

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO



FACULTAD DE INGENIERÍA

FABRICACIÓN DE LA ALEACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
CINTAS CON MEMORIA DE FORMA POR UN PROCESO DE
SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA DE LA ALEACIÓN DE
CU-AL-BE.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO MECÁNICO ELECTRICISTA
AREA MECÁNICA

PRESENTA:
JESÚS ENRIQUE OLAEZ GARCÍA



ASESOR: DR. HORACIO FLORES ZÚÑIGA.

MEXICO D.F.

1998

047310



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Dedico este trabajo a los seres humanos a las que me debo, mis padres:

Lourdes García de Olaez y
Jesús Enrique Olaez Rojo

y a alguien muy importante durante el desarrollo de mi vida, mi hermana:

L. Ethel Olaez García

Agradecimientos.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por abrirme las puertas del conocimiento a través del estudio de una carrera universitaria.

A la Facultad de Ingeniería y a su vez a los profesores, por compartirme los conocimientos necesarios para poder ejercer en el campo profesional al que siempre quise pertenecer.

Al Instituto de Investigación de Materiales (IJM) por haber apoyado el desarrollo de este proyecto.

Al Dr. Horacio Flores Zúñiga por haber tenido confianza en mi y permitirme pertenecer a su excelente equipo de trabajo. Por haber dirigido el presente trabajo, por los conocimientos transmitidos y por el apoyo brindado.

Al M. en Ing. Jacinto Cortes Pérez porque sin su invaluable colaboración y apoyo este trabajo no hubiera tenido las mismas dimensiones. Por las experiencias académicas, laborales, humanas compartidas desinteresadamente y por su valiosa amistad.

A la Lic. Ma. Teresa Yebra, a la Ing. Corina Bermeo por su incomparable apoyo en el desarrollo de este trabajo.

Al Ing. Moisés Mendoza, al Ing. Hector Mejía, y al Ing. Arturo Barba por su importante aportación en este proyecto y de manera especial al Ing. Ubaldo Marquez por enseñarme a hacer un trabajo profesional.

A mis amigos, que de alguna manera cooperaron al logro de este triunfo: Emanuel González, Edgar Cadena, Jaime Alatríste, Oswaldo Hernandez, Walfre Franco, Alexis Espinosa, Nora Aguilar, Georgina López, Ricardo Conde, Víctor Rodríguez, Joel Marmolejo y a todos aquellos que de alguna manera participaron en el alcance de este triunfo.

A la gente el IJM que coopero de alguna manera en la construcción de este trabajo: José Luis, Ricardo, Said, Julieta, Adrián, Marco, Javier, Ing. Carmen Vasquez, Quim. José Guzmán y Quim. Leticia Baños.

INDICE	I
INTRODUCCIÓN	III
CAPITULO I	1
EFFECTO MEMORIA DE FORMA	1
1.1 EFFECTO MEMORIA DE FORMA.	1
1.2 TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA.	2
1.2.1 Definición.	2
1.2.2 Generalidades De La Transformación	4
Las temperaturas de transformación.	4
Características geométricas.	5
Termodinámica	6
Clasificación	7
Cinética	8
1.3 PROPIEDADES TERMOMECAÑICAS	9
1.3.1 Efecto Memoria De Forma Simple	9
1.3.2 Doble Efecto Memoria De Forma (DEMF).	9
1.3.3 Efecto Tipo Caucho.	10
1.3.4 Efecto Superelástico	11
CAPITULO II	13
ALEACIONES DE COBRE CON MEMORIA DE FORMA	13
2.1 ALEACIONES DE COBRE CON MEMORIA DE FORMA	13
2.1.1 La Aleación Cu-Al	16
2.1.2 Las Fases De Equilibrio	16
2.1.3 Las Fases Martensíticas	18
Las martensitas β' y β''	18
Martensita γ'	21
2.2 EFFECTO DE UN TERCER ELEMENTO ALEANTE SOBRE EL SISTEMA Cu-Al.	23
Modificación del diagrama	23
Modificación de la temperatura de transformación	23
2.3 SISTEMA TERNARIO Cu-Al-Be.	24
2.3.1 Los Efectos Del Berilio Sobre La Aleación Cu-Al.	24
2.3.2 Lo Interesante De Las Aleaciones Cu-Al-Be	26
CAPITULO III	27
SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA DE ALEACIONES	27
3.1 TECNOLOGIA DE SOLIDIFICACION RÁPIDA PARA ALEACIONES BASE Cu	27
3.1.1 Solidificación Rápida En Aleaciones Binarias De Cu.	30
3.1.1.1 Sistema Cobre-Aluminio (Cu-Al).	30
3.1.2 PSR En Aleaciones Con Memoria De Forma Cu.	30

3.2 MÉTODOS DE SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA	31
3.2.1 Métodos De "MELT SPINNING"	31
3.2.1.1 Proceso De Vuelo Libre(FFMS).	32
3.2.1.2 Procesos De Enfriamiento Por Bloque "Blok" (CBMS)	34
3.3 PARÁMETROS DE LOS MÉTODOS DE MELT SPINNING.	35
3.3.1 Crisoles	35
3.3.2 Ruedas	36
3.3.3 Cámaras Atmosféricas	37
3.3.4 Presión De Salida	37
3.3.5 Velocidad Del Disco	37
CAPITULO IV	39
METODO EXPERIMENTAL	39
4.1 FUNDICIÓN.	39
4.2 PRODUCCIÓN DE CINTAS METÁLICAS	42
4.3 MICROSCOPIA	45
4.4 DIFRACTOMETRÍA.	46
CAPITULO V	49
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
5.1 MÉTODO DE FABRICACIÓN DE LA ALEACIÓN.	49
5.2. PRUEBAS PRELIMINARES	50
5.2.2 Determinación De Los Parámetros Para La Producción De La Aleación	51
5.2.3 Control De Las Temperaturas De Transformación	56
5.3 FABRICACIÓN DE CINTAS METÁLICAS	60
5.3.1 Calidad De Las Cintas	60
5.3.2 Tamaño De Grano	64
5.3.3 Variación En Las Temperaturas Críticas.	67
CAPITULO VI	69
CONCLUSIONES	69
Perspectivas	70
APÉNDICE A, Calorímetro	71
APÉNDICE B, Difractómetro	72
APÉNDICE C, Generador de Radiofrecuencia	74
APÉNDICE D, Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	77
REFERENCIAS	80

INTRODUCCIÓN

Una parte importante de la Ingeniería Mecánica es la aplicación de los materiales en el diseño de partes y/o dispositivos útiles en el que hacer humano. Por tal motivo, es importante en la formación del Ingeniero Mecánico contar con conocimientos sólidos en el estudio de las propiedades de los materiales.

Por otro lado, es bien sabido que una buena parte de los desarrollos tecnológicos recientes se debe al desarrollo y aplicación de nuevos materiales. Los denominados nuevos materiales son aquellos que presentan propiedades distintas a las conocidas tradicionalmente.

Muchas de estas propiedades son obtenidas mediante el uso de procesos que han sido desarrollados también recientemente. Entre dichos procesos se encuentran los llamados "procesos de solidificación rápida" los cuales permiten obtener materiales con tamaños de grano del orden de micras, con una baja densidad de defectos cristalinos y entre otras ventajas la posibilidad de incrementar los límites de solubilidad de los componentes.

Entre los llamados nuevos materiales se encuentran los materiales con "memoria de forma". Estos materiales son llamados así porque presentan un efecto que consiste en la recuperación espontánea de su forma original, después de haber sido deformado de manera aparentemente plástica, al pasar por cierta temperatura crítica (efecto memoria de forma simple). Este efecto (al igual que otros que se presentan en estos materiales) se deben a que estos materiales experimentan una transformación martensítica la cual puede ser inducida por enfriamiento o por esfuerzo.

Los efectos que presentan los materiales con memoria de forma son: a) el efecto memoria de forma simple, b) el doble efecto memoria de forma, c) el efecto superelástico entre otros.

Entre los materiales que presentan propiedades de memoria de forma se encuentran metales puros, aleaciones metálicas, algunos polímeros, cerámicos y algunos microorganismos. Entre los materiales de este tipo que más se emplean en aplicaciones prácticas se encuentran las aleaciones metálicas de las cuales las más conocidas son las aleaciones de Ni-Ti y algunas aleaciones de cobre. Las aleaciones de Ni-Ti son las más eficientes pero también las más caras, mientras que las aleaciones de cobre son más económicas pero presentan propiedades de memoria de forma menos satisfactorias.

Entre las aleaciones de cobre más conocidas se encuentran las aleaciones de Cu-Al-Ni y las de Cu-Zn-Al. Estas aleaciones presentan algunos problemas de estabilidad térmica y en su rango de temperaturas críticas.

Recientemente se han encontrado propiedades de memoria de forma en aleaciones del sistema Cu-Al-Be. Las aleaciones de Cu-Al-Be presentan buena estabilidad térmica, un rango de temperaturas críticas bastante amplio y además de un bajo costo.

En la actualidad, los materiales con memoria de forma están siendo aplicados en países desarrollados para dispositivos en los cuales se aprovechan sus propiedades. No obstante en nuestro país dichos materiales no son producidos industrialmente, ni tampoco han sido desarrolladas aplicaciones comerciales. Solo algunas aleaciones con memoria de forma han sido producidas en el laboratorio las cuales han sido empleadas para ser estudiadas.

Debido a lo anterior, en el presente trabajo se plantea el objetivo de producir aleaciones del sistema Cu-Al-Be con composiciones cercanas al Cu-12%Al-0.5%Be (% en peso) empleando los equipos disponibles en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM. Para lograr esto, es preciso encontrar el método más conveniente para la producción del material. Así mismo se pretende lograr un control sobre las temperaturas de transformación de las aleaciones que se produzcan.

Por otra parte, dada la importancia que tiene los métodos de solidificación rápida, se pretende producir cintas metálicas de las aleaciones mencionadas, empleando un equipo de solidificación rápida (que emplea el método denominado "Melt-Spinning" tipo enfriado por bloque "Chill Block") existente en el IIM. Adicionalmente, se pretenden estudiar los efectos que tiene la solidificación rápida sobre las propiedades de memoria de forma (en particular las temperaturas de transformación) del material.

Es posible obtener las aleaciones deseadas ya que en el IIM se cuenta con varios equipos para fundir metales tales como muflas y hornos de inducción con lo cual es posible ensayar distintos métodos de producción de aleaciones.

En cuanto al control de las temperaturas de transformación, existe un trabajo realizado sobre el material que se estudiará que indica que las temperaturas de transformación están en función de la composición de las aleaciones.

Por otro lado en el equipo de Melt-Spinning del IIM se han producido cintas metálicas de aleaciones con puntos de fusión similares al de las aleaciones que se estudiarán, lo cual indica que es posible obtener cintas de Cu-Al-Be. La influencia que pueden tener los procesos de solidificación rápida sobre las propiedades de memoria de forma en aleaciones de Cu-Al-Be no han sido reportadas. No obstante se piensa que durante el proceso, se presentarán pérdidas por oxidación de algunos de los componentes. Así mismo debido al choque térmico que ocurre durante el proceso de solidificación rápida se piensa que las cintas presentarán esfuerzos internos. Los dos efectos que se han mencionado influyen sobre las temperaturas de transformación de manera conocida, sin embargo existen otros efectos de los cuales se desconoce su influencia sobre las mismas.

Para estudiar la influencia de la solidificación en las temperaturas de transformación se cuenta en el IIM con un calorímetro diferencial de barrido (DSC) con el cual se pueden medir las temperaturas de transformación de los materiales que se obtendrán. Así mismo se cuenta con microscopios ópticos y de barrido que permiten observar la microestructura de las muestras producidas.

En los dos primeros capítulos de este trabajo se presentan los conceptos fundamentales de la transformación martensítica y de los efectos relacionados con la misma. Primeramente se presentan los conceptos en forma general, luego se analizan para el caso de las aleaciones de cobre que presentan memoria de forma.

Posteriormente en el capítulo 3 se presenta un resumen de los principales métodos de solidificación rápida.

En el capítulo 4 se presentan las diversas técnicas empleadas en los distintos estudios realizados en el presente trabajo.

Finalmente se presentan los resultados obtenidos en el presente trabajo y se comparan con los reportados en la literatura.

CAPITULO 1

CAPITULO I

EFFECTO MEMORIA DE FORMA

1.1 EFFECTO MEMORIA DE FORMA.

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". La Figura 1.1 muestra un esquema del efecto. Cuando el material es enfriado por debajo de la Temperatura Crítica (T_c) de transformación, éste puede ser deformado de manera aparentemente plástica ya que al quitar la carga el material permanece deformado. Sin embargo, cuando el material es calentado se recupera la forma original como puede apreciarse en la siguiente Figura.

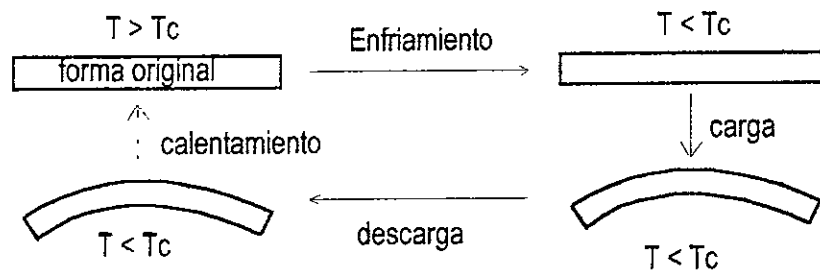


Figura 1.1 Efecto Memoria de Forma.

Este efecto se debe a una transformación de fase en estado sólido, es decir, un cambio de estructura cristalina. Dicha transformación es una transformación martensítica.

Esta transformación también es responsable de otros comportamientos poco comunes, como son la pseudoelasticidad (elasticidad no lineal), de la capacidad de amortiguamiento que presentan algunas aleaciones y finalmente del doble efecto memoria de forma.

En la siguiente sección se explicarán las características principales de esta transformación, que son indispensables para un buen entendimiento del efecto memoria y de los efectos relacionados.

I.2 TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA.

Existen dos tipos de transformaciones en estado sólido: difusional y displaciva. Las transformaciones difusionales son aquellas en las cuales una nueva fase puede ser formada sólo por el movimiento aleatorio de los átomos 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 átomos 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 química de la matriz. Debido a que no es necesaria una migración atómica, la transformación 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 martensíticas son generalmente del segundo tipo y se forman por enfriamiento rápido de una fase de alta temperatura llamada fase "madre" o austenita.

A fines 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 llamada martensita en consideración a su investigación [1].

Actualmente, el término martensita se ha generalizado en 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 [3], aleaciones metálicas, cerámicos, polímeros y también en estructuras biológicas como el virus T-4 bacteriófago [4].

En el caso del acero de medio y alto contenido de carbono, la transformación martensítica tiene lugar cuando la fase gamma o austenita (Cúbica Centrada en las Caras (c.c.c.)) es templada, produciendo la martensita (Tetragonal Centrada). Normalmente la fase así obtenida tiene una dureza muy alta y una tenacidad baja. Cuando el enfriamiento desde la austenita tiene lugar lentamente se producen las fases de equilibrio, las cuales son ferrita α y cementita (Fe_3C). Cuando la rapidez de enfriamiento se hace muy grande (como la que se obtiene por inmersión en un líquido frío), el carbono no tiene tiempo de suficiente para separarse en la forma de carburo y la austenita se transforma en una estructura con grandes esfuerzos internos, sobresaturada de carbono llamada martensita. La reacción martensítica suele ocurrir rápidamente, a velocidades cercanas a las del sonido en el material [5]. Esto quiere decir que la transformación martensítica no es una fase de equilibrio [1].

I.2.1 DEFINICIÓN.

La definición más aceptada de la Transformación Martensítica es la publicada por COHEN M., OLSON G. B. Y CLAPP P. C. "Es una transformación displaciva, de primer orden, con una deformación homogénea de red constituida principalmente por una deformación cortante" [6].

La transformación de fase es displaciva cuando no hay difusión, y el movimiento de los átomos es muy pequeño comparado con 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. Una característica general de éstas es la existencia de una histéresis, es decir, existe un intervalo de temperaturas donde ambas fases coexisten, y además poseen una entalpía de transformación.

Finalmente, son llamadas de primer orden debido a que se acompañan de una discontinuidad en propiedades como en el volumen, la presión, etc., que son primeras derivadas de los potenciales termodinámicos

El cambio de estructura cristalográfica del material se manifiesta durante la transformación por una deformación homogénea de red de la fase madre, que está constituida principalmente por un corte. Este corte conlleva a una deformación macroscópica de la superficie de la muestra que es visible con microscopio óptico. Esta deformación homogénea de la red puede ser acompañada por un desplazamiento de átomos en el interior de la misma, a este desplazamiento se le llama: cambio de sitio o "shuffle" [7] (ver Figura 1.2).

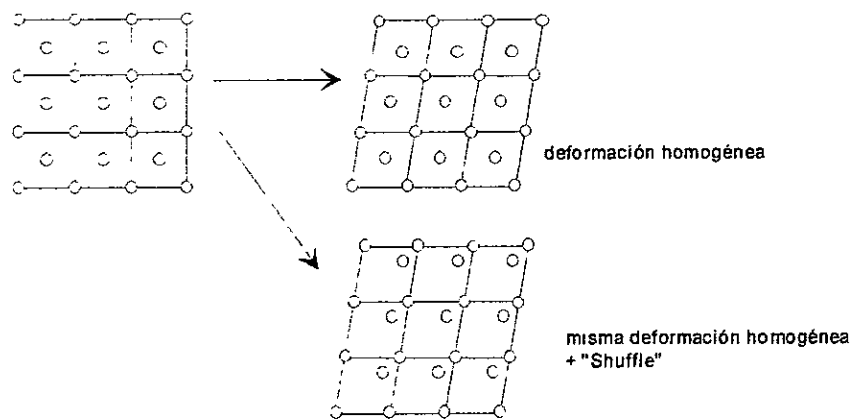


Figura 1.2 Deformación homogénea de red por corte con y sin cambio de sitio. [7].

En el caso de los aceros, BAIN propuso un mecanismo para la obtención de martensita (tetragonal centrada) desde la austenita gamma (c.c.c.) por una compresión en un eje y expansión en los otros dos. La Figura 1.3 es un esquema de la transición propuesta por BAIN [2].

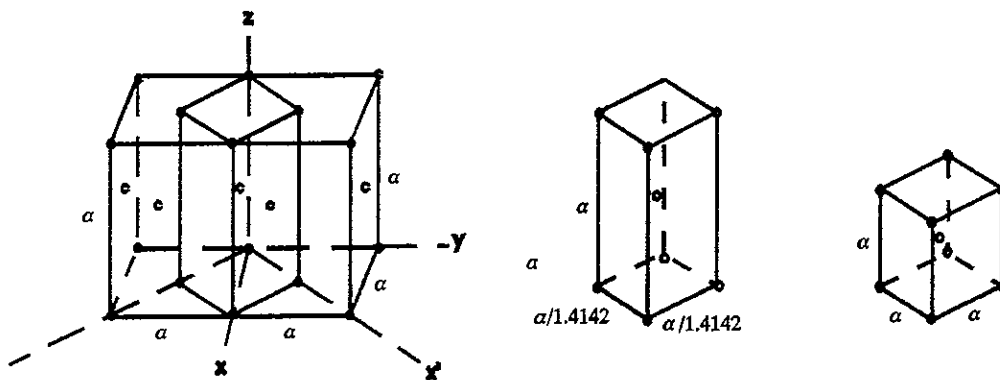


Figura 1.3 Mecanismo de transformación martensítica del acero propuesto por BAIN [2].

1.2.2 GENERALIDADES DE LA TRANSFORMACIÓN

LAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMACIÓN.

Todas las transformaciones de origen martensítico tienen temperaturas características que definen los puntos de principio y fin de la transformación. La Figura 1.4 muestra dichos puntos. Por un lado las temperaturas M_s y M_f corresponden al principio y al fin de la transformación directa: de la austenita a la martensita. De manera similar A_s y A_f están definidas como el principio y final de la transformación inversa: martensita a austenita. En el caso de las aleaciones metálicas estas cuatro temperaturas dependen esencialmente de la composición y de historia térmica que han sufrido dichos materiales.

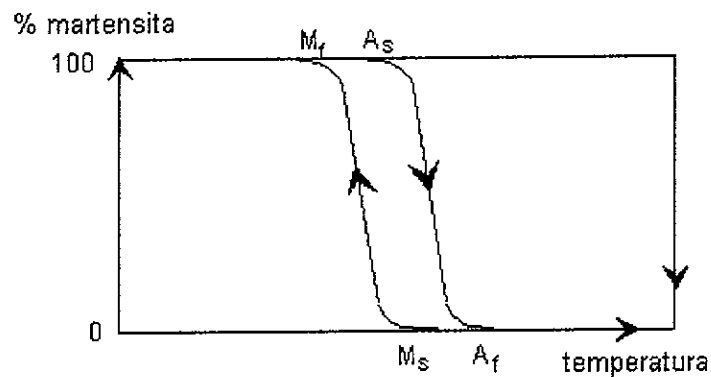


Figura 1.4. Ciclo de transformación martensítica

El porcentaje de fase transformada representado en el eje y de la Figura 1.4 se obtiene generalmente integrando el pico de la transformación (en Calorimetría Diferencial de Barrido, ver apéndice A), considerando que la fracción de fase transformada es proporcional al calor desprendido durante la transformación de fase. En ese contexto la definición más aceptada de la temperatura M_s corresponde a 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 de flujo de calor a través del material (cambio de conductividad térmica) se pueden determinar las temperaturas de transformación. Una gráfica donde se usó el cambio de resistividad eléctrica para encontrar las temperaturas de transformación se muestra en la Figura 1.5.

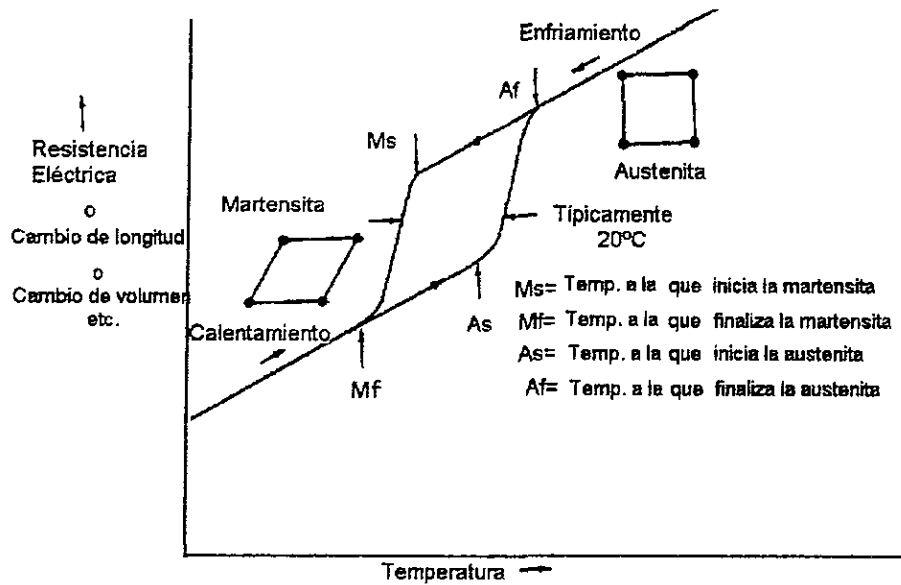


Figura 1.5 Variación de algunas propiedades físicas en función de la temperatura durante la transformación martensítica.

CARACTERÍSTICAS GEOMÉTRICAS.

A escala macroscópica (microscopio óptico) la interfase austenita-martensita es un plano invariante llamado "plano de hábito". En primera aproximación la transformación se traduce por un corte paralelo al plano de hábito. La Figura 1.6 muestra esquemáticamente la aparición de una plaqueta única dentro de un monocristal [7, 8].

