $M_a \approx -39^{\circ}C$ sometida a ciclos de tensión a una temperatura de 50°C y a un esfuerzo constante de 250 MPa(continuación).

67



Figura 4.11; Curvas Esfuerzo deformación correspondientes a una muestra con  $M_s$ = -39°C sometida a ciclos de tensión a una temperatura de 50°C y a un esfuerzo constante de 250 MPa(continuación).



\*~

~

Figura 4.12: Dilatometrías practicada a (a) muestra 7 y (b) a una muestra testigo.

4.2 Comportamiento en flexión (en cantilever).

4.2.1 Análisis de la Deflexión.

-

El comportamiento que presentan las muestras de Cu-Al-Be al ser sometidas a pruebas de flexión, difiriere considerablemente del que se presenta en una probeta construida con un material convencional. La curva: deflexión -carga (para una temperatura dada) obtenida para una probeta de nuestro material, resulta ser muy diferente a la simple recta que se obtendria si se tratara de un material convencional en su parte elástica. En la Figura 4.13 se ve que el comportamiento puede se visto como lineal sólo al inicio, ya que al aumentar la carga la curva deja ver un comportamiento no - lineal.



Figura 4.13: Curva Deflexión -Carga, generada por una muestra policrístalina de Cu-Al-Be

probada a temperatura ambiente.

Este comportamiento está relacionado con la transformación inducida por esfuerzo que sufre el material. El análisis del este comportamiento es un tanto más complicado que en el caso de la tensión uniaxial simple debido a que en el caso de una viga en cantilever aparecen esfuerzos combinados.

En la esta sección se presenta un análisis (para muestras policristalinas) del efecto que tiene la transformación martensitica inducida por esfuerzo en la deflexión que experimenta un elemento mecánico. En nuestro caso analizaremos una viga empotrada en uno de sus extremos (viga en cantilever) a la cual se le aplica: (a) una carga variada, o bien, (b) una carga constante variando la temperatura de prueba. 1.00

En el caso de una viga en cantilever, como la empleada en estas pruebas, se sabe que en el empotramiento se presentan los esfuerzos máximos y que éstos varian según la relación:

$$\sigma = \pm \frac{Mc}{I}$$
(i)

donde M es el momento de flexión debido a la carga aplicada, 1 es el momento de inercia de la sección de la viga y c es la distancia de una fibra de la viga al eje neutro de la sección.

En la relación anterior se ve claro que la magnitud del esfuerzo va a cambiar según c (ya que M e l son constantes en nuestro caso ) y que a una cierta distancia del eje neutro los esfuerzos son de tensión y en el lado opuesto son de compresión, como se puede ver en la Figura 4.14



Figura 4.14: Distribución de esfuerzos en una muestra sujeta a flexión.

Tomando en cuenta que los esfuerzos se distribuyen a lo largo de la sección transversal de la viga, y considerando además el comportamiento del material (superelástico), encontramos algunos efectos interesantes. Cuando el esfuerzo, en la zona mas alejada del eje neutro, alcanza el valor crítico (oc) empezará a aparecer una pequeña franja de material en estado martensilico inducida por el esfuerzo. Debido a que esta región (ver sección 4.1.2) tiene un módulo elástico menor que el de la parte en estado austenítico, es de esperarse entonces, que el elemento empiece a experimentar una deflexión mayor y que ésta deje de ser directemente proporcional a la carga. Es de esperarse también que la pequeña fracción de la fase martensita inducida, irá aumentando al aumentar la carga. En la Figura 4.15 se muestra un corte transversal de la viga, donde, de manera idealizada, se presenta la forma de como va creciendo la franja de matensita.





Esta apreciación nos lleva a pensar que a partir de que alcanzamos el esfuerzo de transformación ( $\sigma_c$ ), en la viga estarán presentes "dos materiales", y es razonable pensar que su comportamiento mecánico será similar al que presentaría una viga hecha de un material compuesto.

Suponiendo un comportamiento de material compuesto, se infiere que a medida que crece la fracción de martensita el módulo elástico, del material, disminuirá ya que éste responde a una relación del tipo:

$$E_{rg} = E_A f_A + E_M f_M$$

donde E<sub>A</sub> y E<sub>A</sub> son los módulos elásticos de la austenita y de la martensita respectivamente, f<sub>A</sub> y f<sub>A</sub> son las fracciones volumétricas correspondientes. E<sub>sa</sub> es el módulo elástico equivalente del material compuesto. Por otro lado la fracción volumétrica de la austenita y de la martensita puede ser expresada como:

$$f_A = \frac{V_A}{V_f} = \frac{2c}{h}$$

У

$$f_M = 1 - f_A$$

pero la distancia (c) a la tenemos martensita, podemos calcularla de la ecuación (i) como:

$$c = \frac{\sigma_c I}{M}$$

donde el momento de inercia (I) para una sección rectangular es:

$$I = \frac{bh'}{12}$$

1

y el momento flexionante (M) en el empotramiento es:

$$M = Fd$$

luego el modulo equivalente se puede escribir;

$$E_{sq} = \left(\frac{\sigma_c bh^2}{6Fd}\right) E_A + \left(1 - \frac{\sigma_c bh^2}{6Fd}\right) E_M = \left(\frac{\sigma_c bh^2}{6Fd}\right) \left(E_A - E_M\right) + E_M$$

donde c, d y h son las dimensiones de la viga como se muestran en la Figura 4.15, F es la fuerza aplicada sobre la viga. y  $\sigma_c$  es el esfuerzo crítico al cual se induce martensila en el material a la temperatura de prueba.

Ahora bien, considerando que la deflexión (v) está regida por la ecuación:

$$y = \left(\frac{4F}{Eb}\right) \left(\frac{d}{h}\right)^3 = \frac{Fd^3}{3EI}$$

y que se cumple el teorema de superposición para la deflexión en función de la carga, llegamos a la siguiente expresión para la i-ésima componente de la deflexión de la viga, una vez que aparece la fase martenstitica en el espécimen:

$$\Delta y_i = \frac{\mathrm{d}^3 \Delta F_i}{3l \left[ \left( \frac{\sigma_i b h^3}{6 \mathrm{d} F_i} \right) \left( E_A - E_M \right) + E_M \right]}$$

La deflexión total (y), después de que empieza a aparecer martensita en la viga, se puede obtener haciendo la suma:

$$y_{i} = lim_{M^{2} \rightarrow 0} \sum_{i=0}^{n} \frac{d^{3} \Delta F_{i}}{3l \left[ \left( \frac{\sigma_{i} bh^{2}}{6dF_{i}} \right) (E_{A} - E_{M}) + E_{M} \right]}$$

que nos conduce a:

$$y_{t} = \int_{F_{t}}^{F_{t}} \frac{d^{3}dF}{3\left[\left(\frac{\sigma_{t}bh^{2}}{6dF}\right)\left(E_{A}-E_{M}\right)+E_{M}\right]} = \int_{F_{t}}^{F_{t}} \frac{d^{3}FdF}{3I\left[\left(\frac{\sigma_{t}bh^{2}}{6d}\right)\left(E_{A}-E_{M}\right)+FE_{M}\right]}$$

que resulta:

.

į. -

$$y_{t} = \left(\frac{4}{bE^{2}}\right) \left(\frac{d}{h}\right)^{2} \left\{ \left(F_{T} - F_{t}\right) E_{M} + \left(\frac{\sigma_{x}bh^{2}}{6d}\right) \left(E_{A} - E_{M}\right) \ln \left[\frac{\left(\frac{\sigma_{x}bh^{2}}{6d}\right) \left(E_{A} - E_{M}\right) + E_{M}F_{t}}{\left(\frac{\sigma_{x}bh^{2}}{6d}\right) \left(E_{A} - E_{M}\right) + E_{M}F_{t}}\right] \right\}$$
(1)

donde F, y F, son respectivamente la fuerza para empezar a inducir martensita en la muestra y la fuerza total aplicada sobre la misma.

pero como

$$F_i = \frac{\sigma_i b h^2}{6d}$$

entonces y, puede escribirse:

$$y_{r} = \left(\frac{4}{bE_{M}^{2}}\right) \left(\frac{d}{h}\right)^{3} \left\{ F_{r} E_{M} + \left(\frac{\sigma_{r} bh^{2}}{6d}\right) \left[ \left(E_{A} - E_{M}\right) \ln \left[\frac{\left(\frac{\sigma_{r} bh^{2}}{6d}\right) E_{A}}{\left(\frac{\sigma_{r} bh^{2}}{6d}\right) \left(E_{A} - E_{M}\right) + E_{M} F_{r}} \right] - E_{M} \right] \right\}$$

o bien en función de las fuerzas:

.

$$y_{t} = \left(\frac{4}{bE_{M}^{2}}\right) \left(\frac{d}{h}\right)^{2} \left\{ \left(F_{T} - F_{t}\right)E_{M} + F_{t}\left(E_{A} - E_{M}\right)\ln\left[\frac{F_{t}E_{A}}{F_{t}\left(E_{A} - E_{M}\right) + E_{M}F_{T}}\right] \right\}$$

mientras que la deflexión total que sufre la viga es simplemente la suma de las deflexiones anterior y posterior a la aparición de la martensita en la viga, es decir:

$$y_{T} = \left(\frac{2\sigma_{c}d^{2}}{3E_{A}h}\right) + \left(\frac{4}{bE_{M}^{2}}\right)\left(\frac{d}{h}\right)^{3} \left\{F_{T}E_{M} + \left(\frac{\sigma_{c}bh^{2}}{6d}\right)\left[\left(E_{A} - E_{M}\right)\ln\left[\frac{\left(\frac{\sigma_{c}bh^{2}}{6d}\right)E_{A}}{\left(\frac{\sigma_{c}bh^{2}}{6d}\right)\left(E_{A} - E_{M}\right) + E_{M}F_{T}}\right] - E_{M}\right]\right\}$$

$$(2)$$

o también:

$$y_{T} = \left(\frac{4F_{s}}{bE_{s}}\right) \left(\frac{d}{h}\right)^{3} + \left(\frac{4}{bE_{ss}^{2}}\right) \left(\frac{d}{h}\right)^{2} \left\{F_{T}E_{ss} + F_{s}\left[\left(E_{s} - E_{ss}\right)\ln\left[\frac{F_{s}E_{s}}{F_{s}(E_{s} - E_{ss}) + E_{ss}F_{T}}\right] - E_{ss}\right]\right\}$$
(2')

Adicionalmente, de la sección 4.2.1, se tiene que el esfuerzo crítico ( $\sigma_c$ ) depende de la temperatura a la cual se practica la prueba y de la temperatura de transformación ( $M_s$ ) según la relación:

$$\sigma_{c} = \frac{\partial \sigma_{c}}{\partial M_{1}} T - \frac{\partial \sigma_{c}}{\partial M_{2}} M_{3}$$
(3)

.

donde:  $\frac{c\sigma_i}{cM_i}$  depende del tipo de martensita que se induzca en el material. En nuestro caso, se

encontró experimentalmente (sección 4.2.1) que vale 1.97 MPa/°C. La temperatura de transformación  $M_{\rm S}$  se obtiene de la calorimetría practicada a la muestra, como primera aproximación.

Luego, combinando las ecuaciones (3) y (2) llegamos a la expresión:



Esta es la expresión que buscábamos, de la deflexión en función de la temperatura y de la carga aplicada.

Esta ecuación expresa el comportamiento de la viga en su forma más completa ya que, como se ve, depende de la fuerza total aplicada y de la temperatura a la que se está haciendo la prueba. Usaremos también en la ecuación (2') ya que en ella se pueden apreciar con más claridad algunos detalles de interés.

En primer lugar analizaremos el caso isotérmico. En la ecuación (2') se aprecia que cuando la fuerza total aplicada sobre la viga (F<sub>1</sub>) es igual a la necesaria para inducir la transformación (F<sub>1</sub>), la deflexión y, se hace cero y por lo tanto de la única deflexión experimentada estará regida por el módulo de la austenita. Es decir, la viga se comportará como un material convencional con el módulo désico de la austenita. Obviamente, cuando la carga aplicada(F<sub>1</sub>) es mayor que la carga necesaria para inducir matensita(F<sub>1</sub>) tendremos que la deflexión estará dada por la ecuación (2). En la Figura 4.16 se muestra el comportamiento de una probeta, probada temperatura ambiente, comparado con el obtenido teóricamente empleando la ecución 2. En dicha figura se observa como la curva teórica sigue, con aproximación, la misma tendencia que la curva experimental. Lo cual verifica el model teórico teóricamente.

The sector is a sector of the rest independence of the sector of the sec



Figura 4.16: Curva Deflexión -Carga (a) curva teórica y (b) para una muestra de Cu-Al-Be a probada temperatura ambiente.

77

Por otro lado si en la ecuación (4) dejamos constante la fuerza total aplicada a la muestra ( $F_{\tau}$ ) podremos obtener el comportamiento que experimentará la muestra al variar la temperatura (a esfuerzo constante).

En la misma ecuación podemos apreciar que cuando la temperatura de prueba (T) es igual a la temperatura de transformación del material ( $M_5$ ) todos los términos se hacen cero excepto el término:

$$\left(\frac{4F_{t}}{E_{M}b}\right)\left(\frac{d}{h}\right)^{\prime}$$

es decir que la deflexión es la correspondiente a la muestra en estado totalmente martensitico. Este valor constituye el límite inferior de la curva y representa la deflexión máxima que experimentará la muestra por lo que, durante enfriamientos posteriores, dicho valor se mantendrá constante y la ecuación (4) ya no será empleada.