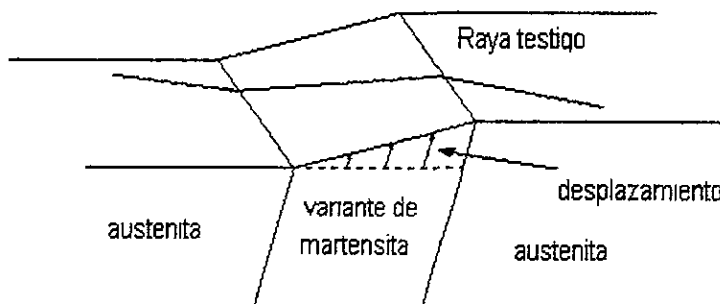


Figura 1.6: Efecto de una raya testigo del relieve de la superficie debido al surgimiento de una plaqueta de martensita [7].

A partir de un monocristal de austenita se pueden formar 24 variantes de martensita. Estas variantes se diferencian por la orientación de su plano de hábito y la dirección del corte [2]. Las variantes inicialmente equiprobables se forman de manera tal que compensan sus deformaciones respectivas (bajo el efecto de los esfuerzos internos): ese grupo de 24 variantes llamadas autoacomodantes genera una transformación sin deformación macroscópica significativa [9, 10] (ver Figura 1.7).

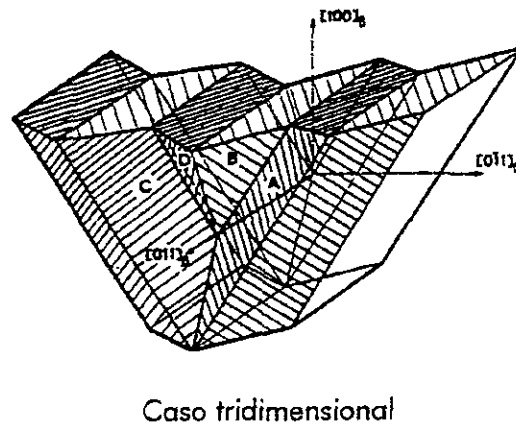
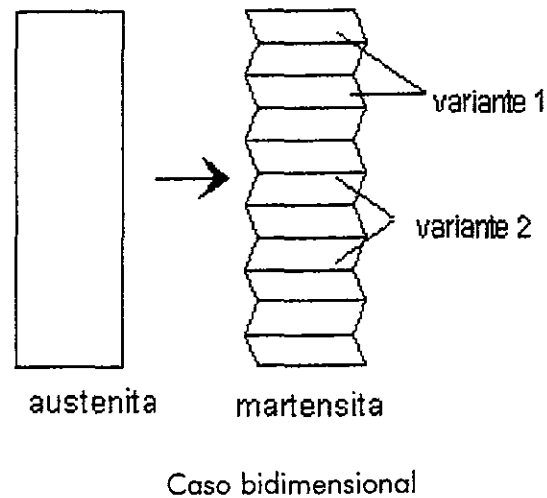


Figura 1.7: Esquema de las variantes autoacomodantes en 2 y 3 dimensiones [9, 10].

TERMODINÁMICA

Si partimos del hecho de que la transformación martensítica no genera un cambio de la composición química, ésta puede ser vista como un sistema de un sólo componente. La fase de equilibrio es aquella en donde la energía libre es la más baja. La Figura 1.8 muestra esquemáticamente la variación de la energía libre de la fase austenítica (G_A) y martensítica (G_M). La temperatura de equilibrio entre las dos fases, para el cual los términos de energía libre $\Delta G_{(A-M)} = G_M - G_A = 0$, es llamada T_0 .

La transformación no comienza sino hasta la temperatura $M_s < T_0$ ya que el sistema debe suministrar una energía suplementaria: $\Delta G_{(A-M)}$ para vencer las barreras energéticas de otro tipo: germinación de la martensita, la interacción entre variantes de martensita y las deformaciones elásticas y/o plásticas creadas por la martensita dentro de la austenita.

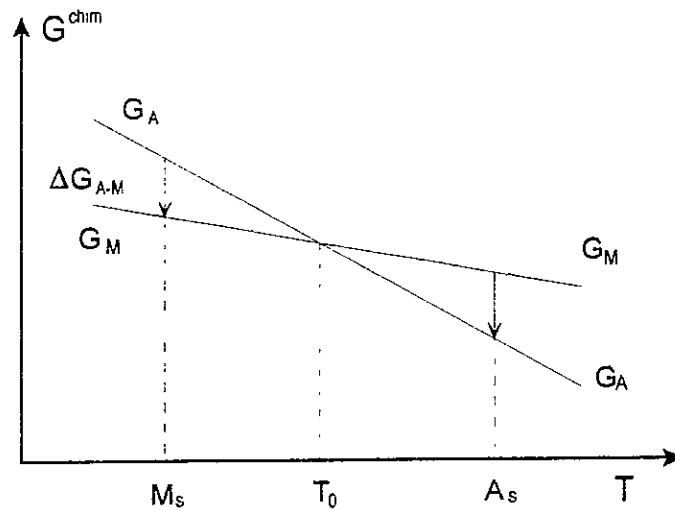


Figura 1.8: Variación de la energía libre de cada una de las fases en función de la temperatura.

En el caso de los aceros, la barrera energética es muy grande, debido principalmente al cambio importante de volumen entre ambas fases, lo cual implica una gran histéresis.

CLASIFICACIÓN

Teniendo en cuenta la amplitud de la histéresis las transformaciones martensíticas pueden ser clasificadas como tipo: de "explosión" o "burst" y "termoelásticas".

Las transiciones del tipo explosión tienen una histéresis importante ya que la deformación producida durante la transición es bastante grande. Por otro lado la velocidad de transformación puede alcanzar la velocidad del sonido dentro del material (Figura 1.9-a). El acero es un ejemplo de material que presenta esta característica.

Las transiciones del tipo "termoelásticas" tienen una histéresis pequeña, lo cual explica su buena capacidad de regreso a su fase inicial. El crecimiento se realiza por una sucesión de posiciones de equilibrio en función de las fuerzas presentes: fuerza motriz debida a la diferencia de energía libre entre las dos fases y resistiva por la energía elástica almacenada y finalmente, la energía de interfase. La velocidad de crecimiento está gobernada por la velocidad de enfriamiento. Hay dos tipos de transformación termoelástica: tipo I presentada en la Figura 1.9-b que muestra un intervalo M_S-M_F pequeño y el tipo II donde este intervalo es grande.

La termoelasticidad es una condición necesaria para tener el efecto memoria de forma, sin embargo, ciertos aceros presentan este efecto, pero, la transformación responsable no es precisamente martensítica [11, 12].

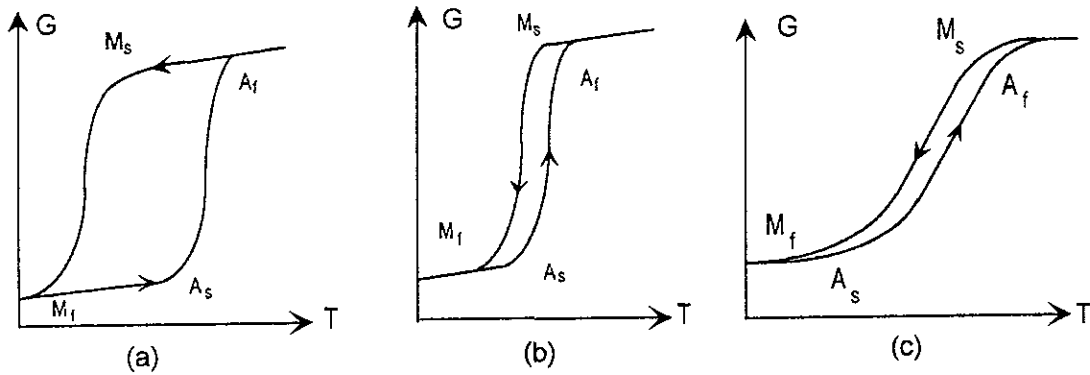


Figura 1.9 Tipos de transformación martensítica: a) de explosión, b) termoelástica tipo I, c) termoelástica tipo II.

CINÉTICA

La cinética de estas transformaciones esta generada por la nucleación y la recristalización. La nucleación es el conjunto de fenómenos que preceden y conducen a la aparición del primer volumen de martensita dentro de la fase madre. En la teoría clásica de la nucleación homogénea, la energía para activar la nucleación sólo proviene de las fluctuaciones térmicas. Pero esta energía calculada es dos órdenes de magnitud mayor que las presentadas por las martensitas termoelásticas. Es claro entonces que la nucleación debe ser heterogénea.

KAJIWARA demostró en las aleaciones Fe-Ni, Fe-Ni-C, Fe-Cr-C, que el acomodamiento de la deformación plástica asociada al cambio de forma dentro de la austenita, es un paso primordial de la nucleación. Reportó que las dislocaciones mismas no participan como sitios de nucleación favorable, sino mas bien para acomodar plásticamente la deformación [13].

El crecimiento o germinación es el periodo de desarrollo y de propagación de la martensita una vez que los primeros gérmenes se han formado. Este crecimiento se realiza por movimiento de las interfaces austenita -martensita. Las observaciones en microscopía óptica de las aleaciones termoelásticas muestran movimientos de interfases, en ocasiones bastante lentos, y otras veces muy rápidos. Un estudio mas fino realizado con mediciones de emisión acústica ha mostrado, en enfriamientos muy lentos, que las interfaces progresan mediante saltos muy rápidos, aún cuando la velocidad global es lenta [14]. Tal parece que la velocidad máxima de propagación de las interfases es una fracción importante de la velocidad del sonido dentro del material: 60% según un estudio realizado por MAÑOSA en la aleación Cu-Zn-Al [14].

1.3 PROPIEDADES TERMOMECAÑICAS

1.3.1 EFECTO MEMORIA DE FORMA SIMPLE

La Figura 1.10 muestra este comportamiento desde el punto de vista de las variantes de martensita, en un diagrama temperatura–esfuerzo–deformación (T - σ - ϵ). Si se parte de una muestra que está en estado austenítico ($T > A_f$) punto (1), y se le enfría por debajo de M_f 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 martensítica provoca la re-orientación 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 están repartidas de manera diferente, son una salida del mismo monocristal de austenita original en donde éstas se re-transforman por calentamiento, recuperando así la forma inicial (1) (ver Figura 1.10).

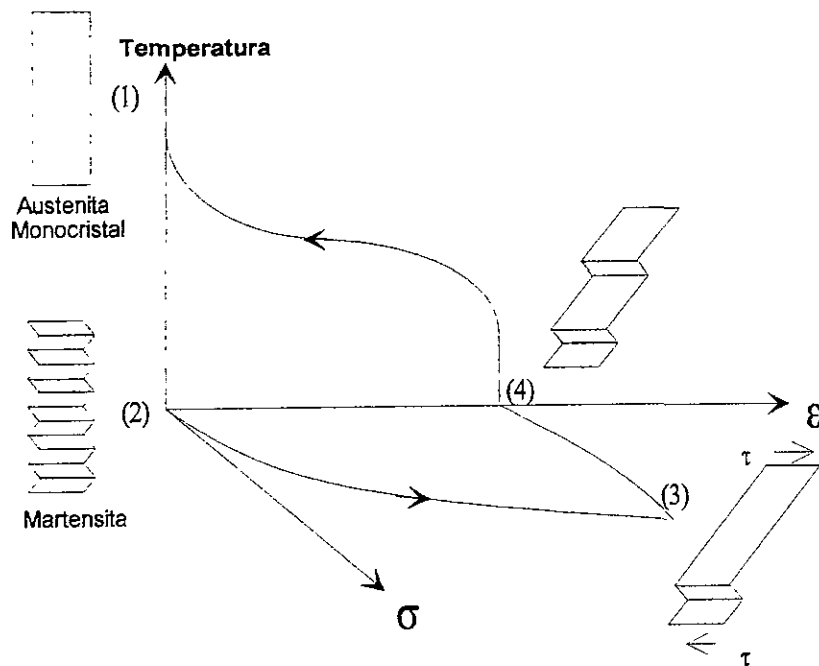


Figura 1.10. Efecto memoria de forma simple desde el punto de vista de las variantes de martensita.

1.3.2 EL DOBLE EFECTO MEMORIA DE FORMA (DEMF).

Después de un tratamiento termomecánico particular llamado "educación" un comportamiento análogo al de la Figura 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 Figura 1.11.

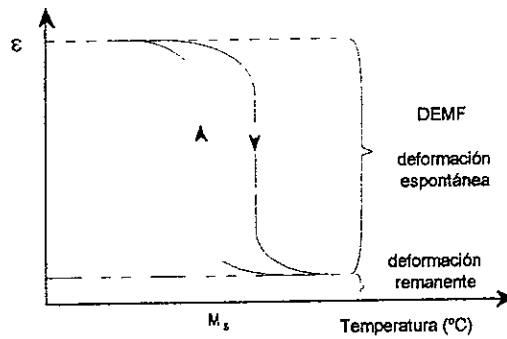


Fig. 1.11 Esquema del doble efecto memoria de forma

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 martensita. 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 material a la forma inicial.

1.3.3 EFECTO TIPO CAUCHO.

Si se aplica un esfuerzo a una muestra en estado martensítico ($T < M_f$) se obtiene un comportamiento como el mostrado en la Figura 1.12 de los puntos (1) al (3). Si se somete dicha muestra nuevamente a un ciclo de carga y descarga se presentará una curva en (de 3 a 2) donde se aprecia un lazo en la gráfica σ vs ϵ . Este comportamiento mecánico es conocido como el "efecto tipo caucho" el cual corresponde a un tipo de pseudoelasticidad [16, 17].

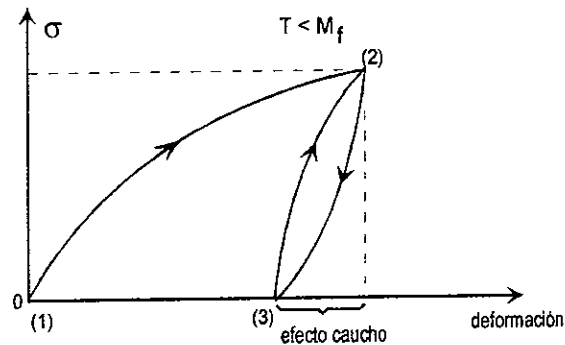


Figura 1.12: Efecto tipo caucho.

Este comportamiento es esencialmente debido a los movimientos de las interfaces entre variantes. Esto conduce al crecimiento de variantes favorecidas por el esfuerzo, es decir, dando una deformación en el sentido del esfuerzo y actuando desfavorablemente para otras variantes. Sólo una parte de la deformación obtenida en (2) es reversible a la temperatura del ensayo ($T < M_f$) y corresponde al regreso parcial de las interfaces. Los ciclos posteriores de carga y descarga seguirán la trayectoria (3) a (2) produciendo un comportamiento anelástico, el cual como es bien sabido, absorbe vibraciones.

1.3.4 EL EFECTO SUPERELÁSTICO.

La transformación martensítica se produce por enfriamiento por debajo de la temperatura M_s , pero puede también ser inducida a temperaturas por encima de A_f al aplicar un esfuerzo. En efecto como se ha visto, la aparición de una variante única de martensita que provoca un corte macroscópico (Ver Figura 1.6). De manera recíproca, si un esfuerzo es aplicado ($\sigma > \sigma_c$) aumentará la temperatura de transformación de las variantes cuya deformación se produce en la misma dirección del esfuerzo aplicado. Este comportamiento es conocido como el "efecto superelástico" [18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25]. Este comportamiento es mostrado en la Figura 1.13 para un monocristal y para un policristal (líneas punteadas). Este efecto también es conocido como pseudoelasticidad y corresponde a una elasticidad no lineal. Sin embargo existe una temperatura (M_d) por encima de la cual sólo habrá deformación plástica.

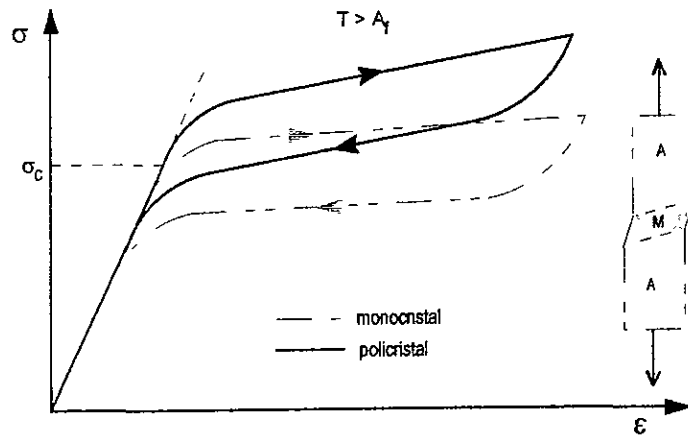


Figura 1.13 Efecto Superelástico para un monocristal y un policristal.

La aplicación de un esfuerzo superior al esfuerzo crítico induce 3 variantes de martensita orientadas que contribuyen a aumentar fuertemente la deformación. Esta deformación es reversible, cuando se retira el esfuerzo aplicado y la martensita se re-transforma a austenita. El esfuerzo al cual se re-transforma es menor debido a la existencia de una histéresis.

Este fenómeno puede ser descrito por una ley de Clausius-Clapeyron modificada, donde la presión se reemplaza por el esfuerzo aplicado y el cambio de volumen por la deformación cortante de la transformación. El diagrama esfuerzo-temperatura donde se aprecian las zonas de estabilidad de la fase martensítica y austenítica, dicho diagrama se presenta en la Figura 1.14. En esta figura se ha establecido la trayectoria (1) correspondiente al efecto superelástico, donde se parte de una muestra en estado austenítico y ésta se transforma en martensita cuando el esfuerzo sobrepasa el valor σ_c .

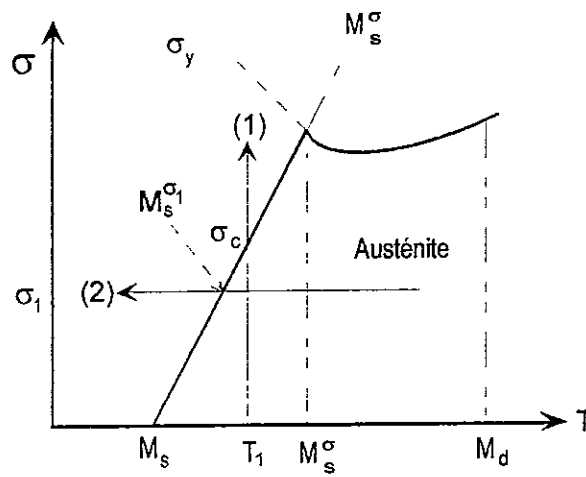


Figura 1. 14: Dominio de estabilidad de las fases martensítica y austenítica en un diagrama σ - T .

CAPITULO II

CAPITULO II

ALEACIONES DE COBRE CON MEMORIA DE FORMA

2.1 ALEACIONES DE COBRE CON MEMORIA DE FORMA

Las aleaciones de cobre constituyen una buena parte de las aleaciones con memoria de forma. Los principales sistemas son los del Cu-Al, Cu-Zn y Cu-Sn. La Figura 2.1 presenta la clasificación general publicada por Wu [26]. En esta Figura se muestran los tres sistemas primarios de aleación y las aleaciones ternarias más extensamente estudiadas. Finalmente un cuarto elemento (Y) se agrega con el fin de refinar el grano.

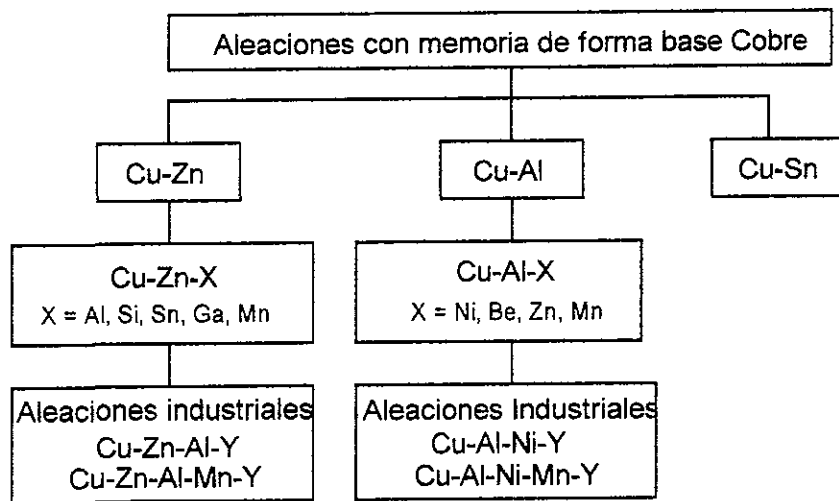
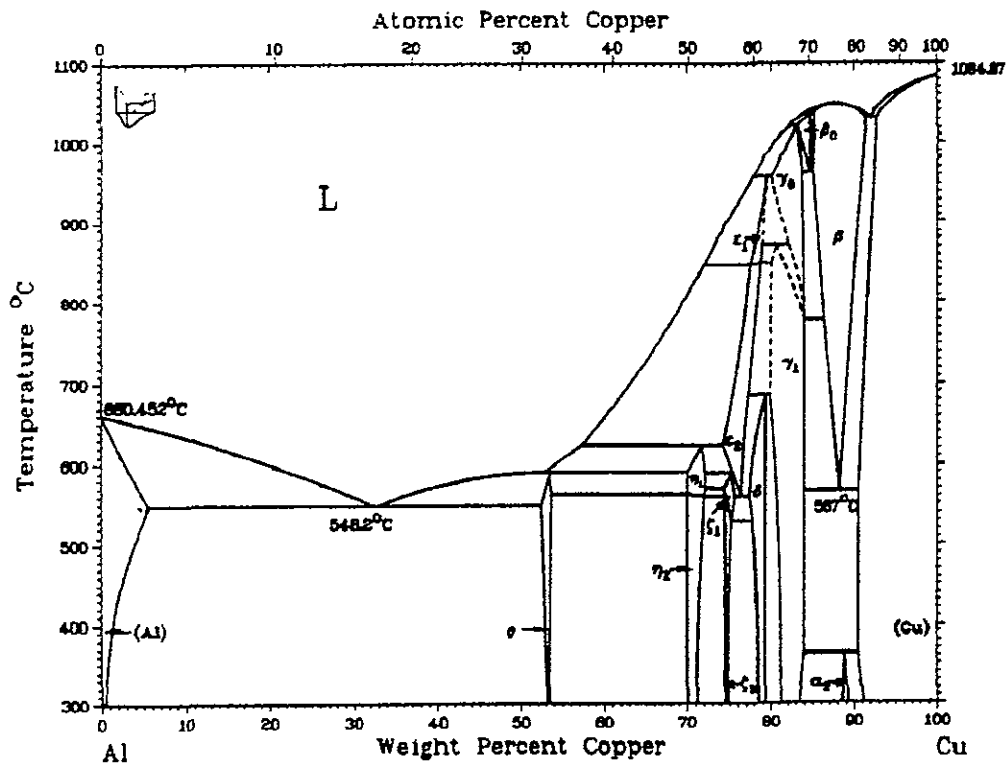


Figura 2.1. Sistema de aleaciones base cobre con memoria de forma [26].

Estas aleaciones tienen una fase estable a alta temperatura, llamada fase beta, esta fase puede sufrir una transformación martensítica termoelástica para dar lugar a diferentes fases martensíticas.