Por otra parte, notamos que la ecuación (4) tiene también un limite superior, el cual corresponde al caso donde la fuerza aplicada es igual a la fuerza necesaria para inducir martensita en la muestra. Como ya vimos, en tal situación todo el segundo sumando de (4) se hace cero y solo queda el término:

$$\left(\frac{4F_f}{E_Ab}\right)\left(\frac{d}{h}\right)^3$$

que corresponde a la deflexión que experimentará la muestra en estado totalmente austenítico. Dicha magnitud de la fuerza está también relacionada con la temperatura ya que es función del esfuerzo crítico, y éste a su vez es función de la temperatura, como puede verse en las siguientes relaciones:

$$\sigma_c = \frac{6F_i d}{bh^2} = \frac{c\sigma_c}{cM_i} T_s - \frac{c\sigma_c}{cM_s} M_s$$

entonces:

-

$$T_{\star} = \left( -\frac{6F_{\star}d}{bh^2} + \frac{c\sigma_{\star}}{cM_{\star}} M_{\star} \right) \left( \frac{1}{\frac{c\sigma_{\star}}{cM_{\star}}} \right)$$
(b)

donde *T*, es la temperatura correspondiente al limite superior de la curva y  $F_i = F_T$ . Como sucedió con el limite inferior, dicho valor se mantiene constante para calentamientos posteriores y de nuevo, la ecuación (4) ya no es aplicable.

Suponiendo que hacemos un ciclo de enfriamiento, desde una temperatura alta ( $M_S$ <T<M\_d) hasta una menor a  $M_S$  y luego regresamos en calentamiento hasta la temperatura original, podemos utilizar la ecuación (4) para la parte del enfriamiento tal como se mencionó antes, pero para el calentamiento es necesario hacer una pequeña modificación. En lugar de emplear la expresión:

$$\sigma_{c} = \frac{\bar{c}\sigma_{c}}{\bar{c}M_{*}}T - \frac{\bar{c}\sigma_{c}}{\bar{c}M_{*}}M_{s}$$

emplearemos la expresión:

$$\sigma_{c} = \frac{\partial \sigma_{c}}{\partial M_{A}}T - \frac{\partial \sigma_{c}}{\partial M_{A}}A_{S}$$

Esto debido a que al calentar, desde una temperatura menor que M<sub>r</sub>. el material experimentará una transformación inversa de martensita a austenita. A<sub>s</sub> se obtiene de la calorimetria practicada a la muestra.

En la Figura 4.17-a se muestra la cuva correspondiente a un ciclo de calentamiento y enfriamiento que se obtuvo aplicando la ecuación (4), con su respectiva corrección para el calentamiento. Por otro lado en la Figura 4.17-b se muestra una curva que se obtuvo experimentalmente; y que corresponde al primer ciclo de educación de una muestra de Cu-Al-Be aplicando un esfuerzo constante en flexión. El modelo puede simular una parte del comportamiento, es decir de la deflexión en función de la temperatura. Sin embargo al acercarse a la temperatura a la cual el material se hace completamente martensitico M, en el modelo se obtiene un cambio brusco para dar una meseta a temperaturas menores.

Nuestro modelo no contempla la deflexión debida únicamente a la transformación martensítica inducida por esfuerzo, sino sólo el cambio de módulo elástico cuando el esfuerzo alcanza el valor crítico. Además de considerar elasticidad lineal para cada fase.

Otro punto importante es que en nuestra aproximación no se consideró que el comportamiento en tensión no es exactamente el mismo que en compresión; es decir, en compresión el esfuerzo crítico para inducir la martensita es un tanto mayor que en tensión [54 y 55].

Esto implicaría que la fracción de martensita inducida en la viga sería un tanto menor que la estimada por el modelo, lo que significa que la deformación obtenida, para cada temperatura, sería un tanto menor que la estimada. Visto de otra manera, la curva que proponemos se desplazaría un poco hacia temperaturas mas bajas.

Pese a lo anterior consideramos que nuestro modelo brinda una buena aproximación para explicar el fenómeno y las desviaciones mencionadas puede ser incorporadas a nuestro modelo para así mejorarlo.

Debido a limitaciones de tiempo no fue posible realizar las pruebas que nos permilieran comparar punto a punto los resultados experimentales teóricos. Et eóricos. En un trabajo posterior se realizarán dichas pruebas junto con otras que involucran el comportamiento que presentan otro tipo de elementos mecánicos elaborados con el material que estudiamos.

Finalmente nuestro modelo no pudo adaptarse para obtener una curva de s-T parecida a lo reportado en la literatura.

79

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA



Figura 4.17: (a) Curva deflexión -temperatura obtenida con la ecuación (4) para un espécimen hipotético, (b) Curva obtenida al someter a un espécimen a un ciclo de calentamiento y enfriamiento a esfuerzo constante.