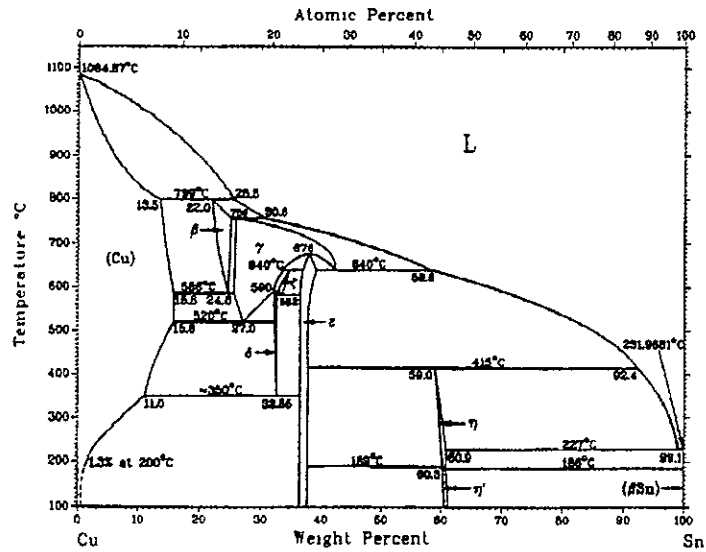
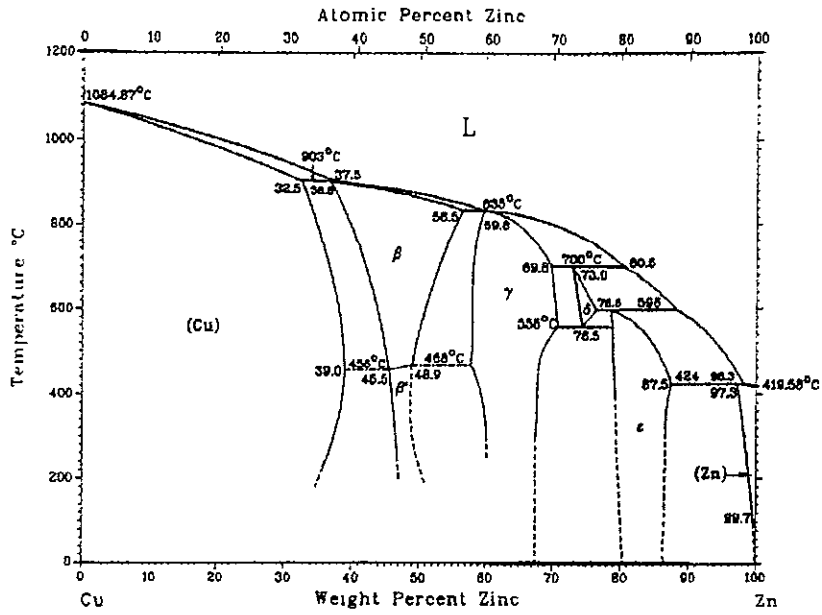
El sistema Cu-Sn es el menos utilizado, a causa de su débil resistencia a temperaturas moderadas y porque el tipo de la transformación es menos termoelástica respecto a los demás sistemas.

Las Figuras 2.2a, 2.2b y 2.2c muestra el diagrama de fases de los tres principales sistemas de aleaciones de cobre con memoria de forma [27].



J.L. Murray, 1985.

(a)



From [Metals].

b) y c)

Figura 2.2 Diagramas de fases binarias de a) Cu-Al, b) Cu-Zn, c) Cu-Sn [27].

2.1. LA ALEACIÓN Cu-Al.

El diagrama binario del Cu-Al es mostrado en la Figura 2.3, que sólo muestra la parte rica en cobre, y que fue publicado en 1963 por JEWLETT [28]. Podemos notar en este diagrama, los dominios de las fases de equilibrio y aquellos de las metaestables [29, 31]. Estos últimos están denotados por las líneas punteadas.

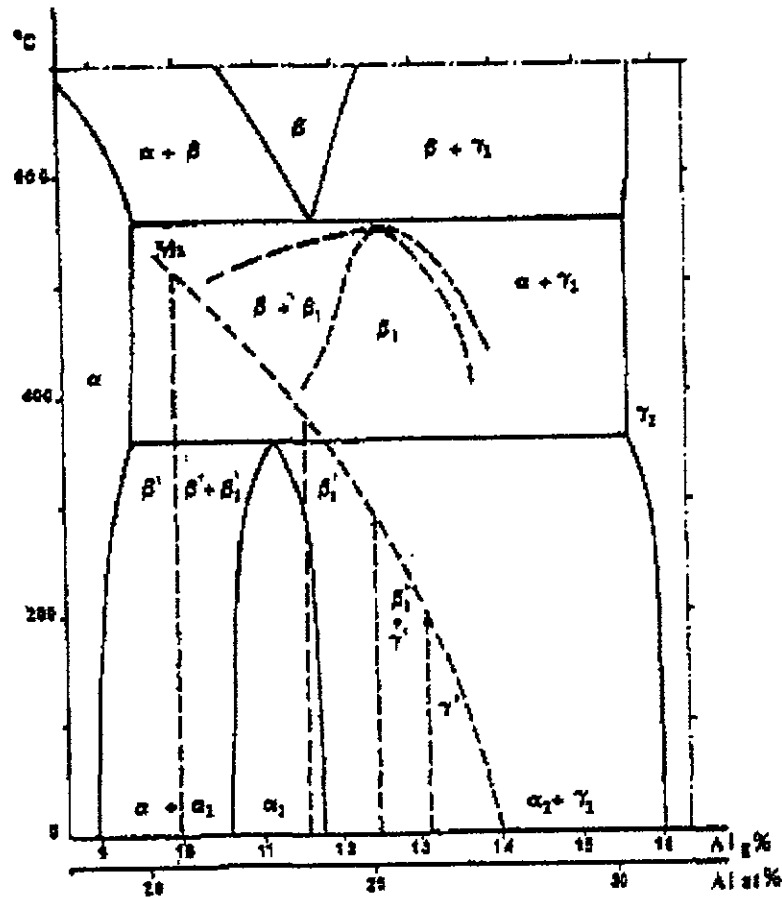


Figura 2.3 Vista del diagrama binario Cu-Al por la parte alta en la concentración de Cu.

2.1.1. LAS FASES DE EQUILIBRIO.

Las cuatro fases de equilibrio presentes en la Figura 2.3 son la α , α_2 , β y γ_2 , las cuatro fases son observadas de forma general.

La fase α con estructura cubica centrada en las caras (c.c.c.) tiene un parámetro de red comprendido entre 0.361 y 0.366 nm para un contenido de aluminio de 0 a 9% en peso. Esta fase es muy maleable y su dureza crece con el contenido de aluminio.

La fase α_2 es estable para los contenidos de Al en la región comprendida entre 10.7 y 12.4% en peso y en temperaturas inferiores a 350°C. Esta fase presenta una superestructura de largo periodo unidimensional y con una subestructura de tipo c.c.c. [29, 30, 32, 33, 34].

La fase β es desordenada a alta temperatura (estructura A2 cubica centrada en el cuerpo (c.c.)), después de un enfriamiento está sufre una transición de orden de los primeros vecinos para tener un orden tipo B2 ($a_\beta = 0.291$ nm), un nuevo enfriamiento produce un orden del tipo DO_3 ($a_{\beta 1} = 0.582$ nm). En ciertas aleaciones ternarias puede producirse un orden de tipo $L2_1$. La Figura 2.8 muestra los tres tipos de orden posible en la fase β .

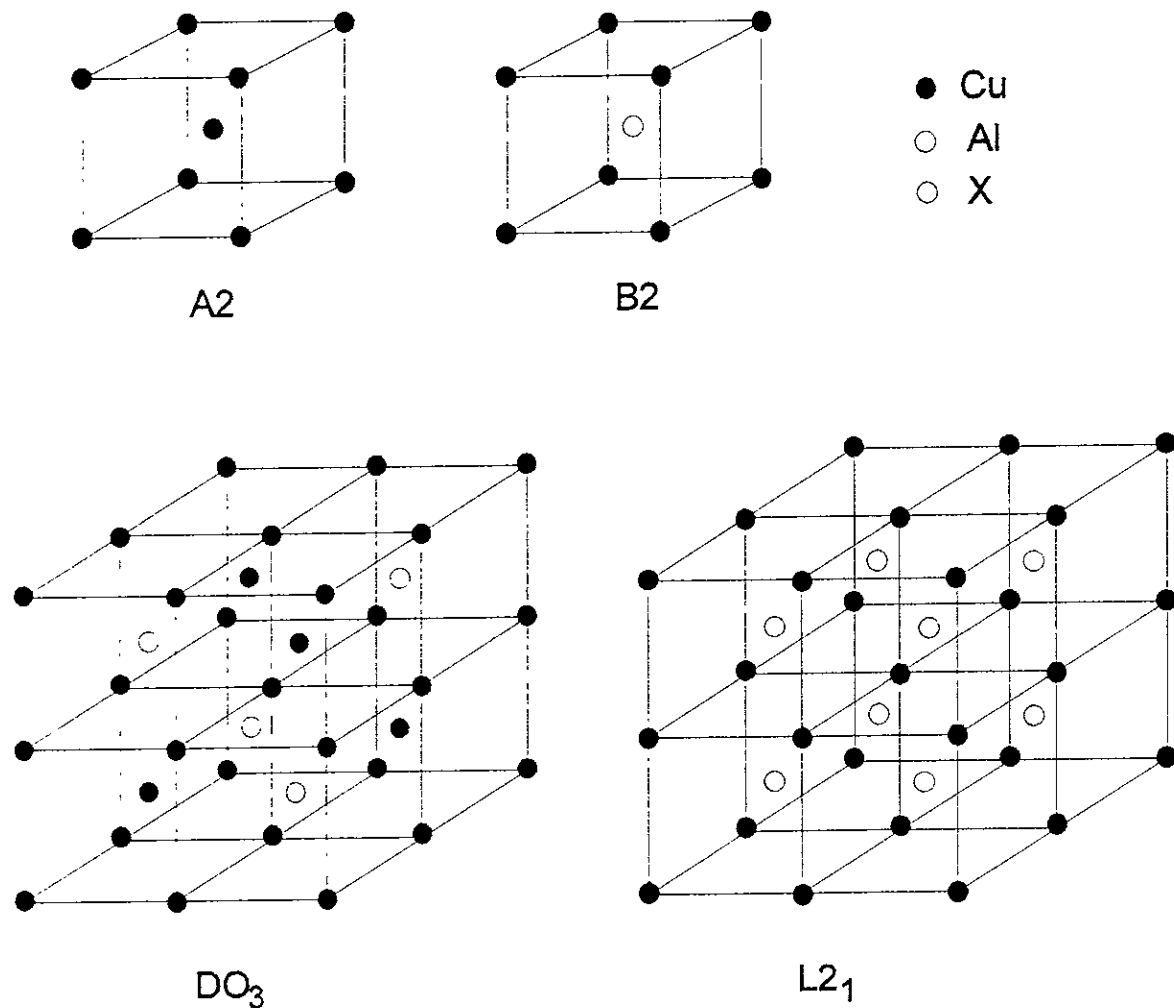


Figura 2.4 Diferentes tipos de estructuras que se presentan en la fase β (metaestable) de las aleaciones Cu-Al con memoria de forma.

El orden ideal sólo es válido para las composiciones estequiométricas: Cu_3Al . En algunos casos de aleaciones ternarias, el orden DO_3 se logra para $(CuX)_3Al$ y el orden $L2_1$ (tipo Heusler) para la estequiometría Cu_2XAl .

La fase γ_2 que tiene una composición química estequiométrica Cu_3Al_4 se caracteriza por una estructura cubica compleja de parámetro de red igual 0.877nm (es decir 3 veces el de la fase beta). Podemos visualizarla como un super cubo formado por 27 celdas unitarias de β . Su dominio de estabilidad se encuentra entre 16 y 20% en peso de aluminio.

2.1.2 LAS FASES MARTENSÍTICAS

Antes de una solidificación bastante rápida de la fase β (para evitar la formación de las fases de equilibrio) cada una sufre una transformación súbita termoelástica. El tipo de martensita así producida depende de la composición química y del orden de la fase β . Cinco zonas son previamente definidas en el diagrama de fases Cu-Al (ver figura 2.3) según el contenido de aluminio.

- 1) β' martensita desordenada (R9) es producto de β : entre 9 y 10% de peso de Al (entre 18.9 y 20.7% de peso atómico).
- 2) $\beta' + \beta'_1$ martensita que proviene de β y de β_1 (DO_3): entre 10 y 11.6% de Al en peso (entre 20.7 y 23.6% peso atómico).
- 3) β'_1 martensita ordenada (18R) producto de β_1 : entre 11.6 y 12.5% de Al en peso (entre 23.6 y 25.2% en peso atómico).
- 4) $\beta'_1 + \gamma'_1$ martensita ordenada (18R y 2H) producto de β_1 : entre 12.5 y 13.2% de Al en peso (entre 25.2 y 26.4% de peso atómico).
- 5) γ'_1 martensita ordenada (2H) producto de β_1 : entre 13.2 y 14% de Al en peso (entre 26.4 y 27.7% de peso atómico).

LAS MARTENSITAS β' Y β'_1

Si no se toma en cuenta la naturaleza de los átomos desde el punto de vista geométrico de la posición de estos, estas dos martensitas son idénticas. Ellas corresponden a un apilamiento de planos de tipo compacto siguiendo una secuencia de tipo: ABCBCACAB, A, B Y C designando de manera clásica las tres posibles posiciones de los planos compactos; de donde el nombre de 9R.

El ordenamiento de la fase $\beta \rightarrow \beta_1$ es heredado de la martensita. Resulta entonces que se deben distinguir seis tipos de planos compactos $\text{AA}'\text{BB}'\text{CC}'$, A y A' no difieren más que en la distribución química de los átomos en la misma posición. La secuencia esta dada por $\text{AB}'\text{CB}'\text{CACA}'\text{BA}'\text{BC}'\text{AC}'\text{AB}'$ de donde se obtiene la estructura 18R. La descripción más común se hace para las redes ortorrómbicas

En la siguiente figura se muestra la definición para los parámetros de red.

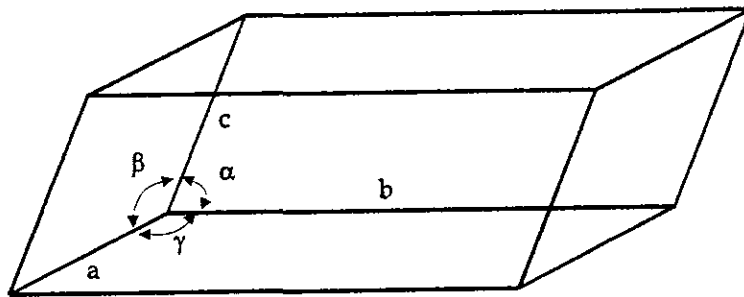


Figura 2.5 Definición de los parámetros de red.[5]

La figura 2.6 describe las redes 9R y 18R en donde la red 9R posee 18 átomos. Los valores típicos de los parámetros son [35, 36, 37]:

$$a = 0.4493 \text{ nm}$$

$$b = 0.2594 \text{ nm}$$

$$c = 1.906 \text{ nm}$$

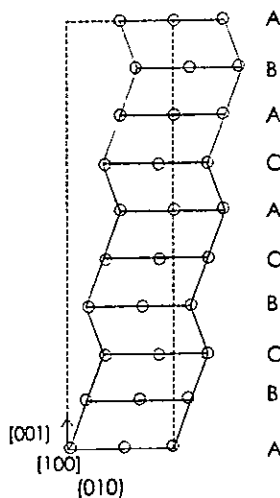


Figura 2.6 a) Martensita β' (9R) donde las líneas punteadas muestran la malla ortorrómbica [35].

Para la estructura 18R los parámetros b y c se deben multiplicar por dos (múltiplo de la malla $18 \times 4 = 72$). En la Figura 2.6 (b, se muestra dicha estructura.

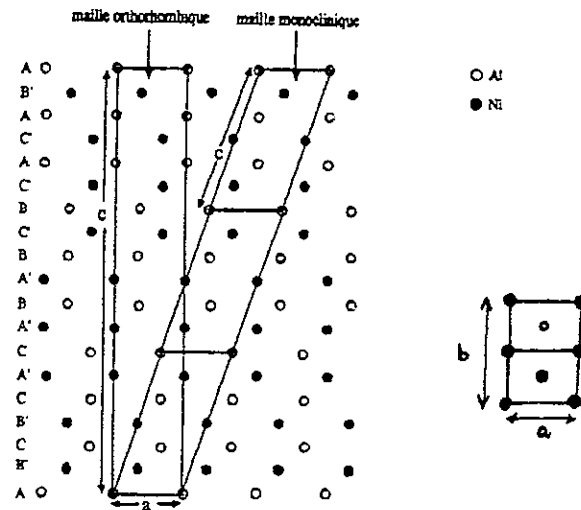


Figura 2.6 b) estructura β'_1 (18R).

Estas estructuras pueden igualmente describirse por otras redes pero estas son más difíciles de visualizar por ejemplo la monocínica y triclínica tienen los siguientes parámetros de red:[38].

monocínica:

$$a_1 = 0.4493 \text{ nm} = a$$

$$b_1 = 0.5196 \text{ nm} = 2b$$

$$c_1 = 0.4250 \text{ nm}$$

$$\beta = 86.9^\circ$$

triclínica:

$$a_0 = 1.0392 \text{ nm}$$

$$b_0 = 0.5196 \text{ nm} = 2b$$

$$c_0 = 0.4252 \text{ nm} = c_1$$

$$\alpha = 89.8^\circ$$

$$\beta = 87.1^\circ$$

$$\gamma = 120^\circ$$

MARTENSITA γ'_1 .

Esta martensita aparece para los contenidos elevados de aluminio. La transformación γ'_1 produce un comportamiento menos termoelástico que en el caso precedente (más fuerte histéresis, aparición de la de explosión). La Figura 2.7 muestra esta estructura [39]. Su estructura llamada 2H es un apilamiento ABAB del tipo hexagonal compacto.

Ella puede ser descrita desde un sistema ortorrómbico donde a y b son idénticos a los valores correspondientes al 18R y c corresponde a dos distancias entre planos compactos sea $1/9$ del valor correspondiente a 18R.

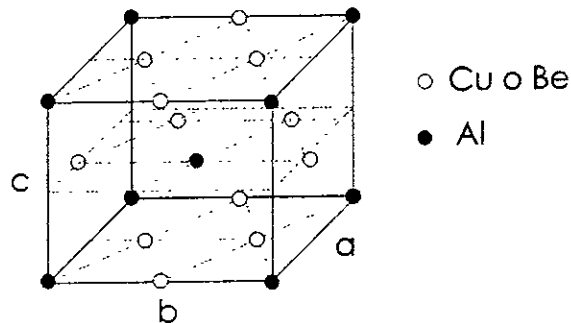


Figura 2.7 Estructura de la martensita γ'_1 .

Hemos visto que el tipo de martensita obtenida por enfriamiento depende de la composición. Pero las martensitas pueden estar obtenidas por esfuerzos es decir partir de una martensita dada o a partir de una fase β . OTSUKA et al ha demostrado esto para los monocristales de Cu-Al-Ni [40]. Ellos mostraron que hay dos transformaciones martensíticas inducidas por esfuerzo entre las fases $\gamma'_2 \leftrightarrow \beta'_1$ y entre $\beta'_1 \leftrightarrow \alpha'_1$ las cuales son responsables de una superelasticidad de dos estados. El esquema de martensita obtenido por la aplicación de esfuerzo es mostrado en la Figura 2.8.

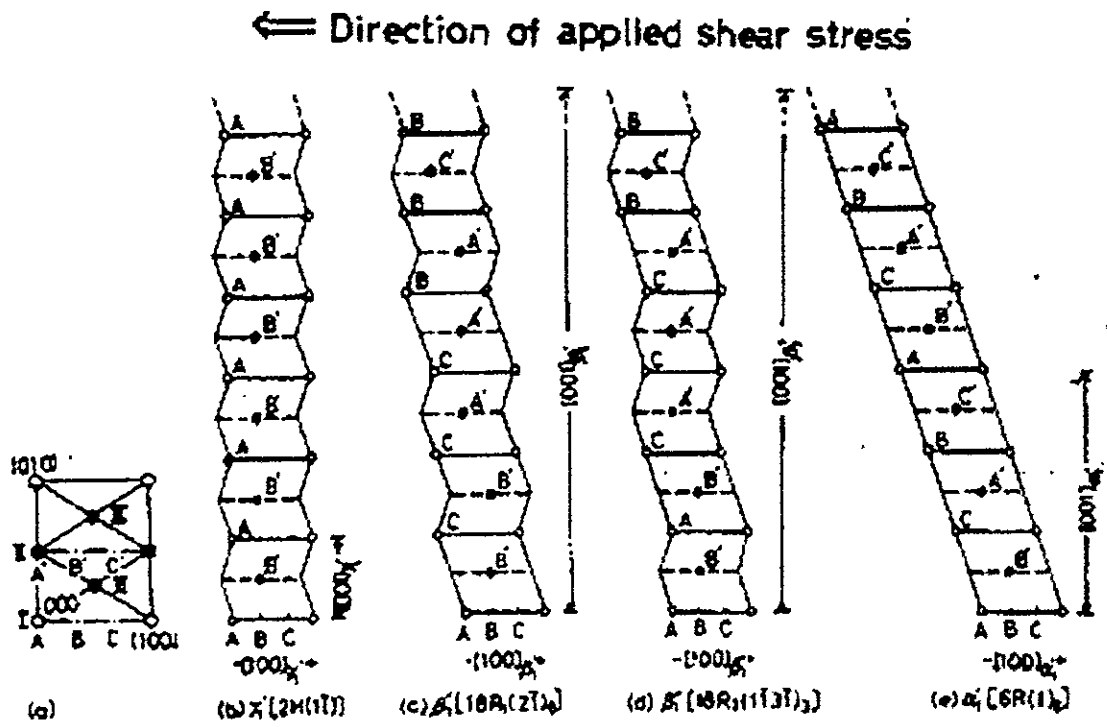


Figura 2.8 Diferentes estructuras de martensitas obtenidas por cortante.

Ellos así definieron la existencia de las diferentes martensitas y construyeron así un diagrama esfuerzo-temperatura (ver figura 2.9).

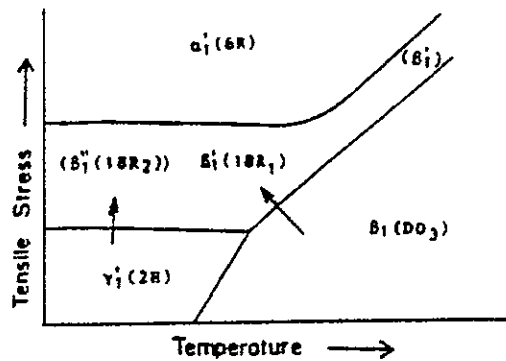


Figura 2.9 Diagrama esfuerzo – temperatura

2.2.3 EFECTO DE UN TERCER ELEMENTO ALEANTE SOBRE EL SISTEMA Cu-Al.

El interés de agregar un tercer (o cuarto) elemento aleante a las aleaciones binarias es el de mejorar la estabilidad térmica y el de modificar la temperatura de transformación martensítica ya que estos son muy sensibles a los elementos de la aleación.

El ordenamiento DO_3 perfecto no puede existir de todo rigor más que en Cu_3Al estequiométricamente. Pero un exceso de Al hace que la posición de Cu tenga un pequeño porcentaje estadístico de ocupación de Al. Ahora para un exceso de Cu son las posiciones de Al las que tienen un débil porcentaje estequiométrico de ocupación de Cu. Mientras si se agrega un tercer elemento X (Ni, Be) podemos tener un orden del tipo DO_3 por la composición cercana a $(CuX)_3Al$.