80

-

# 4.2.2 Análisis de la Deformación.

A continuación se propone un modelo que define la forma de las curvas  $\epsilon$ -T para una arregio en felxión como el que empleamos en este estudio. Como ya vimos, en la muestra sometida a flexión en cantilever se presenta una distribución de esfuerzos a lo largo de su sección transversal. Tomaremos entonces aquella fibra donde el esfuerzo, y por tanto la deformación ( $\epsilon$ ), son máximos es decir consideraremos la fibra más alejada del eje neutro y analizaremos su comportamiento para un ciclo completo.

Si aplicamos una carga de magnitud tal que a la temperatura a la que se realiza la prueba, estemos en la primera región elástica del material, tendremos una deformación dada por la expresión (ley de Hooke):

$$\varepsilon = \frac{\sigma_r}{E_A}$$

donde  $\sigma_{\tau}$  es el esfuerzo generado por la carga aplicada. Si mantenemos el mismo esfuerzo pero vamos disminuyendo la temperatura, llegará un momento en que caeremos en la segunda región lineal, posterior al cambio de pendiente. En esta zona la deformación estará ahora compuesta por dos partes, esto es:

$$\varepsilon_r = \frac{\sigma_c}{E_A} + \frac{\sigma_r - \sigma_c}{E_A} = \sigma_c \left(\frac{E_A - E_A}{E_A - E_A}\right) + \frac{\sigma_r}{E_A}$$
(5)

Si ahora empleando la ecuaciones. (3) e (i) la ecuación (5) se convierte en:

$$\varepsilon_r = \left(\frac{\hat{c}\sigma_c}{\hat{c}M_*}T - \frac{\hat{c}\sigma_c}{\hat{c}M_*}M_s\right)\left(\frac{E_M - E_A}{E_A E_M}\right) + \frac{6F_r d}{E_M bh^2}$$

que finalmente queda como:

$$\varepsilon_{T} = \frac{\hat{c}\sigma_{c}}{\hat{c}M_{s}} \left( \frac{E_{M} - E_{s}}{E_{A}E_{M}} \right) T - \frac{\hat{c}\sigma_{r}}{\hat{c}M_{s}} M_{s} \left( \frac{E_{M} - E_{A}}{E_{A}E_{M}} \right) + \frac{6F_{r}d}{E_{M}bh^{2}}$$
(6)

Analizando las dos ultimas ecuaciones, se observa que es una función de dos variables (T y F<sub>7</sub>) la cual, al hacer constante la carga (F<sub>7</sub>), nos define el comportamiento de una muestra para un medio ciclo de temperatura (durante enfriamiento y/o calentamiento). La otra mitad del ciclo lo obtenemos de manera análoga a la que se hizo con la ecuación (4) es decir cambiamos M<sub>s</sub> por A<sub>5</sub>.

Se puede apreciar, que la ecuación tiene un limite superior y uno inferior. La ecuación (5) sugiere que cuando el esfuerzo total  $\sigma$ , generado por la fuerza aplicada  $F_{\tau}$ , es igual a el esfuerzo crítico ( $\sigma_c$ ) el segundo sumando se hace cero y la deformación total ce, será igual a:

$$\frac{\sigma}{E_{s}}$$

lo que significa que la deformación será sólo la debida a la austenita y la deformación se mantendrá constante. Dicho valor de esfuerzo, correspondiente a cierta temperatura, constituye el límite superior de la ecuación.

Observando ahora la ecuación (6) encontramos que cuando la temperatura T se hace igual a M<sub>5</sub> los dos primeros sumandos se eliminan entre sí y sólo queda el término;

$$\frac{6F_t d}{E_M bh^2}$$

Es decir, la deformación producida es debida sólo a la fase martensitica. Enfriamientos posteriores ya no producirán variaciones en la deformación.

La Figura 4.18 muestra una gráfica del comportamiento obtenido utilizando la ecuación (6) y el reportado para una muestra de Cu-Zn-Al [56]. Se aprecia que el comportamiento es muy similar para ambas curvas.

A pesar que de los modelos propuestos, reproducen con cierta aproximación el comportamiento del elemento mecánico en cuestión, se ha observado que las curvas presentan algunas variaciones importantes conforme se realiza el ciclado practicado a una muestra de Cu-AI-Be [13] o bien a cualquier muestra de AMF.

Se ha observado que después de algunas decenas de ciclos las curvas, son relativamente más parecidas entre si y se mantiene asi por muchos ciclos más, aunque la deformación plástica aumenta, ya que aumenta la densidad de dilocaciones. Lo que significa que los modelos propuestos pueden aplicarse en ése "intervalo de ciclos".

C.A. RUYARANA

-



(a)

-

٠

•



Figura 4.18: Curvas Deformación - Temperatura (a) obtenida con la ecuación 6 y (b) reportada en la literatura [56].

.