En este caso no se distinguirán los átomos de Cu y X esto para los porcentajes de X débiles. Si X se hace más grande se puede obtener un ordenamiento cercano al de Heusler ($L2_1$) en donde la estequiometría es Cu_2XAl . A la martensita le corresponde heredar el orden de la fase β ya que estos aleantes no ponen en juego ninguna difusión.

MODIFICACIÓN DEL DIAGRAMA.

La adición de Ni en pequeños porcentajes (4% en peso) en sustitución de Cu provoca en la primera aproximación un desplazamiento de la zona estable de la fase β hacia la zona de fuertes concentraciones de Al mientras que la temperatura eutectoide no cambia de posición. La composición eutectoide posee de 11.8 a 13.2% de Al por una concentración de 4% de Ni.

Esto permite tener una transformación de tipo $\beta \rightarrow 9R$ en lugar de $\beta \rightarrow 2H$ para temperaturas de transformación moderadas (60 -200°C) lo cual es favorable para diferentes tipos de aplicaciones [41].

MODIFICACIÓN DE LA TEMPERATURA DE TRANSFORMACIÓN.

La modificación de la temperatura de transformación en función de la cantidad de Al y de Ni se muestran en la Figura 2.10 según los resultados de XINMING y de VASILENKO [41]. Según este autor las temperaturas varían dependiendo el tipo de martensita formada lo que hace una línea limitada por la composición.

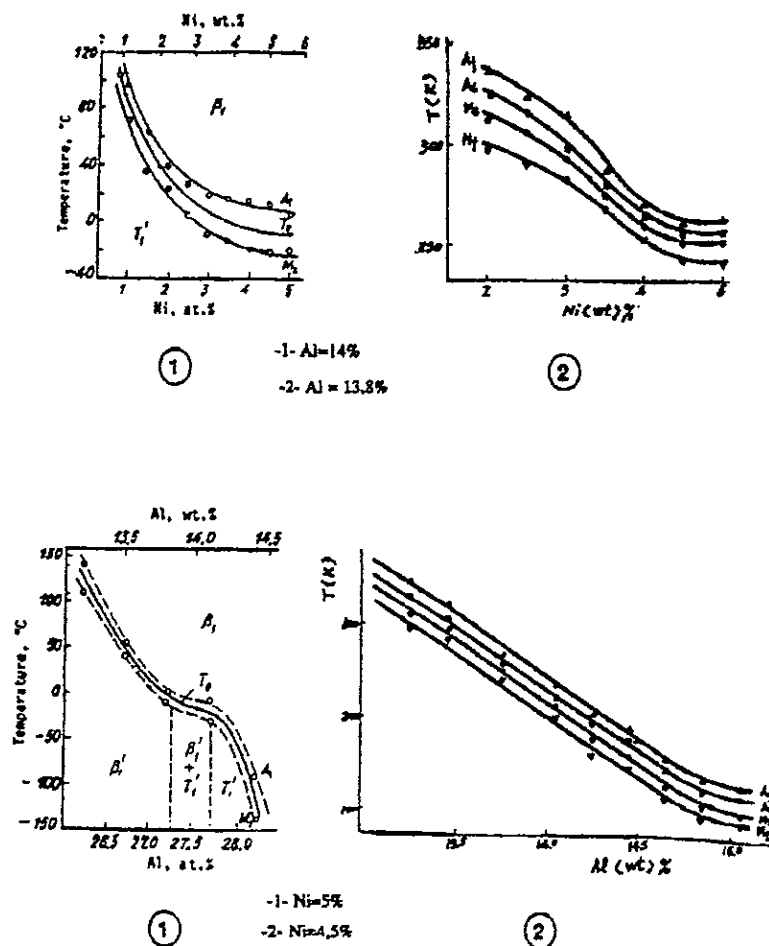


Figura 2.10 Influencia de la composición de aluminio y de níquel sobre la temperatura de transformación (1) según VASILENKO, (2) según XINMING.

2.3 SISTEMA TERNARIO Cu-Al-Be.

2.3.1 LOS EFECTOS DEL BERILIO SOBRE LA ALEACIÓN Cu-Al.

La adición de Be en una pequeña porción tiene efectos sobre el diagrama de equilibrio de la temperatura de transformación martensítica. BELKAHLA hizo un estudio de este efecto [43, 44].

Para empezar, la temperatura eutectoide desciende respecto a la del sistema Cu–Al. La Figura 2.11 muestra el diagrama de fases propuesto por BELKHALA para la aleación Cu–Al–Be [43, 44]. Por otro lado y contrariamente al efecto del Ni el dominio de la base β no cambia con el movimiento de la composición. Finalmente la naturaleza de la transformación $DO_3 \rightarrow 18R$ no se afecta.

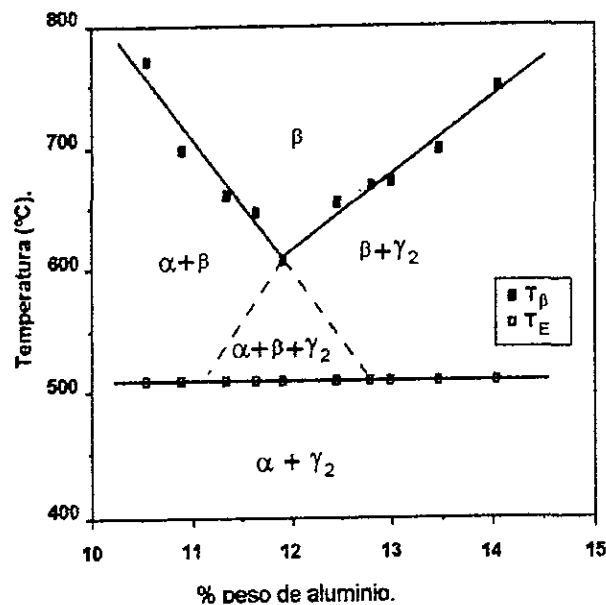


Figura 2.11 Diagrama de fase del sistema Cu-Al-Be [43, 44].

Por lo que concierne a la temperatura M_s , PRAWDZIK [45] sugiere que la adición de Be disminuye la temperatura de transformación M_s . BELKHALA ha encontrado la influencia del contenido de Al y del Be sobre la temperatura M_s . Las variantes de esta temperatura se muestran en la Figura 2.12 [44].

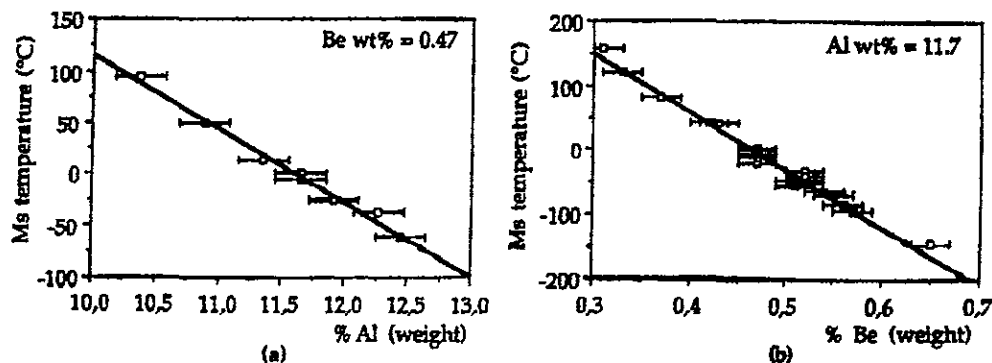


Figura 2.12 Influencia de la composición en aluminio y berilio sobre la temperatura M_s a) para la composición en Al y b) para la composición de Be.

HIGUCHI et al [46] han encontrado una relación para M_s en términos de la composición.

$$M_s(^{\circ}\text{C}) = 638 - 43\% \text{ Al} - 302\% \text{ Be}$$

Pero esta ha sido establecida por muy pocas muestras. De donde BELKHALA ha encontrado una relación con un muestreo representativo [43, 44].

$$M_s(^{\circ}\text{C}) = 1245 - 71\% \text{ Al} - 893\% \text{ Be}$$

2.3.2 LO INTERESANTE DE LAS ALEACIONES Cu-Al-Be

Se sabe que una aleación base Cu-Al tendrá una estabilidad térmica mejor conforme se acerque a su composición eutectoide. Una composición hipoeutectoide facilita la precipitación de la fase α y un hipereutectoide facilitará la precipitación de la fase γ_2 . Para aleaciones binarias Cu-Al la temperatura eutectoide de transformación M_s se sitúa frente a 400°C , temperatura muy elevada sin interesar para las aplicaciones con efecto memoria, ya que la difusión es activa a esta temperatura.

Se sabe que la adición de Ni desplaza hacia las altas composiciones en aluminio, la composición eutectoide sin afectar la temperatura de transformación eutectoide. RODRÍGUEZ [41] ha encontrado así que por un 4% de Ni una composición de 13% de Al corresponde a una temperatura de M_s del orden de 180°C .

Este tipo de aleación (Cu-Al-Be) es excelente para el uso de aleaciones con memoria de forma a altas temperatura (de 60 a 200°C) la aleación en fase β es estable. Si se desea, disminuir la temperatura de transformación M_s se debe aumentar la concentración de Al más allá de la composición eutectoide y esto no es deseable para el uso de memoria de forma. Por otro lado la fase β es mucho menos estable que la precipitación de la fase γ_2 se hace más rápidamente (fase frágil).

Por otra parte sí se evita esta precipitación la martensita obtenida (tipo hexagonal) es menos termoelástica. Por esa razón las aleaciones Cu-Al-Ni son usadas industrialmente dentro de la zona de temperaturas de transformación comprendida entre 60 y 200°C .

A partir de los resultados de BELKHALA [43] la aleación Cu-Al-Be se ha convertido en una solución al problema, debido a que se ha visto que la adición de Be no modifica la composición correspondiente a la mínima para mantener una temperatura de la fase β ; como consecuencia la estabilidad térmica de la fase β a temperatura moderada debe permanecer exacta la composición (menor a la temperatura de precipitación).

Pero esta misma adición de Be baja de gran manera la temperatura de transformación M_s pero sin modificar la naturaleza de la transformación ($\beta \rightarrow \beta'_1$) del efecto memoria de forma.

Queda sin embargo verificar la estabilidad térmica y las características de memoria de forma, el efecto memoria de forma, el doble efecto memoria de forma y resistencia a los envejecimientos térmicos, para enfrentar una aplicación más extendida.

CAPITULO III

CAPITULO III

SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA DE ALEACIONES

3.1 TECNOLOGIA DE SOLIDIFICACION RÁPIDA PARA ALEACIONES BASE Cu.

El impacto de la tecnología de la solidificación rápida (TSR) en Cu y en aleaciones de Cu no ha sido tan grande como en aleaciones ferrosas.

El interés en los procesos de solidificación rápida (SR) empieza cuando se encuentra que es posible mejorar algunas de las propiedades de las aleaciones de cobre obtenidas por métodos convencionales. Así mismo, se ha encontrado que se pueden producir "nuevas aleaciones" con composiciones diferentes a las que se obtienen con métodos convencionales. En la Tabla 3.1 se muestran algunos de los sistemas para los cuales es posible obtener aleaciones convencionales, así como "nuevas aleaciones" empleando métodos de SR. En la Tabla 3.1 se pueden apreciar también algunas de las aplicaciones que tienen las aleaciones de cobre producidas por SR.

Tipo de aleación.	Aplicación Potencial.
Cu-Zn	Elevadas temperaturas *PCF y resistencia
Cu-Ti	Abrasivos y cerámicos
Cu-Cr	Elevadas temperaturas, dureza y tensión
Cu-Ni-Fe	Cintas magnéticas para grabar
Cu-Mn, Cu-Ni-P	Cinta abrasiva
Cu-Zn-Al	Aleación con memoria de forma
Cu-Ni-Al	Aleación con memoria de forma
Cu-Ag-(Zr)	Alta conductividad y elevada temperatura. *PCF resistente
Cu-Fe-Al, Cu-Ni	Partes marítimas

*PCF Pocos ciclos de fatiga.

TABLA 3.1 Aplicaciones potenciales para aleaciones de cobre por solidificación rápida.

Algunas áreas de oportunidad para el uso de aleaciones de Cu producidas por SR incluyen aplicaciones en: sensores, filtros y/o intercambiadores de calor para ambientes hostiles, aparatos interruptores, vasos reactivos, válvulas, turbinas y materiales de construcción. Los procesos de solidificación rápida (PSR) en aleaciones de cobre han sido recientemente considerados para el transporte de agua de mar a alta velocidad por tuberías, el desarrollo de componentes acústicos y para la construcción de intercambiadores de calor para cohetes. El centro de la atención en las investigaciones está en el diseño aleaciones obtenidas mediante procesos de solidificación rápida así como en el desarrollo de dichos procesos [47].

El futuro atractivo de las aleaciones de cobre producidas por SR se muestra en la Tabla 3.2.

Tipo de aleación	Futuras aplicaciones
Cu-Al	Propiedades mecánicas y superplasticidad
Cu-B	Estabilidad térmica a temperaturas moderadas
Cu-Be	Propiedades mecánicas y baja densidad
Cu-Be + (Zr, Cr, Mg, Ni, Ti)	Alta tensión, conductividad térmica
Cu-Cr	Alta conductividad eléctrica y tensión
Cu-Ga, Si, Ge, Sn	Propiedades mecánicas, tensión y ductilidad
Cu-Fe	Propiedades mecánicas, bajo costo
Cu-Pb	Lubricación
Cu-Ti, Zr, Zr ₄₀ Fe ₁₀	Muy baja (~ 0) resistencia magnética
Cu-Zr-P	Amorfa y resistente a la corrosión

TABLA 3.2 Futuro de las aleaciones de cobre producidas por Solidificación Rápida.

Las aleaciones de Cu producidas por RS han demostrado que pueden ofrecer una optima combinación de propiedades como pueden ser: buenas propiedades mecánicas (tensión, dureza, etc.) combinadas con una excelente resistencia a la corrosión. En algunos casos, la combinación de las propiedades mencionadas, aunadas a una buena resistencia eléctrica y una buena conductividad térmica dan a estas aleaciones una gran importancia.

Como se puede ver las aleaciones de Cu producidas por PSR ofrecen un aumento en las propiedades pero además esto se logran sin costo adicional.

En general, las aleaciones en las que se utiliza PSR proporcionan excelente propiedades mecánicas, debido a que tienen menos segregación, fina distribución de fases y un tamaño de grano considerablemente más pequeño que el de las aleaciones producidas de manera convencional.

Los PSR permiten que el límite de solubilidad sólida sea extendido más allá que el predicho por el diagrama de fase de equilibrio, como puede apreciarse en la Tabla 3.3. Basado en esta alta solubilidad, una gran cantidad de aleaciones pueden ser endurecidas por precipitación someténdolas a un proceso de SR después de haber sido producidas por algún método convencional. Muchas aleaciones obtenidas por PSR pueden bajar la velocidad de corrosión debido a la mayor distribución de los constituyentes y a la ausencia de defectos en la estructura.

Elemento	Equilibrio de solubilidad (at.%)	Extensión de la solubilidad (at. %)
Ag	4.9	100.0
Be	16.4	19.0
Co	5.5	15.0
Cr	0.8	1.8
Fe	4.5	20.0
Pb	0.09	1.3
Rh	18.5	100.0

Tabla 3. 3 Extensión de la solubilidad en aleaciones de Cu [48].

El uso de PSR ha permitido el desarrollado de "vidrios metálicos" los cuales son una nueva clase de materiales. Los vidrios metálicos no tienen estructura cristalina, es decir son materiales amorfos lo cual les proporciona excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas comparadas con las de metales convencionales. Algunas aleaciones amorfas también tienen alta resistencia a la corrosión y propiedades químicas únicas.

En medio de una gran cantidad de materiales no cristalinos que se producen comercialmente, también se producen aleaciones de cobre. Aleaciones microcristalinas y amorfas base Cu hechas por SR están siendo usadas en una gran cantidad de aplicaciones y para soldadura. Estas aleaciones se fabrican frecuentemente para producir juntas de lamina muy delgada para uso directo en metal y metal/cerámicos. Estas aleaciones tienen una alta pureza química y una microestructura homogénea comparada con las materiales conformados. Con este tipo de homogeneización se puede conseguir una solidificación uniforme. Existen flujos de materiales en donde para su transporte se utilizan diferentes secciones y se necesita una solidificación uniforme en sus uniones y este tipo de aleaciones es adecuada para cumplir con el requerimiento. Juntas hechas con aleaciones de Cu y utilizando SR aumentan las propiedades mecánicas y mejoran las propiedades de resistencia a la fatiga causada por cambios de temperatura y a la corrosión.

Mucho del trabajo hecho con PSR en materiales de cobre ha sido dirigido al desarrollo de aleaciones amorfas con mejores propiedades eléctricas y magnéticas. El uso de los PSR promueve la continuidad de las fronteras de grano y también con el uso de este proceso se reducen los tamaños de grano.

3.1.1 SOLIDIFICACION RÁPIDA EN ALEACIONES BINARIAS DE Cu.

La producción de aleaciones de cobre por métodos de SR han sido poco estudiadas y por ello la información es escasa y en algunas ocasiones poco confiable [48]. Algunos de los sistemas binarios que han sido estudiados se muestran en la Tabla 3.2 entre ellos podemos ver que se encuentra el sistema Cu-Al.

3.1.1.1 SISTEMA COBRE-ALUMINIO (Cu-Al).

Las aleaciones de Cu-Al son usadas en ambientes poco corrosivos donde lo que se requiere es resistencia y ductilidad. Aunque son pocos los trabajos que se han realizado en aleaciones del sistema Cu-Al en la parte rica en cobre, en la contraparte (en el sistema asociado Al-Cu) se han realizado algunos. Como resultado de dichos estudios se han encontrado que la solubilidad del Cu en el aluminio puede ser aumentada drásticamente empleando métodos PSR. Dichos incrementos van desde el 5.1%, que se aprecia en los diagramas de equilibrio, al 20% [49, 50].

Por otro lado, las aleaciones obtenidas por PSR recristalizan a temperaturas ligeramente por debajo de 350°C [51]. El tamaño de grano que se obtiene al emplear procesos de solidificación rápida da por resultado que el material presente comportamiento superplástico con deformaciones reportadas del orden de 600% [52]. Los PSR en aleaciones del sistema Cu-Al son muy importantes debido a que constituyen una forma práctica de obtener propiedades de memoria de forma.

3.1.2 PSR EN ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA BASE Cu.

Una gran cantidad de trabajos han sido desarrollados sobre aleaciones de cobre con memoria de forma y sobre sus propiedades pseudoelásticas [53]. Empleando procesos convencionales, trabajo en caliente a temperaturas donde la fase beta es estable, se han fabricado hojas y alambres con aleaciones de este tipo [54]. No obstante, estos métodos promueven el crecimiento de grano lo cual favorece la degradación de las propiedades de memoria de forma con el ciclado térmico durante el servicio [55].

Para resolver este problema se ha intentado agregar refinadores de grano que inhiban dicho crecimiento, sin embargo, dichos métodos no han sido exitosos. Por su parte el procesamiento por métodos de RS de aleaciones con memoria de forma reduce considerablemente el tamaño de grano hasta el orden de micrometros. No obstante los pequeños tamaños de grano que se logran con los PSR se ha encontrado que se sigue presentando fractura intergranular.

Se ha reportado en cintas metálicas de aleaciones de Cu-Al-Ni, hechas por PSR tamaños de grano de $1\mu\text{m}$, un tamaño poco común; inicialmente la cinta es frágil mientras que se va haciendo dúctil conforme se induce la transformación martensítica [56, 57].

Por otra parte, se ha observado que la velocidad de enfriamiento influye en la temperatura de transformación la cual constituye uno de los parámetros fundamentales del efecto de memoria de forma en Cu-Ni-Al [58].

Se ha encontrado también que las propiedades termomecánicas de las aleaciones de cobre con memoria de forma obtenidas por PSR no son consistentes por lo cual es necesario realizar una investigación al respecto [59].

Los métodos de solidificación rápida, permiten fabricar aleaciones de cobre con memoria de forma que no pueden ser obtenidas por métodos convencionales. Un ejemplo interesante es el de las aleaciones del sistema Cu-Sn producidas por PSR las cuales permiten obtener el efecto superelástico a temperatura ambiente [57].

Se ha reportado que con la adición de pequeñas cantidades ($< 2\%$ del peso total) de Ti o Zr a las aleaciones de Cu-Al-Ni obtenidas por RSP se pueden mejorar considerablemente las propiedades de memoria de forma del material [89]. Estudios posteriores han mostrado que la adición Ti o Zr reaccionan con el oxígeno durante la fundición de la aleación. Con este resultado, se puede evitar la segregación del oxígeno en los límites de grano con lo cual se evita la fractura intergranular.

Es posible obtener aleaciones con memoria de forma a las cuales se les agreguen refinadores de grano durante su producción por SR. Se han producido aleaciones del sistema Cu-Zn-Al en polvos por SR y se ha observado que el material presenta mayor resistencia a la degradación de efecto memoria de forma por ciclado y una disminución en la deformación residual que la observada en el mismo material producido por métodos convencionales. Adicionalmente se ha observado que la solidificación rápida de estos materiales también les proporciona una gran mejoría en la ductilidad (de 5 al 7%) que la obtenida por fundición (0.6%).

Las aleaciones Cu-Al-Ni con memoria de forma son usadas comercialmente en actuadores térmicos. Estas aleaciones tienen un futuro atractivo por poseer una alta temperatura de transformación lo cual extienden su rango de uso. Las aleaciones de Cu-Al-Ni producidas por PSR requiere de un pos-templado o bien de ciclos térmicos para obtener características transformacionales consistentes y predecibles [60].

3.2 MÉTODOS DE SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA

Existen varios métodos para producir aleaciones solidificadas rápidamente mediante los cuales, es posible obtener polvos, hilos y cintas metálicas. A continuación se presentan algunos de los métodos más importantes comprendidos dentro de esta categoría. En general dichos métodos son empleados para producir hilos y cintas metálicas y estos son llamados de "Melt Spinning".

3.2.1 MÉTODOS DE "MELT SPINNING"

El "Melt Spinning" es uno de los métodos más usados hoy en día para la producción de cintas metálicas largas y continuas. A partir de los años 70's se promovió el desarrollo de esta técnica, la cual es responsable de avances tecnológicos.

El nombre de "Melt Spinning" proviene de hilar el metal fundido sobre un camino. Dicho proceso es muy parecido al que se usa en la manufactura de finas fibras sintéticas textiles.

El proceso de "Melt Spinning" es tan extenso que puede subdividirse en dos diferentes categorías, dependiendo de si el chorro de fundición es solidificado con refrigerante, o al chocar con una superficie fría.

Cada uno de estos procesos serán mencionados a continuación: uno de ellos se refiere al "Vuelo Libre" llamado Free-Fligh Melt Spinning (FFMS) y el otro "Enfriado por bloque" llamado Chill-Block Melt Spinning (GMBS) [61].

3.2.1.1 PROCESO DE VUELO LIBRE (FFMS).

Este proceso data del año 1935 aproximadamente cuando fue patentado por POND [62, 63]. El proceso consiste en la fundición y subsecuentemente en la solidificación de una estela líquida de metal derretido salido por chorro.

Generalmente el chorro es estabilizado y creado por eyección; el fluido sale por un orificio y es entonces solidificado al pasar a través de gases o líquidos templadores del medio. Este proceso se muestra en la Figura 3.1.

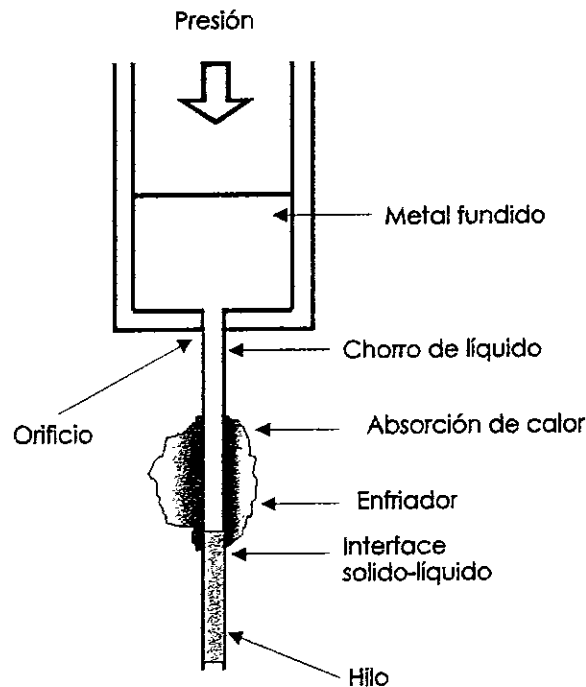


Figura 3.1 Ilustración esquemática del tipo de Melt-Spinning tipo vuelo libre "Free Flight".

Debido a la alta tensión superficial y a la baja viscosidad del metal líquido, se utiliza un orificio con diámetro pequeño por donde sale el chorro. El proceso va a formar gotas que no solidifican y/o se estabilizan dentro de la pequeña distancia de este orificio.

Debido a lo anterior, buena parte del trabajo que se realiza en torno al mejoramiento de las técnicas de solidificación rápida, consiste en el control de las condiciones experimentales que permitan obtener alambre continuo.

La característica fundamental de este método es que el chorro de metal líquido es arrojado a través de un orificio que se encuentra en la parte inferior del crisol, liberando la fundición dentro de una cámara que contiene una atmósfera compatible con el material, lo cual previene la disgregación de la fundición antes de que esta solidifique totalmente.

El diámetro del orificio que se encuentra en la parte inferior del crisol, por donde sale el líquido, es de alrededor de 50 a 1250 μm . La presión requerida para la eyección del fluido depende del tamaño de dicho orificio.

Para definir el diámetro del orificio por donde sale la aleación se realizan algunos experimentos en los cuales se emplea la velocidad mínima a la cual se obtiene un chorro continuo. Para cada material se necesita un orificio de diámetro diferente mientras que para obtener un chorro continuo se recomienda un aumento de la velocidad. Por lo general el metal fundido es empujado desde el orificio con una velocidad de 2 a 10 m/seg produciendo filamentos alrededor de 1 a 10 g/seg. Para producir cintas se recomienda emplear crisoles con múltiples orificios.

En particular, para la producción de cintas de aluminio se recomienda una velocidad de extrusión crítica de entre 3 y 12 m/seg la cual, puede disminuir dependiendo del diámetro del orificio el cual puede ser de entre 50 a 300 μm .

El intervalo de temperatura de solidificación del material líquido utilizado en FFMS ha sido analizado por algunos autores [67, 68]. A partir de estos resultados se ha encontrado que durante el proceso de fundición de las piezas, la velocidad de temple incrementa cuando la dimensión del producto (en este caso, diámetro) decrece. En general la velocidad de enfriamiento está asociada con el espesor, el cual varía entre 50 y 1250 mm de diámetro y la corresponde con velocidades de enfriamiento de 10^5 a 10 K/seg respectivamente.

Cuando la velocidad de enfriamiento alcanza los 10^4 K/seg se han obtenido cristales de aproximadamente 150 nm en materiales como $\text{Fe}_{38}\text{Ni}_{39}\text{P}_{14}\text{B}_6\text{Al}_{13}$ [64]. El proceso anterior fue desarrollado por POND [69]. Se han podido obtener por medio de este proceso, fibras con estructuras microcristalinas y amorfas. Los hilos microcristalinos producidos por esta técnica, generalmente presentan una estructura con forma de bambú, donde un grano se extiende a través del total de la sección en el alambre. Por su parte las cintas producidas también por este método, presentan una superficie rugosa con forma de dendrita.

El ancho del orificio depende del material que se pretenda procesar y el tamaño del mismo debe ser lo más exacto posible. Adicionalmente se recomienda emplear recubrimientos que eviten las pérdidas por oxidación de algunos de los componentes así como de desgaste de los crisoles. En el caso de aluminio y sus aleaciones se ha usado exitosamente como recubrimiento, alúmina con un contenido menor al 0.5% de sílica.

El chorro de metal fundido es expulsado del crisol dentro de una cámara que contiene una atmósfera compatible y generada por distintos elementos que rodearan al metal líquido con lo cual se previene la fractura de grano antes de la total solidificación. Un tapón redondo, o la misma tensión superficial pueden ser usadas para evitar el derrame mientras la fundición se completa. La técnica más simple es cuando la fundición es enfriada al ambiente, sin embargo es más eficiente cuando se introduce en aire presurizado el cual acelera el proceso de solidificación evitando también la evaporación, como ocurre cuando se trabaja con latones.

El templeado con vapor también ha sido exitoso para el caso del acero. No obstante existen algunos líquidos [64] con buen rendimiento para el proceso de enfriamiento entre los cuales se encuentran nitrógeno [65], gas inerte [66] y salmuera los cuales que puede usarse también cuando se quiera estabilizar y acelerar la velocidad de enfriamiento de la fundición.

3.2.1.2 PROCESO CON ENFRIAMIENTO POR BLOQUE "BLOCK" (CBMS).

Este proceso fue descubierto desde 1908 [70] pero retomado por POND en los años 30's [71]. En este método de "Melt-Spinning con Enfriamiento con bloque "Block" el chorro de metal fundido es dirigido directamente hacia un disco de metal que se encuentra a temperatura ambiente, con lo cual se elimina el exceso de calor del material lográndose la solidificación rápida. El chorro es impregnado en el disco formando un hilo de metal fundido de espesor aproximadamente igual o al doble, del chorro. La solidificación empieza cuando el chorro, convertido en cinta, es expulsado de la superficie de la rueda. Dicho método se presenta esquemáticamente en la Figura 3.2.

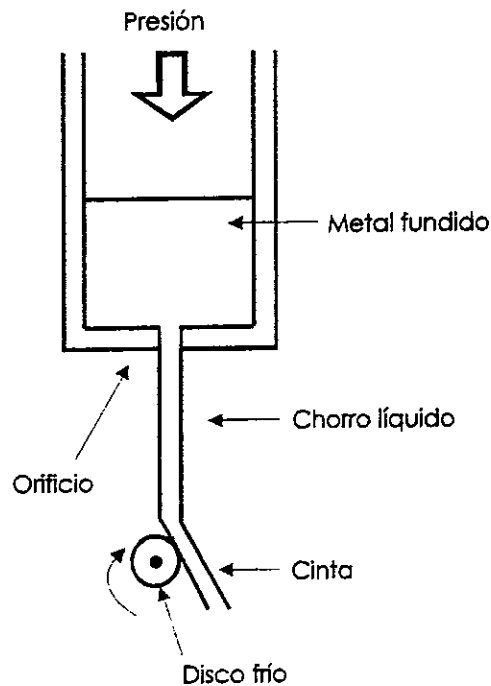


Figura 3.2 Ilustración esquemática del tipo de "Melt-Spinning" enfriamiento con bloque "Chill Block".

Para este método, el diámetro del orificio puede ser muy pequeño y el bloque puede ser enfriado durante el proceso. La distancia entre la nariz del crisol y el disco puede ser relativamente grande con lo cual se minimiza el diámetro del chorro.

Existen otros métodos de hacer cintas metálicas con un método que tiene el mismo principio de operación que el FFMS del cual fue desarrollado por POND y MADDIN [72].

3.3 PARÁMETROS DE LOS MÉTODOS DE MELT SPINNING.

Como se vio en las secciones precedentes, existen algunos parámetros que determinan las características de las cintas o hilos metálicos que se producen por solidificación rápida. Algunas de las consideraciones reportadas en la literatura sobre dichos parámetros son discutidas en la presente sección.

3.3.1 CRISOLES.

La selección de crisoles se basa en los siguientes criterios:

- a) La compatibilidad química de la fundición.
- b) La resistencia a la temperatura.
- c) La resistencia a los choques térmicos.
- d) La baja conductividad térmica.
- e) La baja porosidad (permeabilidad a los gases).

Los crisoles pueden estar hechos de una matriz de cera dentro de un caparazón comercial y molde refractario de barro ("slurry"). Con este procedimiento se logra construir otra pared en la parte interna del crisol que proporcione el espesor deseado. Intrínsecamente la geometría de la boquilla puede ser moldeada en cera y duplicada en la cascara del molde. Los Crisoles con una cascara moldeada de Alúmina son más resistentes a los choques térmicos, tienen baja conductividad térmica y son compatibles con la mayoría de aleaciones usadas en ingeniería. La mayor desventaja de la capa sobre la pared del crisol es que no es completamente densa y por lo tanto pueden permear los gases contaminando el crisol.

La Alúmina es otro de los materiales que se recomiendan para fabricar crisoles ya que ésta se puede obtener comercialmente. La boquilla del crisol se puede fabricar por un mecanismo de ultrasonido abrasivo con lo cual, se forman finos huecos circulares en la parte punteada del crisol. La ventaja de la densidad de la Alúmina es que permite una permeabilidad para gases, y puede ser usado para temperaturas que no excedan los 1600°C. La mayor desventaja es que es muy susceptible a la fractura sobre todo cuando presenta cuarteaduras internas y es sometida a altas temperaturas.

La fractura de crisoles puede ser minimizada con el uso de un crisol susceptible al calor externo o con el uso de un recubrimiento para crisol que reduzca el gradiente de temperatura causado por el ambiente.

Por otra parte, los crisoles de cuarzo se utilizan con buenos resultados para temperaturas por debajo de 1400°C. Estos son resistentes a choques térmicos, relativamente baratos y se pueden conseguir con facilidad. Estos crisoles en aplicaciones de fundición son considerados como los más convenientes debido a que tiene menos desventajas. Algunos intentos han sido hechos recientemente para templar metales reactivos como Titanio, Molibdeno, Cromo y Niobio. Estos intentos fueron realizados por WANG et al [82, 85] la técnica es similar a la usada para la fundición de hilos de una aleación base Lantano [86].

Esto es, el convencional arreglo de Radio Frecuencia de la fundición y de la expulsión presurizada desde la boquilla, vino a ser reemplazada por la fundición de arco de muestra aleada sobre el orificio que es un ánodo de cobre enfriado por agua. La expulsión del chorro de fundición sobre el disco rotatorio, fue logrado debido a la aplicación de diferentes presiones mayor a 0.46 bar.

Una nueva versión del método, para la producción de cintas incorpora un arreglo de alimentación automática de gránulos sólidos, de aleación, directamente a la zona de fundición. Dicho arreglo permite generar grandes cantidades de cinta continua, u hojuelas, dependiendo de las condiciones.

MATSUMOTO et al [87] propuso un método al cual denominó "fundición en levitación" en cámaras llenas de argón. Dicho método ha sido empleado en metales como el Niobio, el Cromo, y aleaciones a base de Titanio. En el método de "fundición en levitación", una vez que el material se ha fundido es expulsada por un interruptor el cual genera una corriente que lo hace levitar helicoidalmente y permite que la fundición gotee sin pegarse a la pared. El arreglo correspondiente a este método se puede apreciar en la Figura 3.3.

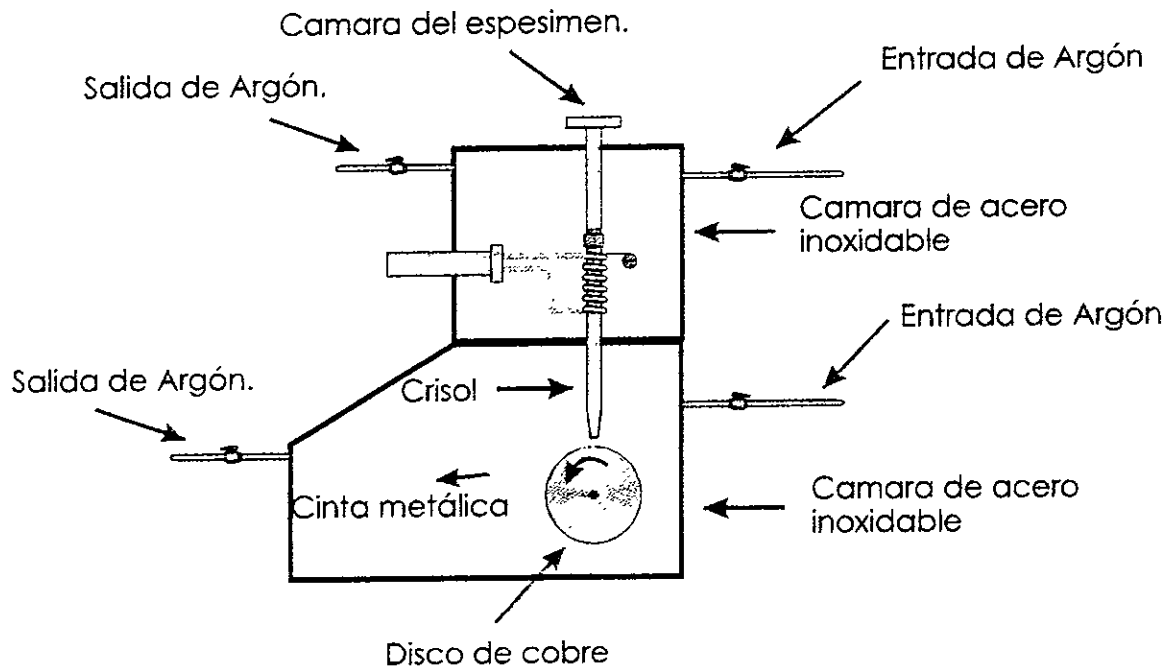


Figura 3.3 Ilustración del aparato de Melt Spinning, usado por MATSUMOTO y colaboradores [87].

3.3.2 RUEDAS

Las ruedas para el Melt-Spinning enfriado por bloque son hechas de diferentes materiales pero las más comunes son fabricadas de cobre. El criterio para seleccionar el material de la rueda es el de lograr extraer lo más posible el calor del chorro y de la cinta con la mayor rapidez posible. Adicionalmente, si se mantiene la rueda con un enfriamiento constante es posible obtener largas corridas de cinta las cuales son necesarias en operaciones comerciales.

La textura (rugosidad) de la superficie del disco así como la limpieza de mismo, influye en la calidad y forma la cinta. Un problema que se presenta es que progresivamente, el disco se deforma al incrementar su temperatura superficial lo cual disminuye la rapidez de enfriamiento. Lo anterior puede ser contrarrestado si se suministra un enfriamiento continuo para el disco durante su giro.

La dureza del material del que está hecho el disco es un uno factor importante en la producción de cintas. Una prueba de esto se puede realizar empleando un disco de cobre y uno de una aleación de Cu-2%Be de larga-duración para la producción de cintas del mismo material. Es fácil ver que en el disco de cobre, el chorro deja una huella apreciable a simple vista [79]. Existe otros materiales que pueden ser empleados para la fabricación de ruedas [61, 78, 88], entre los cuales se encuentran el cromo [89] y el molibdeno [90].

3.3.3 CÁMARAS ATMOSFÉRICAS

Para producir hilos o cintas metálicas se emplean cámaras las cuales deben contar con una atmósfera que no reaccione negativamente con el material que se está produciendo. Entre las atmósferas más usadas se encuentran: el vacío, el aire, los gases inertes o bien algunos gases reactivos, dependiendo de la composición química de la fundición y de las propiedades físicas de la cámara. Aleaciones susceptibles a la oxidación pueden ser fabricadas en vacío o en gas inerte. Las cámaras atmosféricas influyen en las características de las cintas sobre todo si se quieren obtener cintas con superficie sin arrugas y con borde uniforme.

Se ha observado que algunas cintas metálicas fabricadas en vacío, además de que el material del disco haya sido adecuadamente seleccionado, presentan bordes continuos y textura suave. Si las misma cintas son fabricadas empleando atmósfera de helio presentan un borde áspero, con forma parecida a la de diente de seguetta, además de que la superficie del cilindro queda con marcas e irregularidades [78].

3.3.4 PRESION DE SALIDA

La expulsión de la fundición, fuera del crisol, es realizada mediante la aplicación de gas presurizado. Generalmente, se emplea un gas inerte o algunas veces otro tipo de gas compatibles con el material que se va a fabricar. Se recomienda que la presión aplicada sea de entre 5 y 70 KPa dependiendo de la fundición y de la velocidad de salida. El uso de altas presiones para la expulsión del material puede mejorar el contacto entre el chorro de fundición y el disco rotatorio [91].

3.3.5 VELOCIDAD DEL DISCO

Por lo general, para disminuir el espesor de las cintas se recurre a incrementar la velocidad del disco. Por ejemplo, se han producido cintas de la aleación $Fe_{40} Ni_{40} B_{20}$ con una velocidad de rotación es de 26.6 m/seg, usando un disco de cobre de 25 cm. de diámetro, los cuales presentaron un espesor de aproximadamente de 37 nm.

Por otro lado al producir cintas de la misma aleación pero empleando una velocidad del disco 46.5 m/seg el espesor se redujo a 22 nm [92].

El tiempo de contacto para la solidificación de la aleación sobre el disco es de decisiva importancia en la fabricación de filamentos metálicos amorfos.

Si el filamento se separa del disco rápidamente, el material puede cristalizar y ocurrir una descomposición de fases debido a que la transferencia de calor disminuye considerablemente cuando esto ocurre. Lo anterior se puede evitar mediante el empleo de un disco auxiliar colocado junto al disco que hila la fundición, con esto se logra mantener durante tiempo suficiente el contacto entre la cinta y el disco [77]. Una forma alternativa de lograr esto es usando una centrifugadora que puede hilar fundición, lo cual ocurre cuando el metal es expulsado sobre el interior de la superficie cóncava de un cilindro a una velocidad alta [76].

Por otro lado, la distancia de separación entre la nariz y la superficie del disco es por lo regular de 3 mm además de que se recomienda que el crisol tenga una inclinación, con respecto a la rueda, de 6 a 15°.

El proceso de moldeado CBMS es hecho por ambos métodos, térmicamente y prácticamente [64, 91, 92, 93 –106]. La relación entre el método empírico y el teórico es que en ambos tenemos estabilidad, poca dispersión en la geometría de la cinta como función de la presión de eyección, temperatura, coeficiente de velocidad, buena velocidad, atmósfera, etc.

Con el modelo teórico tenemos todo basado en la propagación de la solidificación en las paredes, las cuales determinan el espesor de la cinta.

Existen propuestas de desarrollo, dependiendo ya sea del ambiente térmico o del estado de las paredes que pueden controlar los factores, sobre la superficie de las paredes, mientras la temperatura varía continuamente a través de la fundición donde la velocidad cambia rápidamente en la frontera de solidificación. Durante el momento de la transformación tiene más preferencia el dominio del método que el dominio y manejo del material del que esta hecha la cinta.

Aunque esta ventaja es parcial comparándolo con los resultados experimentales, este complejo proceso de formación de cintas, aun no esta descrito por un modelo físico consistente.

Los parámetros de enfriamiento durante este proceso están cerca de 10^6 °k/s [107, 108] y la cinta es de poco menos de un milímetro de espesor. PAVUNA [109] sugiere este método por producir grandes cantidades de cinta.

El CBMS pretende modificar la producción de cintas haciendo aleaciones cristalinas [110] hecha de múltiples capas [111 – 117].

CAPITULO IV

CAPITULO IV

METODO EXPERIMENTAL

4.1 FUNDICIÓN.

Las aleaciones fueron elaboradas a partir de Cobre electrolítico (99.99%), Aluminio de 99.9% de pureza y una aleación de Cu-4% Be (en peso). La fusión de los materiales, para la obtención de la aleación, se realizó en un horno de inducción en crisoles cerrados.

El horno de inducción que se empleó cuenta con una fuente de radio frecuencia de 3 KW y está acoplado a un sistema que permite hacer vacío en el crisol (ver Figura 4.1 y 4.2).

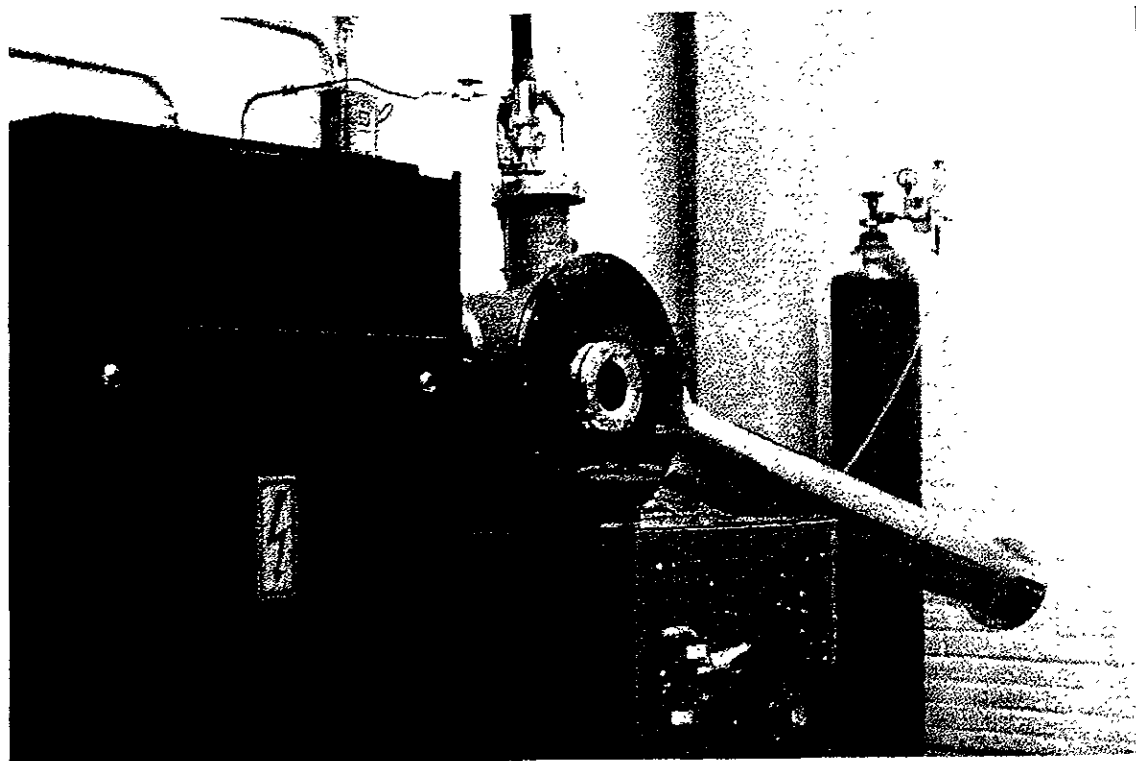


Figura 4.1 Generador de Radiofrecuencia

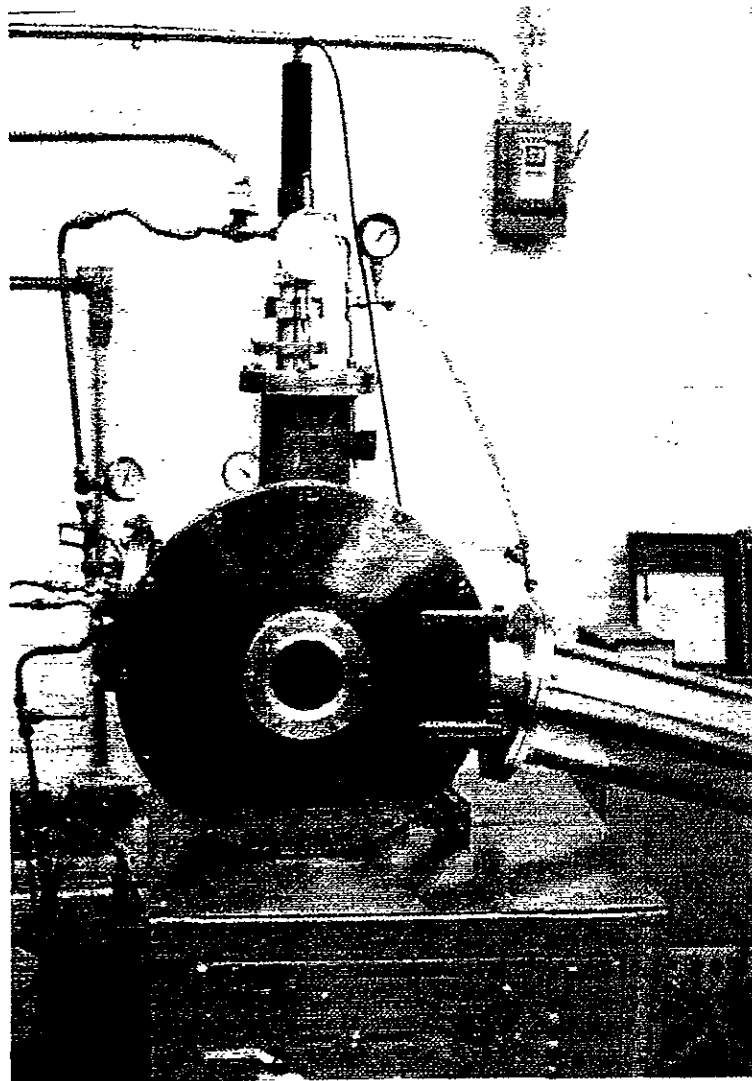


Figura 4.2 Cámara con sistema de vacío.