## CONCLUSIONES

El desarrollo del presente trabajo y los resultados obtenidos nos permiten llegar a las siguientes conclusiones:

- Las aleaciones del sistema Cu-Al-Be trabajadas en el presente estudio presentan transformación martensítica termoetástica después de haber sido sometidas al tratamiento térmico de betatizado.
- Las aleaciones Cu-Al-Be experimentan el efecto superelástico debido a que se da en ella una transformación martensítica inducida por esfuerzo. El tipo de transformación de fase inducida por esfuerzo que predomina es la transformación β<sub>1</sub>→β<sub>1</sub> y se encontró que la razón do/dM<sub>s</sub> tiene un valor de aproximadamente 1.97 MPa/<sup>P</sup>C.
- Una alta rapidez de deformación, en las pruebas de tensión, genera un histèresis grande y deformaciones remanentes considerables, por lo que se recomienda hacer dichas pruebas a rapideces atrededor de 1.33 x 10<sup>4</sup> seg<sup>3</sup>.
- El doble efecto memoria de forma pudo ser adquirido por una muestra de Cu-Al-Be después de aplicarle 40 ciclos de esfuerzo en tensión, a una temperatura mayor que la temperatura A<sub>c</sub> es decir se educó con ciclos de superelasticidad en tensión. La eficiencia del doble efecto memoria de forma así adquirido fue mayor cuando la temperatura del ciclado fue mucho mayor a A<sub>c</sub>.
- Los modelos propuesto para la deflexión (a temperatura constante y a esfuerzo constante) y
  para la deformación, reproducen con aproximación el comportamiento reportado en la literatura
  y es similar al observado experimentalmente. Pese a lo anterior es necesario realizar algunas
  modificaciones al modelo de deflexión para afinar aún mas la aproximación y sobre todo
  realizar comparaciones punto a punto con los datos obtenidos experimentalmente.

#### Perspectivas.

Conviene analizar con mayor detenimiento el comportamiento en flexión y en torsión que presentan los elementos mecánicos hechos de materiales con memoria de forma. Básicamente consistirla en tratarlos como materiales compuestos ya dicha suposición parece ser que nos permite aproximarnos más a su comportamiento real.

#### REFERENCIAS

 M. Olson, G.B. Cohen, P.C. Clapp. On the classification of displacive phase transformations. Proceedings of the international conference on martensitic transformation. ICOMAT 79, Cambridge-Massachussets, U.S.A., 1979, pp. 1-11.

 G. Guénin. Contribution a l'étude de la nucléation des transformations martensitiques thermoelastiques, cas de l'alliage ternaire Cu-Zn-Al. Thèse : Sci : Inst. Nat. Sc. Appl. Lyon, 1979, 155 p.

3. Bain, E. C., Trans. AIME, 70 25 (1924).

.

4. C.M. Wayman. Introduction to the crystallography of the martensitic transformation. New York, U.S.A., Mc Millan co. 1964, 157p.

 H. Czichos, Adolf Martens and the research of martensite. Proceedings of the european conference on martensitic transformation in science and technology. Bochum, Alemania, 1989 pp. 3-14.

6. C. M. Wayman, T.M. Duerig. An introduction to martensite and shape memory. *Engineering* Aspects of Shape Memory Alloys. London : Butterworth-Heinemann, 1990, pp. 3-20.

7. J.H.Yang, C.M Wayman. Self-accommodation and shape memory mechanism of c-martensite. I. Experimental observations, Materials Characterization, Vol. 28, (1992), pp. 23-35.

8. J.H. Yang, C.M. Wayman. Self-accommodation and shape memory mechanism of e-martensite. II. Theoretical considerations. Materials caracterisation. Vol. 28, (1992), pp. 37-47.

9. L.Federzoni. Etude d'un acier inoxydable à memoire de forme. . Thèse : Sci : Inst. Nat. Sc. Appl. Lyon, 1993, 265p.

10. M. Cohen. Nucleation of solid-state transformation. Transactions of The Metallurgical Society of AIME, abril 1959, pp. 171-183.

11. S. Kajiwara. Roles of dislocation and grain boundaries in martensitic nucleation. *Metall. Trans.* A. 1986, Vol. 17A, pp. 1693-1702.

12. K. E. Easterling, A. R. Tholen. The nucleation of martensite in steel. Acta Metall., 1976, vol. 24, pp. 333-341.

13.M. Olson, G.B. Cohen. A mechanism of martensite nucleation Metall. Trans. A, Vol. 7A, (1976), <u>Partie I:</u> General concepts and FCC→HCP transformation, pp.1897-1904. <u>Partie II:</u> FCC→BCC and other martensitic transformations, pp.1905-1914, <u>Partie III</u>: Kinetics of martensitic nucleation, pp. 1915-1923.