Para lograr una atmósfera inerte durante la obtención de las fundiciones, se llevó a cabo un procedimiento de "purgas" empleando una bomba de vacío mecánica. En cada purga se inyectó argón y la fusión se realizó manteniendo esta atmósfera con una presión ligeramente positiva (0.2 Kg/cm^2).

Los crisoles utilizados en la fundición fueron de cuarzo los cuales, se fabricaron a partir de un tubo de 21mm de diámetro interno y un espesor de 1mm. El diámetro de tubo se seleccionó así considerando las dimensiones de la espira del horno de inducción. Los crisoles fueron cerrados por uno de sus extremos y por el otro se hizo una boquilla; la boquilla sirve para que el crisol pueda ser sujetado al sistema de vacío (Ver Figura 4.3). Este tipo de crisoles son recomendados en la literatura para la solidificación rápida cuando la carga es conductora [82, 85]. El volumen útil de los crisoles fue de aproximadamente 62 cm^3 .

Figura 4.3 Crisol cerrado.

Por otro lado, los crisoles fueron recubiertos en la superficie interna por una capa de nitruro de boro la cual, evita que alguno de los componentes de la aleación (sobre todo el Al) reaccione con el oxígeno del cuarzo.

Las muestras que se prepararon para producir la aleación fueron de aproximadamente 70 g. Dicho peso en las muestras resultó conveniente dada las restricciones del volumen útil de los crisoles y la región de la bobina en la cual la inducción es mayor (Ver Figura 4.4).



Figura 4.4 Crisol cerrado con una muestra de la aleación obtenida.

Debido a que las temperaturas de transformación son muy sensibles a la composición fue necesario emplear una balanza analítica para preparar las muestras. La balanza empleada fue una Bosch modelo S2000 con una precisión de 0.0001gr.

Con el procedimiento descrito anteriormente, se prepararon muestras con diferentes composiciones correspondientes a distintas temperaturas de transformación. Las temperaturas de transformación "estimadas" fueron calculadas empleando la siguiente ecuación:

$$M_s(^{\circ}C) = 1245 - 71\%Al - 893\%Be$$

Esta ecuación fue propuesta por BELKAHLA [43, 44] y permite "estimar" la temperatura de transformación martensítica M_s a partir de los contenidos de Al y Be.

4.2 PRODUCCIÓN DE CINTAS METÁLICAS.

Para la producción de las cintas metálicas de Cu-Al-Be se empleó un método de solidificación rápida denominado "Melt-Spinning Enfriado por Block" [120]. Para producir las cintas se empleó el sistema que se muestra en la Figura 4.6. Este aparato es esencialmente el mismo que se empleó para producir la aleación solo que en este caso se coloca el disco giratorio abajo del crisol abierto, necesario para la salida del metal líquido. La velocidad del disco puede ser variada ya que el dispositivo cuenta con un controlador de velocidad.

Los crisoles "abiertos" que se emplearon en esta parte del estudio son crisoles de cuarzo, similares a los empleados para la fundición, la diferencia es que estos en la parte inferior contaban con un orificio de 1.4 mm.

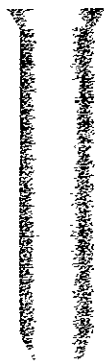
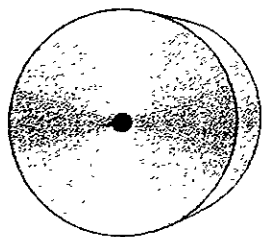


Figura 4.5 Dibujo de un crisol abierto utilizado para hacer coladas y cintas.

Como se mencionó en el Capítulo 3 el método de "Melt-Spinning con enfriamiento por bloque" consiste en fundir el material y luego arrojarlo un disco que se encuentra girando por debajo del crisol.

Como se mencionó en el Capítulo 3 el método de "Melt-Spinning con enfriamiento por bloque" consiste en fundir el material y luego arrojarlo un disco que se encuentra girando por debajo del crisol.

En el desarrollo del presente estudio se utilizaron dos tipos de discos para la obtención de cintas, cada uno de los discos estaban expuestos a la temperatura ambiente pero cada uno tenía diferente diámetro y superficie de contacto como se menciona a continuación: uno esta fabricado totalmente de Cu y tiene un diámetro de 19.8 cm. y el otro tiene una camisa de acero con un diámetro de 16.3 cm. En la Figura 4.6 se muestran un dibujo de los discos utilizados.



Disco de Cu



Disco de Cu con
camisa de acero

Figura 4.6 Ruedas usadas para la fabricación de las cintas metálicas.

Por otro lado, debido al tamaño del orificio, a la temperatura que se alcance y a la viscosidad del material, por lo general el material no cayera por gravedad sobre el disco y por ello, era necesario aplicar una cierta presión positiva sobre metal fundido para expulsarlo del crisol. En las pruebas realizadas en el presente trabajo se aplicó cada vez, una presión de argón de 3 kg/cm^2 con lo cual se aseguró que saliera todo el material del crisol y se formara la cinta.

Pese a que el gradiente de temperaturas entre el disco (que se encuentra a temperatura ambiente) y el material (que se encuentra por encima de los 1000°C) es muy grande, no es posible asegurar que la temperatura de la cinta disminuya lo suficiente inmediatamente después de salir del disco. Para asegurar que la temperatura de la cinta sea cercana a la ambiente cuando caiga al contenedor, el dispositivo empleado cuenta con un tubo de acero de 2.0 m. dispuesto a la salida de la cámara. Al salir de la cámara la cinta se desliza por el tubo logrando así una transferencia de calor adicional que favorece un enfriamiento mayor. Un dibujo del equipo utilizado para formar cintas se muestra en la Figura 4.7.

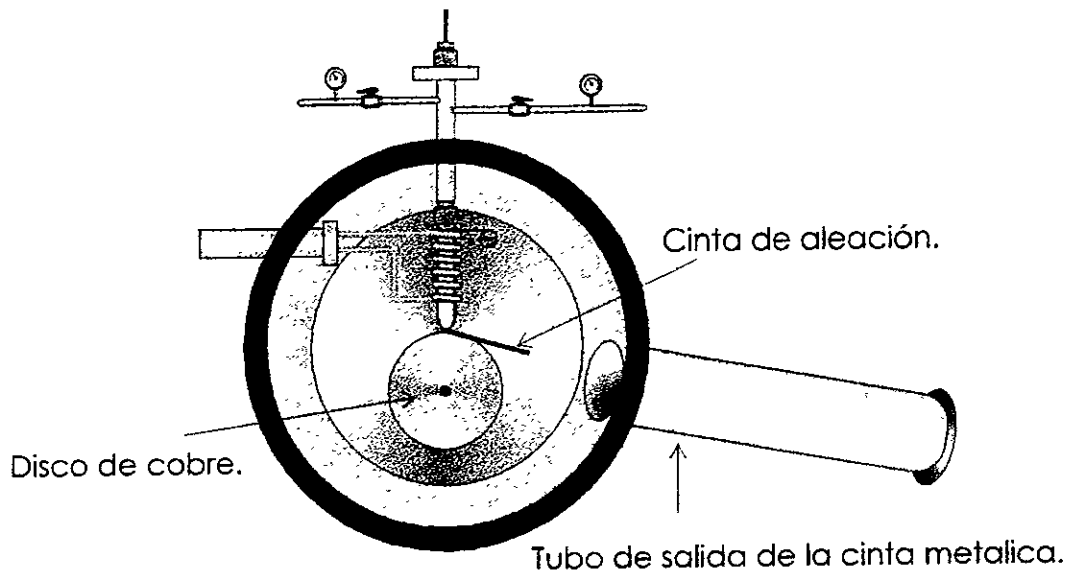
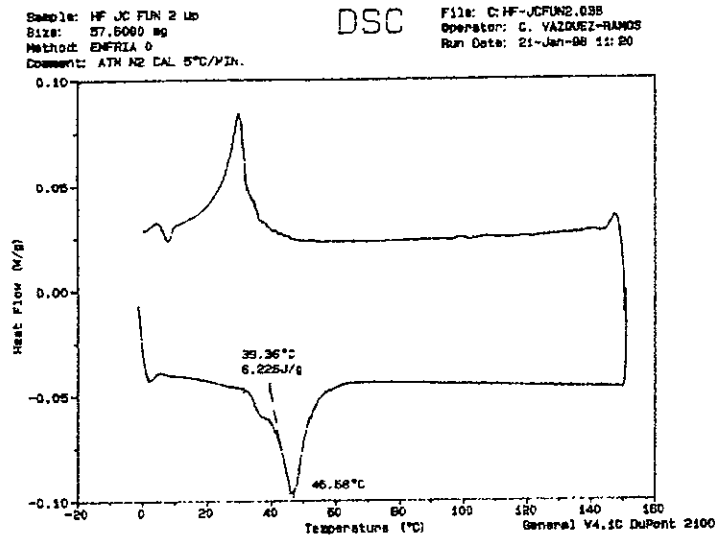


Figura 4.7 Sistema para producir cintas metálicas por el método de "Melt-Spinning".

4.2.1 DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE TRANSFORMACIÓN.

Para determinar las temperaturas de transformación tanto de las muestras producidas de la aleación como de las cintas metálicas, se practicaron a las muestras estudios de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Para realizar esto se empleó un calorímetro diferencial de barrido, diseñado en el IIM y cuyo principio de operación se presenta en el apéndice A.

Debido a la naturaleza de la transformación de fase que se presenta en los materiales con memoria de forma, durante el estudio de calorimetría se presenta una reacción exotérmica al ocurrir la transformación martensítica y una endotérmica al ocurrir la transformación inversa. Dichas reacciones se manifiestan como discontinuidades en las curvas flujo de calor-temperatura que se obtiene de las calorimetrías. Una curva típica que se obtiene al practicar un estudio de calorimetría diferencial de barrido, a una muestra de un material con memoria de forma, se puede apreciar en la Figura 4.8.



La Figura 4.8 Curva de flujo de Calor-Temperatura obtenida al practicar un estudio de calorimetría diferencial de barrido a una muestra de Cu-Al-Be con memoria de forma.

Como se puede ver en la Figura 4.8, se presentan dos picos correspondientes a la transformación martensítica y a su inversa. Las temperaturas de transformación pueden ser estimadas calculando el área bajo los picos ya que corresponde con la entalpía de formación y esta es proporcional a la fracción volumétrica transformada. Como se mencionó en el Capítulo 1 La temperatura M_S corresponde al 10 % de la fracción de fase martensítica durante el enfriamiento, similarmente M_F corresponde al 90%. La temperatura A_S y A_F se determinan de la misma manera pero considerando la fracción de fase austenítica. Siguiendo este procedimiento, fueron determinadas las temperaturas de transformación de las muestras empleadas en el presente estudio.

4.3 MICROSCOPIA

Durante es presente trabajo, se realizaron observaciones tanto de microscopía óptica (MO) como de microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las observaciones al microscopio óptico fueron realizadas con un equipo marca Olympus modelo AHMT3 con aumentos 5X y 10X. Antes de someter a observación, las muestras fueron pulidas a espejo y atacadas por 5 min. con una solución de composición:

90 ml de alcohol etílico absoluto.

1 gm de $Fe_3 C$

1 ml de HCl

Las imágenes correspondientes fueron tomadas con una cámara fotográfica de 35mm.

Por otra parte, las observaciones de microscopía electrónica fueron realizadas en un equipo LEICA Sensorescanner 440 del cual, el principio de operación se puede en el apéndice B. La adquisición de las imágenes correspondientes se realizó directamente de la computadora del equipo.

La preparación de las muestras fue igual que para el caso de microscopía óptica. Por esta técnica fueron observadas las cintas metálicas debido a que el tamaño de grano fue considerablemente menor que el obtenido en las fundiciones.

4.4 DIFRACTOMETRÍA.

Las difractometrías practicadas a las cintas metálicas fueron realizadas con un equipo SIMENS D500 del cual su principio de operación se muestra en el apéndice C. Para realizar los estudios se empleó radiación X de cobre de 0.154nm. La muestra se mantuvo girando para obtener una difracción más representativa.

En la Tabla 4.1 se muestra una relación de las muestras empleadas en el presente estudio. En dicha tabla se especifica el tipo de muestra de la que se trata así como el, o los, estudios que se le practicaron.

Muestra	Prueba	Observaciones
F1	Calorimetría, MEB	Fundición
F2	Calorimetría,	Fundición
F3	Calorimetría	Fundición
F4	Microscopía Óptica	Fundición
F5	Microscopía Óptica	Fundición
F6	Microscopía Óptica	Fundición
F7	Microscopía Óptica	Fundición
F8	Microscopía Óptica	Fundición
F9	Microscopía Óptica	Fundición
F10	Microscopía Óptica	Fundición
F11	Microscopía Óptica	Fundición

Muestra	Prueba	Observaciones
F12	Microscopía Óptica	Fundición
F13	Microscopía Óptica	Fundición
F15	Microscopía Óptica, MEB (microsonda)	Fundición
F16	Calorimetría, MEB (microsonda)	Fundición y cinta
F17	Calorimetría.	Fundición y cinta
F18	Calorimetría, MEB	Fundición y cinta
F19	Microscopía Óptica	Fundición
F20	Microscopía Óptica	Fundición
F21	Microscopía Óptica	Fundición
F22	Microscopía Óptica	Fundición
F23	Microscopía Óptica	Fundición
F24	Microscopía Óptica	Fundición
F25	Microscopía Óptica	Fundición
F26	Calorimetría, Microscopía Óptica	Fundición
F27	Calorimetría, Microscopía Óptica	Fundición
F28	Calorimetría, Microscopía Óptica	Fundición
F29	Calorimetría, Microscopía Óptica	Fundición
F30	Calorimetría, Microscopía Óptica	Fundición
T1	MEB	Cinta
T2	MEB	Cinta
T3	MEB	Cinta
T4	Sin información	Cinta
β 1	Calorimetría	Cinta

Muestra	Prueba	Observaciones
Cab52	Calorimetría	Cinta
J.L.	Calorimetría	Cinta

Tabla 4.1 Relación de muestras junto con el tipo de pruebas realizadas para cada una, durante el desarrollo del presente trabajo.

CAPITULO V

CAPITULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 MÉTODO DE FABRICACIÓN DE LA ALEACIÓN.

El primer paso en la producción de la aleación, fue la elección del método más conveniente para lograr la mezcla de los componentes y en la medida de lo posible, disminuir las pérdidas parciales de alguno de los elementos por oxidación.

Entre los métodos sugeridos para la producción de aleaciones de este tipo, se encuentra el de emplear crisoles de grafito con perforaciones en el fondo (que se mantiene cerrado por medio de una varilla oscilante) el cual permiten realizar la colada una vez que el material se encuentra en estado líquido. Este método presentó una serie de complicaciones que incluyeron la formación de óxidos de alta temperatura en la liga de Cu-Be, empleada para producir la aleación, pero sobre todo se tuvo el inconveniente de que al vaciar la mezcla en la lingotera, el aluminio quedaba contenido en el crisol.

Otro método que se intentó usar fue el empleo de crisoles de cuarzo con perforaciones pequeñas en el fondo que impidieran la salida del material por gravedad y que sólo fuera posible expulsarlo aplicando presión. Debido a la fluidez del aluminio y a la diferencia entre su punto de fusión y el de los otros componentes, ocurrió que éste caía a la lingotera cuando el resto de los componentes se encontraban aún en estado sólido.

Un método más que se intentó, fue el encapsulado de los componentes al vacío. Este método tuvo el inconveniente de que resultaba riesgoso debido a que era necesario agitar la cápsula (para inducir la homogeneización de la mezcla) a una temperatura a la cual la mezcla de componentes se encontrara en forma líquida.

Finalmente el método de crisol cerrado resulto ser el más conveniente debido a que es posible lograr la mezcla de componentes, una atmósfera moderadamente controlada lo cual permite que se fundan los componentes sin pérdidas considerables por oxidación y sin riegos en el manejo. No obstante el sistema de vacío del equipo empleado no es del todo eficiente y por ello, no es posible lograr condiciones óptimas para asegurar que no habría pérdidas [78].

Para la fabricación de las aleaciones estudiadas se tomó como referencia la composición eutectoide que se aprecia en el diagrama pseudo binario para el sistema Cu-Al-Be propuesto por BELKHALA [43, 44]. Con estas composiciones se esperaba obtener una composición estequiométrica cercana a Cu_3Al la cual según se reporta en la literatura [43, 44] favorece la formación de austenita con estructura DO_3 . La estructura DO_3 favorece la formación de martensita con estructura 18R que es la más termoelástica de las martensitas que pueden obtenerse en las aleaciones de cobre [39].

Por otro lado, empleando composiciones cercanas a la eutectoide, se esperaba obtener temperaturas de transformación (sobre todo de M_s) por debajo de la temperatura ambiente. Lo anterior se supuso a partir del criterio de BELKHALA [43, 44] quien propone una ecuación para calcular las temperatura M_s en función de la composición eutectoide. Empleando dicha ecuación para una composición cercana a la eutectoide, esto es con un 0.5% de Be y se obtendría una M_s de aproximadamente -59°C .

5.2. PRUEBAS PRELIMINARES

Las muestras F1, F2, F3 y F6 fueron preparadas con composiciones muy cercanas a la eutectoide (como se mencionó en la sección anterior) y como se puede ver en la columna correspondiente de la Tabla 5.1 sus temperaturas de transformación calculadas con la ecuación de BELKAHA [43, 44] están por debajo de la temperatura ambiente.

Muestra	% Al (peso)	% Be (peso)	M_s estimada ($^\circ\text{C}$)	M_s por DSC ($^\circ\text{C}$)
F1	12.029	0.437	0.6	58.0
F2	11.914	0.482	-31.0	30.0
F3	11.968	0.490	-41.8	77.0
F6	12.218	0.443	-17.7	sin información

Tabla 5.1. Características de las muestras F1, F2, F3 y F6 de Cu-Al-Be empleadas en el presente estudio.

No obstante lo anterior, como puede verse también en la Tabla 5.1, las temperaturas de transformación de las muestras F1, F2 y F3 (obtenidas mediante DSC) están muy por encima de las temperaturas esperadas. Lo anterior indica que a temperatura ambiente la fase presente en las muestras es la fase martensítica. Este resultado está en concordancia con las observaciones hechas en microscopio óptico a las muestras, donde se detectó la presencia de una microestructura que corresponde con la reportada para la fase martensítica (ver Figura 5.1) [123].

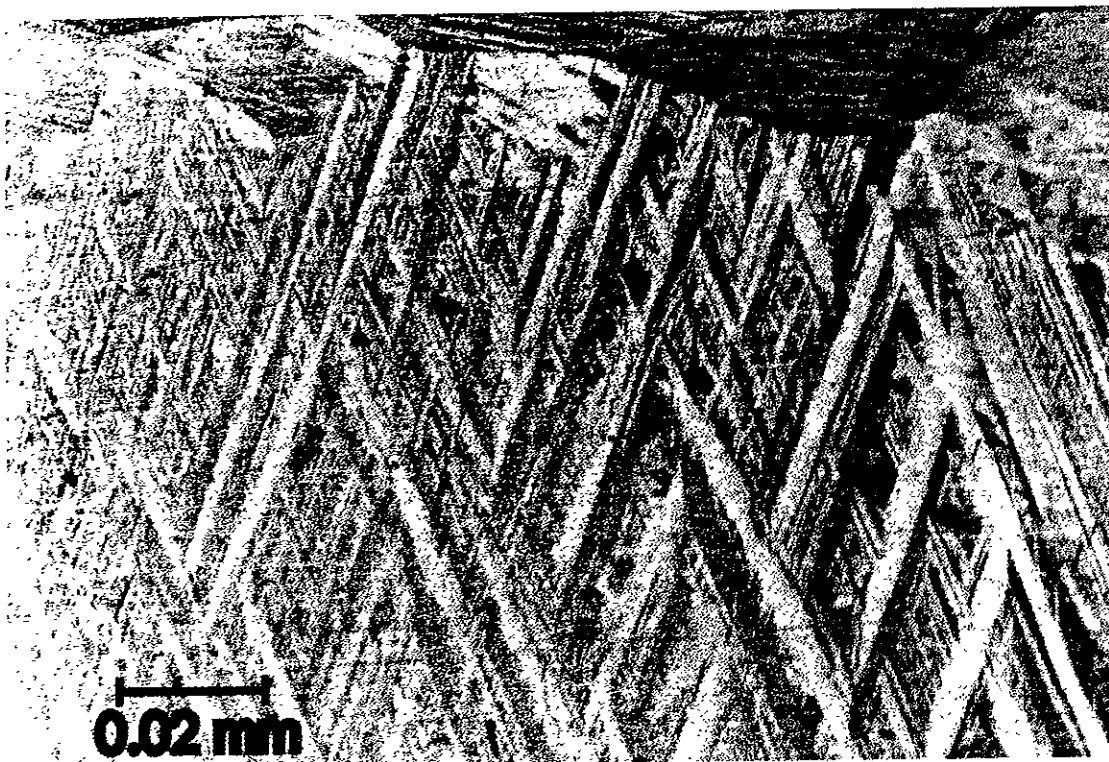


Figura 5.1 Micrografía hecha con aumento de 5X en el MO correspondiente a la muestra F6 de Cu-Al-Be, donde se aprecia la presencia de la fase martensítica.

El desplazamiento de la temperatura M_s en las muestras citadas se puede atribuir a una pérdida en las composiciones iniciales, ya sea de Al o de Be, ya que esto según la ecuación de BELKHALA [43, 44] es equivalente a un incremento en la M_s .

Se piensa que las pérdidas de Al y Be son posibles debido a que durante el proceso de fundición, no se puede decir que se haya logrado un vacío óptimo ni tampoco, se puede garantizar que el argón empleado careciera de humedad. Se cree que lo más probable es que las pérdidas fueran de Al, ya que es bien sabido que este elemento presenta mayor reactividad que el Be a las temperaturas que se alcanzaron durante la producción de la aleación.

5.2.2 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS PARA LA PRODUCCIÓN DE LA ALEACIÓN

Para poder establecer la razón por la cual se presentaba el desplazamiento (hacia temperaturas mayores) de las temperaturas de transformación se prepararon las muestras F12 y F13 con un exceso en la composición del Al solamente y las muestras F15, F16, F17 y F19, con un exceso en el contenido tanto de Al como de Be. Los excesos mencionados se refieren a que los contenidos en las composiciones fueron mayores a los que se reporta como los correspondientes para una composición eutectoide en las aleaciones Cu-Al-Be [43, 44].

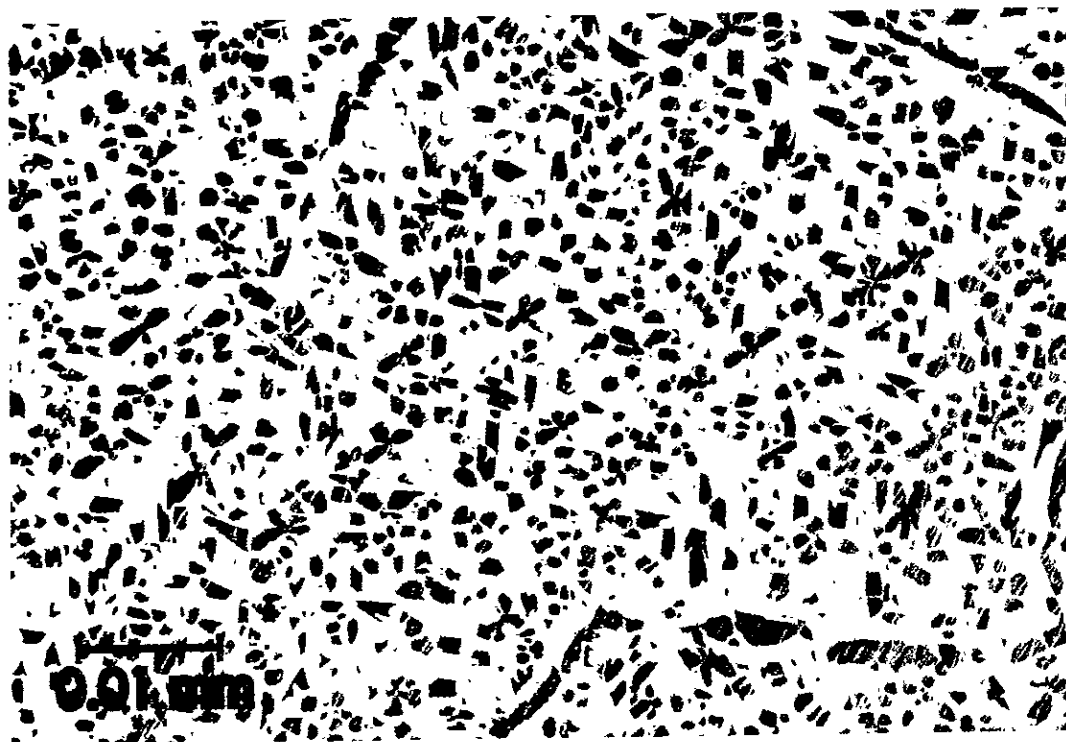
Dichos excesos en la composición dieron como resultado temperaturas de transformación (calculadas con la ec. de BELKAHLA) inferiores a -100°C como puede verse en la columna correspondiente de la Tabla 5.2. En esta misma tabla se puede apreciar el porcentaje en "exceso", con respecto a la composición eutectoide, correspondiente a las muestras F12, F13, F15, F16, F17 y F19. El resultado que se obtuvo en todas estas muestras fue la presencia de una mezcla de fases en la microestructura.

Muestra	% Al (en peso)	% Be (en peso)	% exceso de Al (en peso)	% Exceso de Be (en peso)	Ms (Calculada) $^{\circ}\text{C}$
F12	13.452	0.500	1.452	0.000	-156
F13	12.972	0.498	0.927	-0.002	-117
F15	12.650	0.599	0.650	0.099	-188
F16	12.431	0.600	0.431	0.100	-173
F17	12.502	0.600	0.502	0.100	-178
F19	15.129	0.586	3.1	0.086	-352

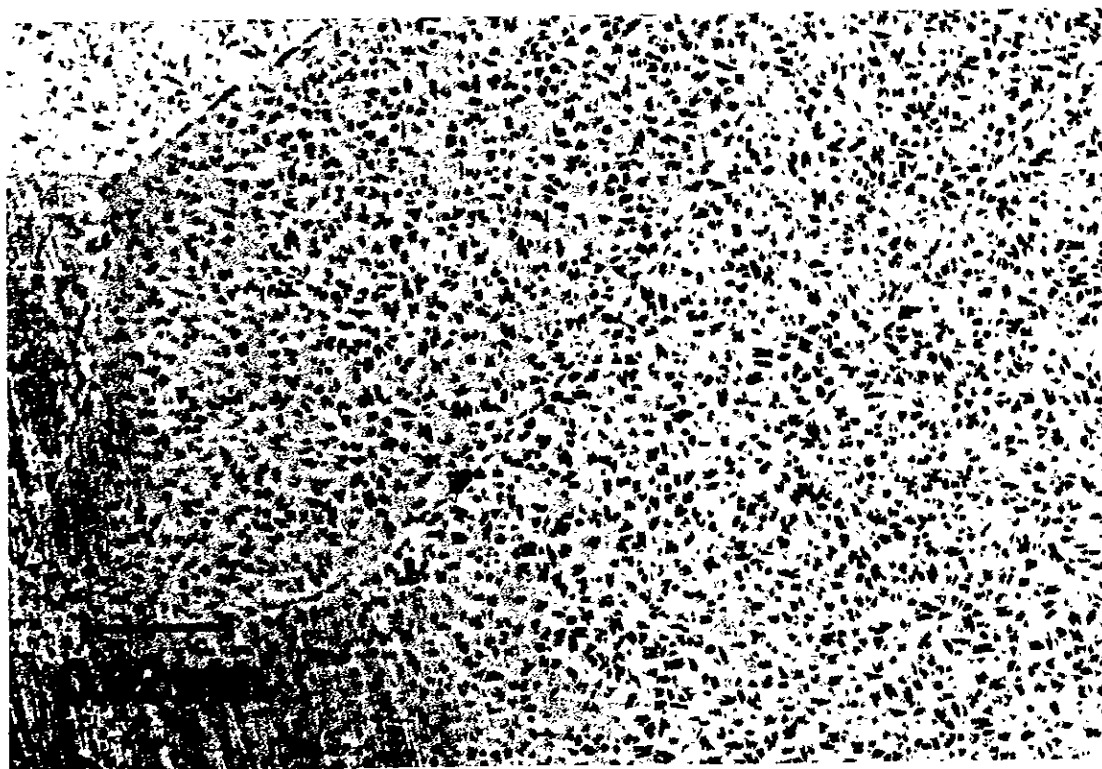
Tabla 5.2. Características de las muestras F12, F13, F15, F16, F17 y F19 de Cu-Al-Be empleadas en el presente estudio.

La mezcla de fases que se presentó en el grupo de muestras citado en el párrafo anterior se puede observar en la Figura 5.2. Como puede apreciarse en la figura, se presentó una fase de morfología dendrítica inmersa en una matriz. Un análisis de composición realizado en la microsonda del microscopio de barrido mostró que la fase dendrítica fue más rica en Al que la matriz. La morfología y la concentración de Al encontradas en las fase dendrítica coinciden con las características de la fase de equilibrio γ_2 , que se presenta en los diagramas de fases del Cu-Al [29, 31] en composiciones cercanas a las trabajadas en esta parte del estudio.

Cabe mencionar que la mezcla de fases persistió en las muestras aún después de someterlas a tratamientos térmicos de homogeneización hasta por 30 hrs, seguidos de un templado a temperatura ambiente. El hecho de que se precipitara una fase rica en Al parece indicar que de alguna manera el exceso de Al en este material dificulta la formación de la fase beta (metaestable) la cual es necesaria para que el material adquiera las propiedades de "memoria de forma".



(a)



(b)

Figura 5.2. Dos distintos acercamientos de 10X y 5 X respectivamente de la microestructura obtenida en la muestra F16 de Cu-Al-Be donde se aprecia una fase dendrítica inmersa en una matriz.

Es importante señalar que en el diagrama pseudobinario del Cu-Al-Be [43, 44] se ve que es posible obtener, por templado, la fase beta en composiciones similares a las de las muestras ensayadas en esta parte del estudio. Lo que ocurrió fue que al parecer durante la fundición, era necesario mantener la mezcla en estado líquido durante un determinado tiempo (además de aplicar una agitación mecánica) para inducir la mezcla de los componentes. Esto no fue posible realizarlo con el equipo empleado en el presente trabajo debido a la forma en que está diseñado sin embargo, la alternativa que se tomó fue la de "refundir" las muestras cierto número de veces para inducir la difusión de los componentes además se decidió invertir la posición del tocho en cada refundida con el fin de inducir la mezcla de los componentes por diferencia de densidades.

Continuando con el estudio, sé preparó la muestra F18 con una composición de Al cercana a la eutectoide pero con un exceso en el contenido de Be (respecto al 0.5% del que se partió) de 0.1%. Adicionalmente, dicha muestra fue refundida 4 veces invirtiendo la posición del tocho cada vez. La microestructura que presentó la muestra, vista en el microscopio óptico, corresponde con la de la fase austenita (ver Figura 5.3) lo que indica que su temperatura de transformación es inferior a la ambiente.



Figura 5.3 Micrografía hecha con un aumento de 5X de la muestra F18 de Cu-Al-Be.

El resultado que se obtuvo en la muestra F18 es consistente con lo que predice la ecuación de BELKHALA [43, 44] es decir que un incremento en el contenido de Be contribuye en mayor medida a la disminución de la temperatura de transformación comparado con en el contenido de Al.

Adicionalmente, según se reporta en la literatura [128] el incremento en el contenido de Be no influye en la estructura de las fases en el material. Lo anterior se debe a que el Be tiene un radio atómico pequeño y las cantidades manejadas en las aleaciones que se estudiaron son muy pequeñas, por lo tanto puede acomodarse de manera intersticial en la red del Cu-Al.

Considerando la influencia que tiene un exceso de Be en las temperaturas de transformación se decidió ensayar algunas muestras con un exceso de Be menor al de la muestra F18.

Las muestras F20, F21, F22, F23 F24 y F25 fueron preparadas de tal manera que resultaron tener pesos y composiciones muy aproximadas entre si. El exceso en el contenido de Be que se maneja fue de alrededor de 0.05% y todas ellas fueron refundidas 3 veces y en la cuarta refundición vaciadas en un recipiente en forma de charola. Inmediatamente después de ser vaciadas las muestras en la charola fueron arrojadas en un recipiente con agua a temperatura ambiente. Lo anterior se hizo para obtener las muestras en fase austenítica.

La microestructura, observada en el microscopio óptico, que se presentó en este grupo de muestras fue la de una mezcla de fase austenítica con pequeñas regiones que presentaban la apariencia de la fase martensítica (Figura 5.4).

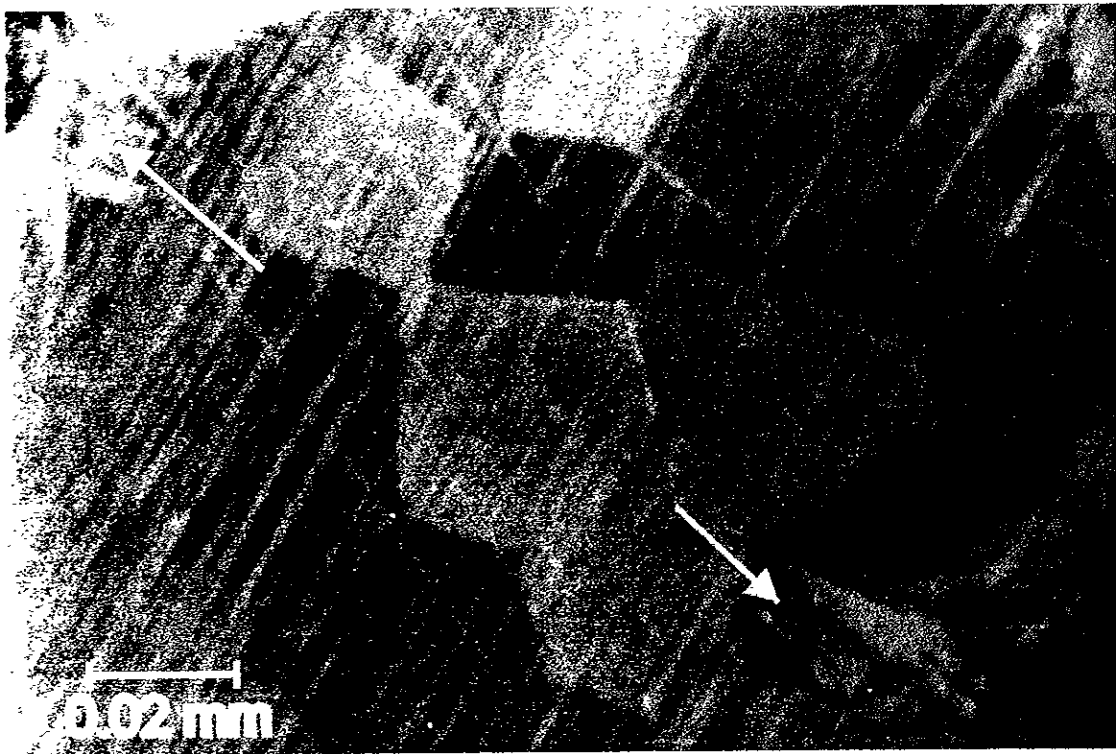


Figura 5.4 Microestructura tomada con un aumento de 5X de la muestra F21 de Cu-Al-Be. La flechas indican las regiones donde se presentó fase martensítica.

Lo anterior, al parecer se debe a que la temperatura de transformación de estas muestras es muy cercana a la temperatura ambiente, esto a pesar de que según la ecuación de BELKAHALA dicha temperatura debería estar al rededor de -100°C .

Lo anterior sugiere que existe un cierto porcentaje crítico de Be, capaz de compensar las pérdidas que ocurren durante la fundición (perdidas muy probablemente de aluminio) obteniendo temperaturas de transformación por debajo del ambiente.

5.2.3 CONTROL DE LAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMACIÓN

Debido a que la el exceso de Be manejado en las muestras F20, F21, F22, F23 F24 y F25 dio como resultado una mezcla de fases, por lo que se recurrió a fabricar las aleaciones F26, F27, F28, F29 y F30 a las cuales se les agregó un "exceso" de 0.1% (en peso) al 0.5% de Be manejado en la composición eutectoide de referencia. De igual manera que en el caso de las muestras F20, F21, F22, F23, F24 y F25, estas aleaciones se refundieron tres veces y en cada ocasión se volteó el tocho en cada vez y en la cuarta refundición fueron vaciadas en una lingotera con forma de charla. Igualmente estas muestras fueron arrojadas en agua a temperatura ambiente, inmediatamente después de ser vaciadas en la lingotera.

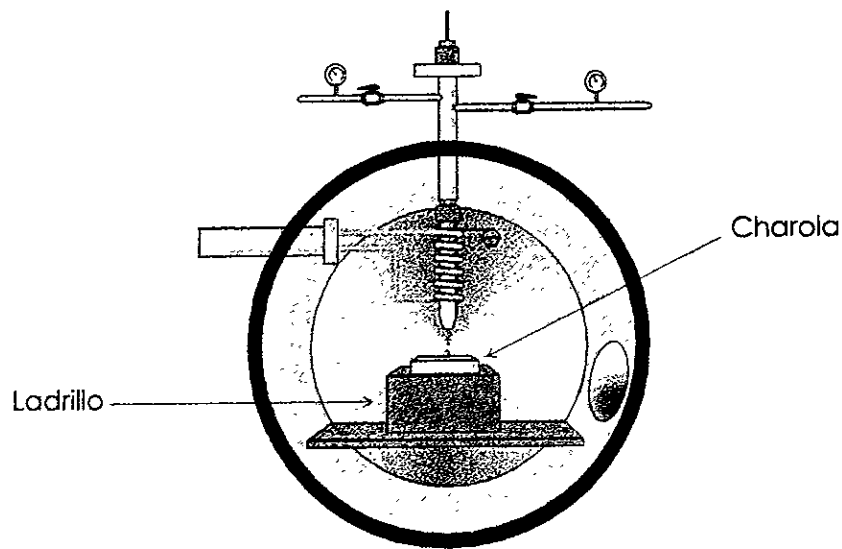
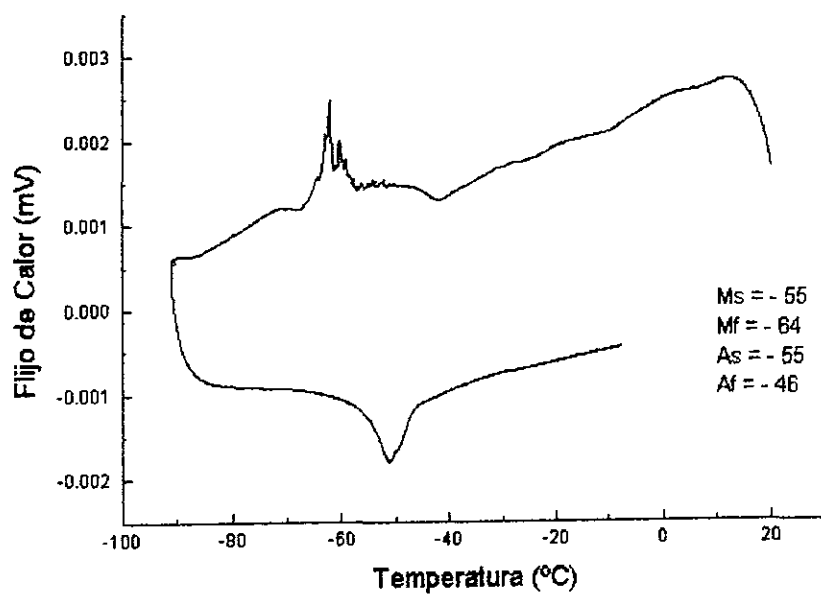
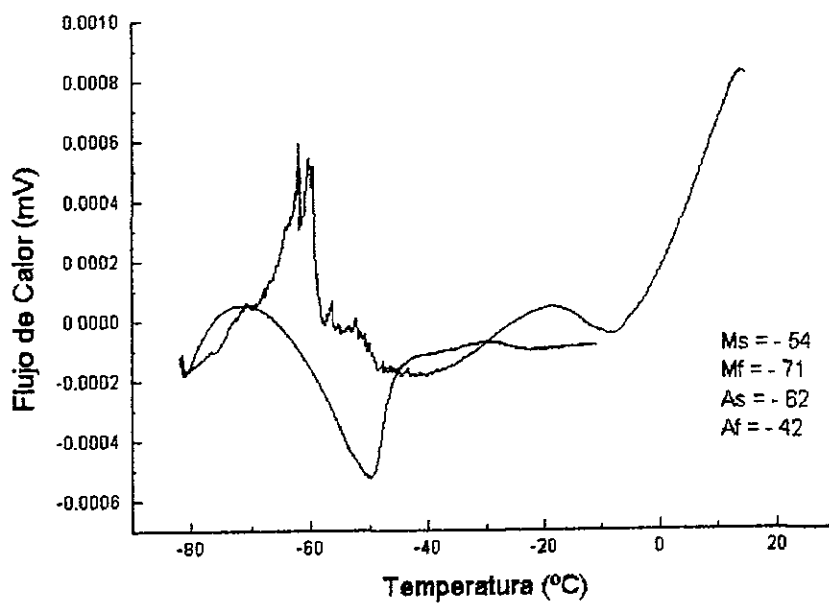


Figura 5.5 Dibujo del sistema de vaciado de la fundición en una charola para la obtención de la estructura austenítica.

Las temperaturas críticas de estas aleaciones fueron determinadas mediante estudios de DSC y se encontró que en todos los casos, la temperatura de transformación martensítica (M_s) fue inferior a la temperatura ambiente. Esto se puede apreciar en la Figura 5.6 donde se muestran las gráficas de las calorimetrías prácticas a algunas de las muestras citadas.



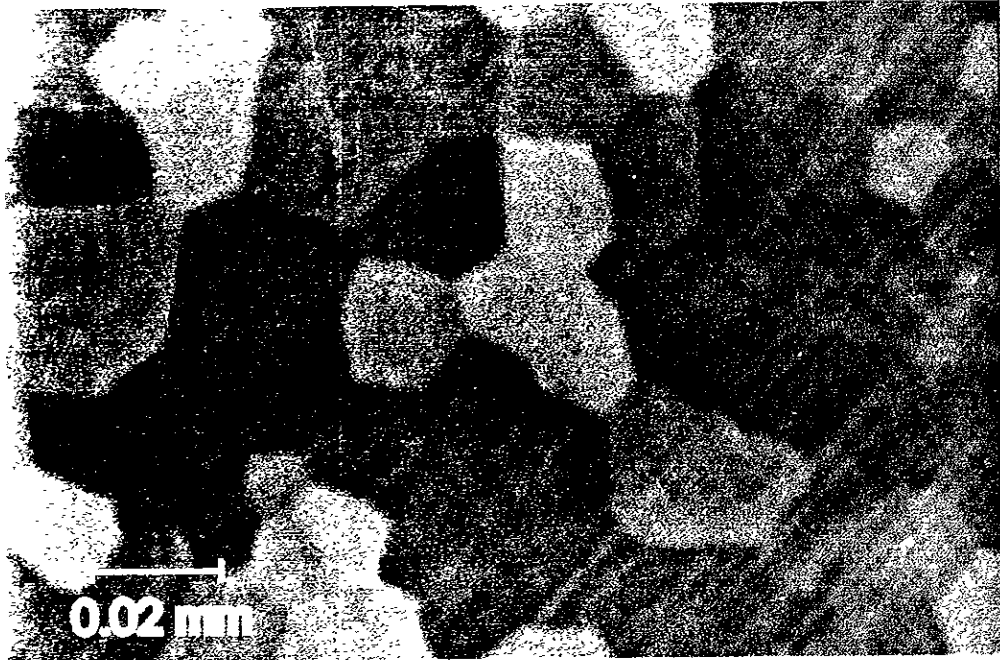
a)



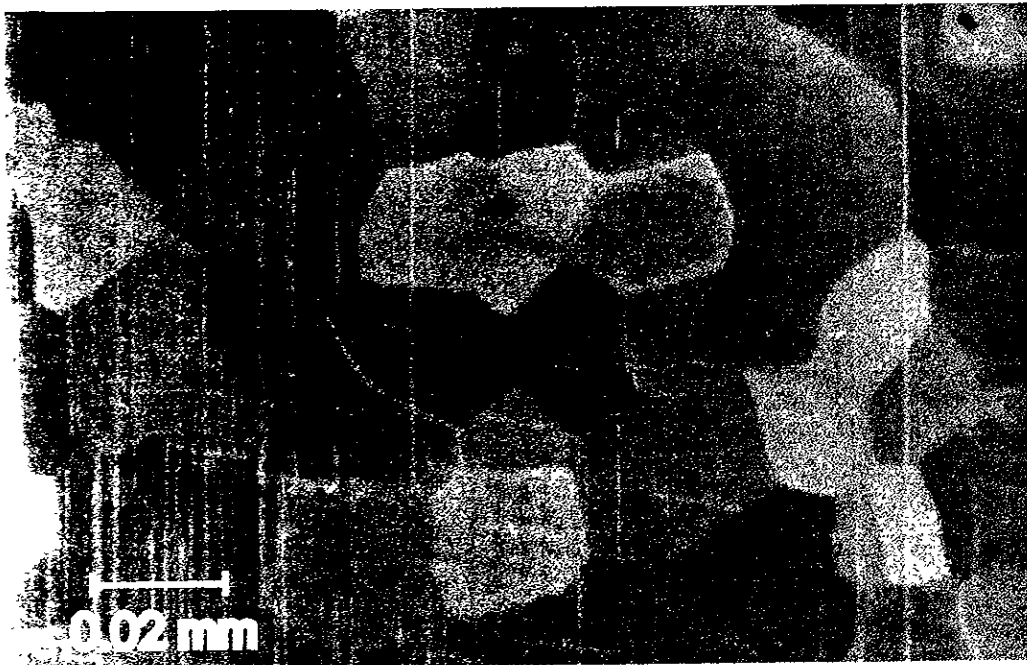
b)

Figura 5.6 Gráficas obtenidas al practicar un estudio de DSC correspondientes a las muestras: a) F26, b) F27.