14.G. Guenin, P.F. Gobin. A localised soft mode model for the nucleation of thermoelastic transformation: Application to the  $\beta \rightarrow 9R$  transformation. *Metall. Trans. A.* Vol. 13A, pp. 1127-1134.

15.G. Guenin, P.C. Clapp. New developments of the localized soft mode mode for martensitic nucleation. Proceedings of the international conference on martensitic transformations, ICOMAT, 1986. Nara, (Japan), pp. 171-179.

16. C. Jourdan, J. Gastaldi, G. Grange. Heterogeneous nucleation during the titanium  $\alpha' \leftrightarrow \beta$  transformation studied by synchrotron X-ray topography. Acta Metall., 1988, Vol. 36, N<sup>•</sup> 11, pp. 2979-2987.

17 L. Mañosa, A. Planes, D. Rouby, P. Fleishcmann, J. L. Macqueron, M. Morin. On the origin of acoustic emission during thermoelastic martensitic transformations. Proceedings of the european conference on martensitic transformation in science and technology. 1989. Bochum, (Allemagne), pp. 313-318.

18 Patoor E., Berveiller M.. Les alliages à mémoire de forme, Technologies de pointe. Hermes, PARIS, 1990.

-19 N. Mwanba and L.Delaey. Proceeding, International Conference on Martensitic

Transformations, Leuven, Belgium C4-639 (1982)

-

2

20 Brook , P.L., U. S. Patent, No. 4166739, September (1979).

21 Sugimoto, K. Bulletin of Japan Inst of Metal. 24, 45 (1985).

22 Ikai, Y. Murakami, K. And Mishima, K., Proceedings, International Conference on Martensitic

Transformations, Leuven, Belgium C4-785 (1982).

23 Lee, J.S., and Wayman, C. M., Metallography, 19, 401 (1986).

24 Eist, R., Van Humbeeck, J., Meeus, M., and Delaey, L., Z. Metalle, 77, 421 (1986).

25 Sugimoto, K., Kamei, K., Matsunoto, H., Komatsu, S., Akamatsu, K. And Sugimoto, T.,

Proceedings, International Conference on Martensitic Transformations, Leuven, Belgium C4-761 (1982).

26 Sure G. N. and Brown, L. C., Met Trans. A., 15º, 1613 (1984).

27 Agafonov, V., Naudot, P., Dubertret, A. and Dubois, B., Scripta Met., 22, 489 (1988).

28 Tekonami M., Otzuka K., Shimizu K., Iwata Y., Shibuya I., Neutron diffraction studies of crystal

structures of stress-induced martensites in a Cu-AI-Ni alloy. Proceedings of the International

Conference On Martensitic Transformations, ICOMAT-79. Cambridge Massachusetts (Ed.). pp. 639-644.

29 Adnyana, D. N., Memory Metals, Inc., Internal Report, (1985).

30 Ahlers, M., Scripta Met., 8, 213 (1974).

31 Wu, Cu-Based Shape Memory Alloys. *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, London: Butterworth-Heinemann, 69-87, (1990).

32 Delaey, L., Chandrasekaran, M., De Jonghe, W., Rapacioli, R. and Deruyttere, A., International Copper Research Association. Inc., Research Report, No. 238.

86

المحمد مستعمل مستهير محمد معاد محمد معالي والمرة بتنيان الروالين والمراجع المحمد محمد المحمد المراكبين والمروان والمراجع والم

33 Dunne, D. P. and Kennon, N.F., Metals Forum, 4, 176 (1981).

.

 Janssen, J., Willems, F., Verelst, B., Maertens, J. and Delaey, L., Proceedings, International Conference on Martensitic Transformations, Leuven Belgium, C4-809 (1982).
 K. Otzuka and C. M. Wayman. Superelasticity Effects and Stress- Induced MartensiticTransformations in Cu-AI-Ni Alloys. *Acta Metallurgica*, 24, 207-226, (1976).
 K. Otzuka, H. Sakamoto and K. Shimizu. Two Stage Superelasticity Associated with successive Martensite-to-Martensite Transformations. *Scrita Metallurgica*, 10, 983-988, (1976).
 K. Otzuka, H. Sakamoto and K. Shimizu. Successive Stress-Induced Martensitic

Transformations and Associated Transformation Pseudoelasticity in Cu-Al-Ni. Acta Metallurgica, 27, 585-601, (1979).

38 H. Sakamoto and K. Shimizu. Experimental Investigation of Cyclic Deformation and Fatigue Behavior of Polycrystalline Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys above M<sub>S</sub>. *Transactions of Japan Institute of Metals*, 8, 592-600, (1986).

 H. Sakamoto, Y. Kijima and K. Shimizu. Fatigue and Fracture Characteristics of Polycrystalline Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys. *Transactions of Japan Istitute of Metals.*, 23, 585-594, (1982).
 Kuwano (N.), Doi (T.). Period of Antiphase and tetragonality in the Alpha(2) Phase of Cu-Al Alloys. *Jap. Inst. Met.*, 18, 807-815, (1977).

41 Maletras (O.) and Duval (P.). "Etat de Transition" dans l'allige cuivre aluminiun. J. Microsc. Spetrosc. Electron., 4, 623-632, (1979).

42 Belkahala (S). Elaboration et caracterization de nouveary alliages à mémorie de forme base temperatura type Cu-AI-Be. Thèse de doctorat: Inst. Nat. Sc. Appl., Lyon FRA, p.132, (1990).

43 Belkahala (S), Guenin (G). Martensitic Transformation and Matallurgical Study of low Temperature Cu-Al- Be Ternary Alloy. *European Symposium on Martensitic Transformation an Shape Memory Properties*. Aussuis, FRA: Edited by G. Guenin, J. de Phys. IV. Colloque C-4, 145-150, (1991).

44 H. Flores. Satabiliye Thermodinamique de la Phase Beta et de L' effet Memoire Doble sens d' un Alliage a Memoire de Forma du Type Cu-Al-Be. *Thèse de doctorat*: Inst. Nat. Sc. Appl., Lyon FRA, 1993.

45 H. Flores Zúñiga, D. Rios-Jara, F.C. Lovey and G. Guénin. Thermal stability of Beta Phase in a Cu-Al-Be Shape Memory Alloy. *Proceedings of the Euopean symposium on Martensilic Transformations*, BARCELONA, SPAIN: PLANES a, (ed), J. de Physique Colloque C-2, p. 171, (1994). 46 J. Valladares, F. Dovali, H. Flores, D. Rios, X-Ray Powder Difraction of Beta

PhaseDecomposition in a Cu-Ai-Be Shape Memory Alloy. Proceeding of the International

Conference of Advanced Materials: ICAM-95, Simp. 24, Cancun MEX., 1995.

47 D. Rios, S. Belkahala, A. Canales, H. Flores and G. Guenin. Elastic Constants Mesurrement of beta Cu-Al-Be Alloys. *Scripta Metallurgica et Materalia*, 25, 1315-1355, (1991).

48 A. Houtcocur, A Eberhard, E Patoor and Berveiller, Termomechanical Behavior of

Monocristalline Cu-Al-Be Shape Memory Alloys and Determination of the Metaestable Phase

Memory Propertis, Proceedings of de III European Symposium on Mrtensitic Transformations

BARCELONA, SPAIN: PLANES a, (ed), J. de Physique Colloque C2, 459 (1994).

49 S.A. Canales, , Medidas de Termo potencia en monocristales de aleaciones con memoria de forma. Tesis de Maestría, Facultad de Ciencias, UNAM, pp. 93 (1992).

50 J. Perkins and D. Hodgson. The two-way Shape Memory Effect. Engineering Aspects of Shape Memory Allovs. London: Butterworth-Heinemann, 195-206, (1990).

51 T. W. Duering and P. Zadro. An Engineer's Perspective of Pseudoeslasticity. *Engineering Aspects of Shape Memory Aloys*. London: Butterworth-Heinemann, 369-393, (1990).

52 T. A. Schroeder and C. M. Wayman. Pseudo elastic Effect in Cu-Zn single crystals. Acta Metallurgica, 27, 405-417, (1979).

53 G. Barceló, R. Rapacioli and M. Ahlers. The Rubber Efect in Cu-Zn-Al Martensite. Scripta Matallurgico, 12, pp. 10609-1074.

54 E. Patoor, M. El Amrani, A Eberhardt and M. Berveiller. Determination of the Origin for the Disymmetry Observed between Tensile and Compression Tests on Shape Memory Alloys. *Proceedings of de 111 European Symposium on Mitensilic Transformations* BARCELONA, SPAIN: PLANES A. (ed), J de Physique Colloque C-2, p. 455.

55 Y. Guillet, E. Patoor and M. Berveoller, Structure Catculations Applied to Shape Memory Alloys, Proceedings of III European Symposium on Martensilic Transformations, BARCELONA, SPAIN: PLANES a. (ed), J de Physique Colloque C-2, p. 343, (1994).

55 S. Lecterq, G. Bourbon and C. Lexcellent. Plasticity Like Model of Martensite Phase in Shape Memory Alloys. Proceedings of de III European Symposium on Mitensitic Transformations BARCELONA, SPAIN: PLANES a, (ed), J de Physique Colloque C-2, p. 513, (1994).