Las imágenes obtenidas por el ejemplo óptico corroboraron el resultado anterior, ya que se puede observar la presencia de una sola fase en el material la cual se identificó como la fase β de la muestra. La misma se muestra en la micrografía de la Figura 5.7.



a)



b)

Figura 5.7 Micrografías hechas con un aumento de 5X de las muestras a) F28, b) F30 de Cu-Al-Be.

Como puede apreciarse en la Tabla 5.3, las temperaturas de transformación medidas por calorimetría no coinciden entre sí para todas las muestras. Como se puede ver sólo las muestras F26, F27 y F28 presentan temperaturas críticas similares entre si, mientras que las muestras F29 y F30 presentan desviaciones considerables.

Muestra	% Al (en peso)	% Be (en peso)	Ms (°C) Calculada	Temperaturas medidas por DSC			
				Ms (°C)	Mf (°C)	As (°C)	Af (°C)
F26	11.8	0.596	-128.7	-58.8	-73.4	-57.6	-47.1
F27	12.0	0.60	-142.9	sin datos			
F28	11.9	0.598	-140.7	-63.0	-72.0	-60.8	-48.9
F29	11.9	0.598	-140.6	-35.0	-49.0	-34.0	-24.7
F30	11.9	0.60	-142.4	-2.2	-32.2	-9.9	4.2

Tabla 5.3 Relación de detallada de las características correspondientes a las muestras F26, F27, F28, F29 y F30 de Cu-Al-Be.

Independientemente de la desviación encontrada, los resultados obtenidos sugieren que la variación en el contenido de Be en las muestras, dentro de los límites señalados, puede ser un buen método para controlar las temperaturas de transformación. No obstante para poder evaluar la efectividad del método es necesario realizar una buena cantidad de experimentos y analizar los resultados empleando alguna técnica estadística conveniente para este tipo de procesos. Esta parte del estudio se deja para un trabajo futuro, ya que esto sale del alcance del presente trabajo.

Por otra parte las muestras F26 y F27 fueron sujetas a un tratamiento térmico de betatizado con un paso de enfriamiento a 100°C (como el citado en el método experimental). Posteriormente fueron medidas sus temperaturas de transformación por DSC y se encontró que la variación entre dichas temperaturas y las medidas inmediatamente después de la fundición no fue mayor a los 5°C. Lo anterior nos indica que al parecer, las temperaturas críticas de las aleaciones del sistema Cu-Al-Be son más estables que las de otros materiales con memoria de forma como el Cu-Zn-Al [127].

Cabe mencionar que a pesar de que en las muestras F-26 a la F30 se identificó la presencia de la fase beta, no se determinó con precisión el tipo al cual pertenece dicha fase. Como se mencionó en el capítulo 2, existen varios tipos de estructuras que puede tener la fase beta en las aleaciones con memoria de forma. En particular, se ha reportado en la literatura [128] que para las aleaciones del sistema Cu-Al-Be, con composiciones cercanas a la eutectoide, es posible obtener la fase beta con estructura DO₃ si se somete el material a un templado escalonado. Por otro lado, también se ha reportado que la temperatura desde la cual se hace el templado determina el tipo de estructura, de la fase austenítica, que se obtendrá. En realidad las muestras que se obtuvieron en esta parte del estudio fueron sometidas a un enfriamiento rápido inmediatamente después de haber sido colado el material.

Evidentemente las muestras sufrieron un templado desde la región donde la fase beta es estable sin embargo, no se supo con precisión cual fue dicha temperatura lo cual hace que sea muy difícil afirmar que la fase beta que se obtuvo sea de algún tipo en especial. Debido a esto se considera que es importante realizar una serie de estudios que permitan caracterizar la fase beta que se obtuvo en las muestras de esta parte del estudio.

Finalmente, no se realizaron estudios específicos que permitieran saber si las muestras F26 a la F-30 presentaron homogeneidad en su composición. Se supone que las refundiciones que se les practicaron indujeron la homogeneización de material sin embargo sería conveniente evaluar, por medio de estudios experimentales, esta característica del material que se obtuvo.

5.3 FABRICACIÓN DE CINTAS METÁLICAS

Algunas de las muestras que se obtuvieron en la etapa de la producción de la aleación, al igual que algunas muestras proporcionadas por TRIFEMETAUX, fueron empleadas para producir cintas por el método de "Melt Spinning" del tipo denominado: "Chill Block" o enfriado por bloque. En la Tabla 4.1, del Capítulo 4, se presentó una relación de las muestras de las cuales se obtuvieron cintas metálicas.

En todas las cintas producidas, se observaron propiedades de memoria de forma sin necesidad de someterlas al tratamiento de betatizado, lo cual indica que las rapidezces de enfriamiento que se manejaron fueron suficientes para lograr que el material retuviera las fases metaestables asociadas a las propiedades de memoria de forma.

Algunas de las cintas obtenidas presentaron el efecto memoria de forma simple a temperaturas superiores al ambiente, mientras que las otras para que en otros casos, fue necesario sumergirlas en nitrógeno líquido, deformarlas y luego exponerlas al ambiente.

5.3.1 CALIDAD DE LAS CINTAS

Las cintas F1, F2, F3 y F18 fueron fabricadas empleando un disco de cobre de diámetro 19.8 cm. a distintas velocidades. Por otro lado para fabricar las muestras F16, F17, T1, T3, T4 y $\beta 1$ se empleó un disco con camisa de acero con un diámetro de 16.3 cm. En la Tabla 5.4 se presenta una relación de cintas fabricadas con las correspondiente velocidades periférica empleadas para su fabricación.

En la Tabla 5.4 se puede apreciar que las dimensiones de las cintas fabricadas en el laboratorio, presentaron un espesor que varía entre 0.047 y 0.081 mm mientras que el ancho osciló entre 2.42 y 4.52 mm. De estas dimensiones el espesor que se obtuvo de las cintas fabricadas en el laboratorio, fue mayor que el reportado para aleaciones Cu-Al-Ni y Cu-Al-Mn [123, 124] así como para Ni-Ti-Co a pesar de que las velocidades periféricas son del mismo orden de magnitud, no obstante dicha variación no es significativa ya que las dimensiones son similares.

Muestra	Disco	Velocidad Periférica (m/s)	Ancho (mm)	Espesor (mm)
F1	Cobre	28.2	4.448	0.059
F2	Cobre	28.2	4.385	0.058
F3	Cobre	28.6	4.528	0.057
F18	Cobre	41.3	2.875	0.056
F16	Con camisa de Acero	18.8	3.953	0.047
F17	Con camisa de Acero	18.8	2.535	0.047
T1	Con camisa de Acero	18.8	2.335	0.053
T2	Con camisa de Acero	*	sin datos	*
T3	Con camisa de Acero	18.8	2.229	0.081
T4	Con camisa de Acero	18.8	2.784	0.046
$\beta 1$	Con camisa de Acero	9.1	*	*

Tabla 5.4 Relación de cintas fabricadas y de las velocidades periféricas empleadas para su fabricación.

Según se reporta en la literatura el espesor de la cinta está relacionado con la velocidad del disco de manera que a mayor velocidad, menor espesor [79]. Como se puede ver en la Tabla 5.4 para el disco de cobre, dicha relación no se aprecia. Pese a ello, en la Tabla mencionada se aprecia que las cintas fabricadas en disco de acero presentan espesores menores a los correspondientes a las cintas fabricadas con el disco de cobre. Esto al parecer se relaciona con la conductividad térmica del acero la cual es inferior a la del cobre, esto indica que el metal líquido tarda más en solidificar que cuando es arrojado en el disco de cobre. Se piensa que lo anterior favorece una mayor distribución del metal líquido sobre la rueda antes de solidificar, con una consecuente disminución en el espesor de la cinta.

Cabe destacar que las muestras F1, F2 y F3, fabricadas con el disco de cobre, y con los mismos parámetros, presentaron dimensiones similares entre sí lo cual no ocurrió con las muestras fabricadas con el disco de camisa de acero.

La variación en el espesor de la cintas al parecer se debió a que varios de los parámetros del proceso que empleamos difieren con los empleados por DUTKIEWICZ et al [123]. El parámetro del proceso que más variación presentó fue la presión que se aplicó para arrojar el metal líquido al disco. Según se reporta en la literatura [91] la presión aplicada favorece al proceso en el sentido de que se "moja" más el disco y por ello se podría esperar que tuviera más influencia sobre el ancho de la cinta que sobre su espesor.

Considerando las condiciones empleadas en la producción de las cintas del presente estudio, se piensa que la magnitud de la presión requerida para expulsar el material está relacionada con la temperatura que alcanza el metal líquido ya que si ésta es considerablemente superior a la de fusión, el material será más fluido y por tanto la presión requerida para su expulsión será pequeña. En la producción de las cintas reportadas en el presente estudio, las temperaturas alcanzadas fueron apenas superiores al punto de fusión del material y por ello la consistencia del material en varias ocasiones se apreciaba pastosa.

Como consecuencia de lo anterior una presión baja resultaba insuficiente para expulsar el material y por ello la presión que se tuvo emplear fue de alrededor de 3 MPa en comparación con la de 0.12 MPa empleada en la producción de cintas de Cu-Al-Ni y Cu-Al-Mn [123].

Por otro lado se pudo observar que la mayoría de las cintas que se produjeron en el laboratorio, presentaron bordes discontinuos en forma de hilos orientados hacia el centro de la cinta. Según se reporta [78] este efecto está relacionado con la atmósfera suministrada dentro de la cámara donde se forma la cinta. Debido a algunas fallas en el sistema de vacío del equipo empleado en la producción de las cintas, no fue posible controlar la atmósfera durante el proceso y por ello fueron fabricadas al aire lo cual, al parecer es responsable de que el efecto, mencionado en el párrafo anterior, se presentara en varias de nuestras muestras.

Por otro lado se piensa que la falta de atmósfera inerte provocó que las cintas, fabricadas para el presente trabajo, presentaran una capa de óxido que generalmente tienen espesores del orden de micras [5].

Es importante destacar que las muestras F16 y F17 presentaron precipitados de la fase γ_2 (como se mencionó en la sección anterior) después de ser fabricadas sin embargo, al producir las cintas correspondientes se observó que estas presentaban en el efecto memoria de forma simple al ser sumergida en nitrógeno líquido. Lo anterior significa que las muestras, al ser transformadas en cintas, obtuvieron la fase beta a temperatura ambiente y por lo tanto sus temperaturas críticas quedaron por debajo de la temperatura ambiente.

Como se mencionó en la sección anterior, estas muestras fueron preparadas de manera que presentaban un exceso de aluminio (con respecto a la composición eutéctica) el cual al parecer precipitó formando la fase γ_2 (de equilibrio). El hecho de que dicha fase haya desaparecido de la microestructura del material, después de ser convertidas en cinta, se puede apreciar que la aleación experimentó un aumento en la solubilidad del aluminio, esto es consistente con lo reportado [125]. No obstante cabe mencionar que durante la fabricación de la cinta muy probablemente se evaporó una cierta cantidad de aluminio lo cual causaría un efecto contrario en la temperatura de transformación.

Por otro lado, es importante mencionar que la temperatura crítica de la muestra F17, calculada con la ecuación de BELKAHLA, es considerablemente menor que se midió en la calorimetría, lo cual nos hace pensar que en realidad se presentaron combinados los efectos de incremento de solubilidad con el de evaporación de aluminio.

En la calorimetría correspondiente a la cinta fabricada con la muestra F17 se observó, que la temperatura M_s resultó ser de -60°C . Lo anterior corrobora la suposición mencionada en el párrafo anterior referente al efecto que tuvo el proceso de solidificación rápida sobre la estructura del material.

Como se mencionó anteriormente, el material presentaba, originalmente, precipitados de la fase γ_2 como los que muestran en la Figura 5.2 mientras en la microestructura de la cinta (Figura 5.8) no se aprecia precipitado alguno es decir la fase obtenida fue la fase beta.

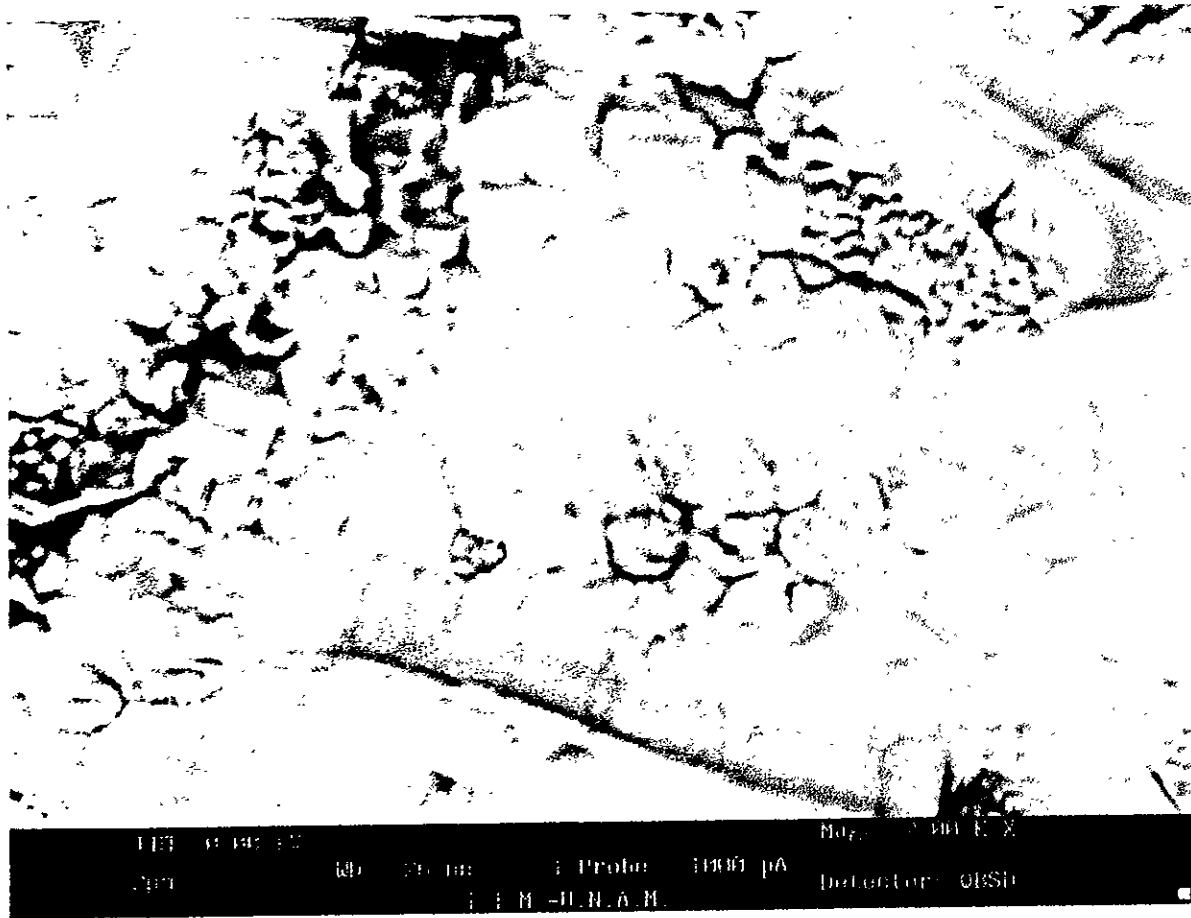


Figura 5.8 Micrografía de la cinta obtenida de la muestra F17 de Cu—Al-Be.

Por otro lado, como se puede ver en la tabla 5.2 la temperatura M_5 calculada con la ecuación de BELKAHALA para la muestra F17 es de -178°C , la cual difiere considerablemente con la que se obtuvo en la cinta correspondiente. Esto indica que durante el proceso de solidificación rápida, además del efecto mencionado en el párrafo anterior, se presentan algunos otros efectos que inciden directamente sobre las temperaturas críticas del material. Dichos factores son discutidos en detalle, posteriormente, en la sección 5.3.3 ya que se encontraron algunas discrepancias con los efectos reportados.

Cabe mencionar que el efecto de incremento en la solubilidad del aluminio que al parecer fue observado, está limitado a un cierto valor. Lo anterior se afirma debido a que se realizó una prueba con una muestra que presentaba un exceso de aluminio (con respecto a la composición eutéctica) de alrededor de 1.5% (es decir su contenido de aluminio fue de 13.5% (en peso)) y el resultado fue una cinta quebradiza que no experimentó el efecto memoria de forma a ninguna temperatura.

5.3.2 TAMAÑO DE GRANO

En las Figuras 5.8, 5.9 y 5.10 se muestran las micrografías correspondientes a algunas de las cintas producidas en el laboratorio. Como se puede ver se presenta una microestructura granular con tamaños de grano que oscilan entre 2.4 y 19.78 micras.

Los tamaños de grano medidos para distintas cintas se muestran en la Tabla 5.5.

Muestra	Tamaño de grano (micras)
T2	2.4
T3	4.0
β 1	5.1
Cab52	19.7

Tabla 5.5 Relación de tamaños de grano obtenidos en las cintas T2, T3, β y Cab52 de Cu-Al-Be.

Los tamaños de grano obtenidos en las cintas fabricadas en el laboratorio, son mayores a los obtenidos por DUTKIEWICZ et al [123] los cuales oscilan entre 2 y 5 micras. Se piensa que esto se debe a que en su estudio DUTKIEWICZ agregó un refinador grano al material. Se considera así debido a que las velocidades periféricas empleadas en ambos estudios (el presente y el de DUTKIEWICZ) son del mismo orden de magnitud. Y aún cuando se alcancen temperaturas mayores en el metal líquido, la rapidez de enfriamiento no variará significativamente. Lo anterior se puede apreciar mejor observando la siguiente ecuación la cual relaciona la rapidez de solidificación con la temperatura:

$$R_f = R_{f_0} e^{\frac{-Q_f}{RT}}$$

donde:

R_f es la rapidez de solidificación

R_{f_0} , R son constantes

Q_f es la energía de activación

T es la temperatura

Como se puede apreciar, se trata de una ley tipo Arrhenius, en la cual claramente se ve que para temperaturas altas, la rapidez de solidificación tiende a un valor constante.

En la literatura [79] se reporta que para lograr tamaños de grano muy pequeños, o bien estructuras amorfas, se recomienda emplear un arreglo de discos sucesivos por donde pase la cinta antes de ser arrojada. Esto se debe a que el flujo de calor por conducción es considerablemente mayor, y por tanto la rapidez de enfriamiento, que por convección.

Cabe mencionar que al intentar producir cintas con velocidades del disco cercanas 4500 r.p.m. (empleando el disco de cobre) en lugar obtener la cinta continua, se observó una tendencia a la formación de polvos e hilos. En realidad no pudo determinarse si el efecto anterior se debió a la velocidad del disco o a la variación de algún otro parámetro del proceso. El parámetro que podría haber causado el mismo efecto es una separación considerable entre el disco y el crisol sin embargo no se tuvo la evidencia de que fueran este el caso.

En una micrografía de la cinta T2 se puede observar el tamaño de grano generado por el uso de "Melt Spinning" enfriado por bloque.

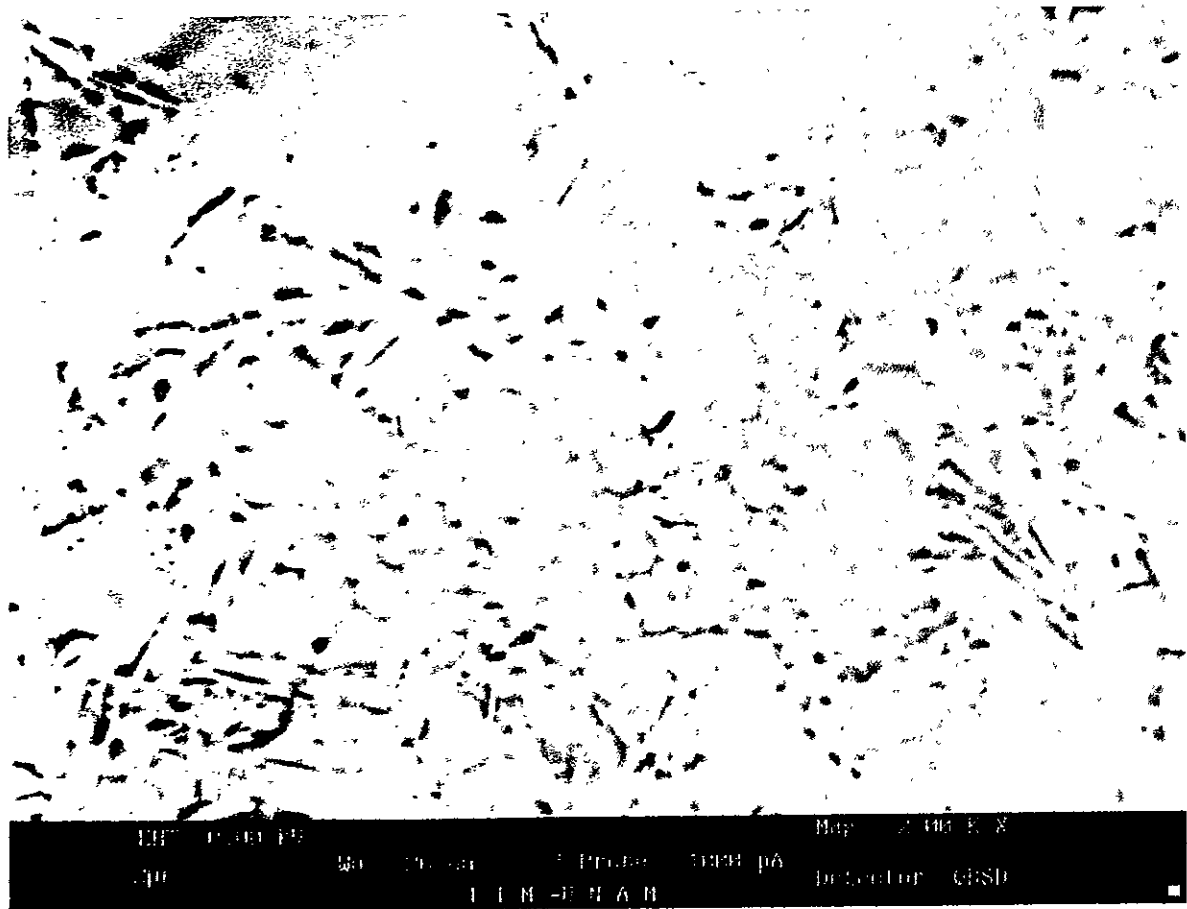


Figura 5.9. Micrografía tomada a la cinta T2.

Por otro lado, se puede apreciar en las micrografías correspondientes a las muestras Cab52 y T3 (Figuras 5.10 y 5.11) la presencia de fase martensítica en algunos granos. Es importante resaltar que la fase martensítica que se apreció en esta muestra (sobre todo en la muestra T3) presenta solo algunas variantes de martensita, en contraposición con las múltiples variantes que aparecen en policristales producido por colada (ver Figura 5.1). Un resultado similar, pero no idéntico, fue encontrado por DUTKIEWICZ et al [123] en cintas de Cu-Al-Mn quién reporta la presencia de sólo unas cuantas variantes de martensita en cada grano, e incluso presenta granos en los cuales se aprecia una sola variante. Esto al parecer se debe a que durante la formación de la cinta se introducen esfuerzos internos que favorecen la formación de variantes preferenciales.

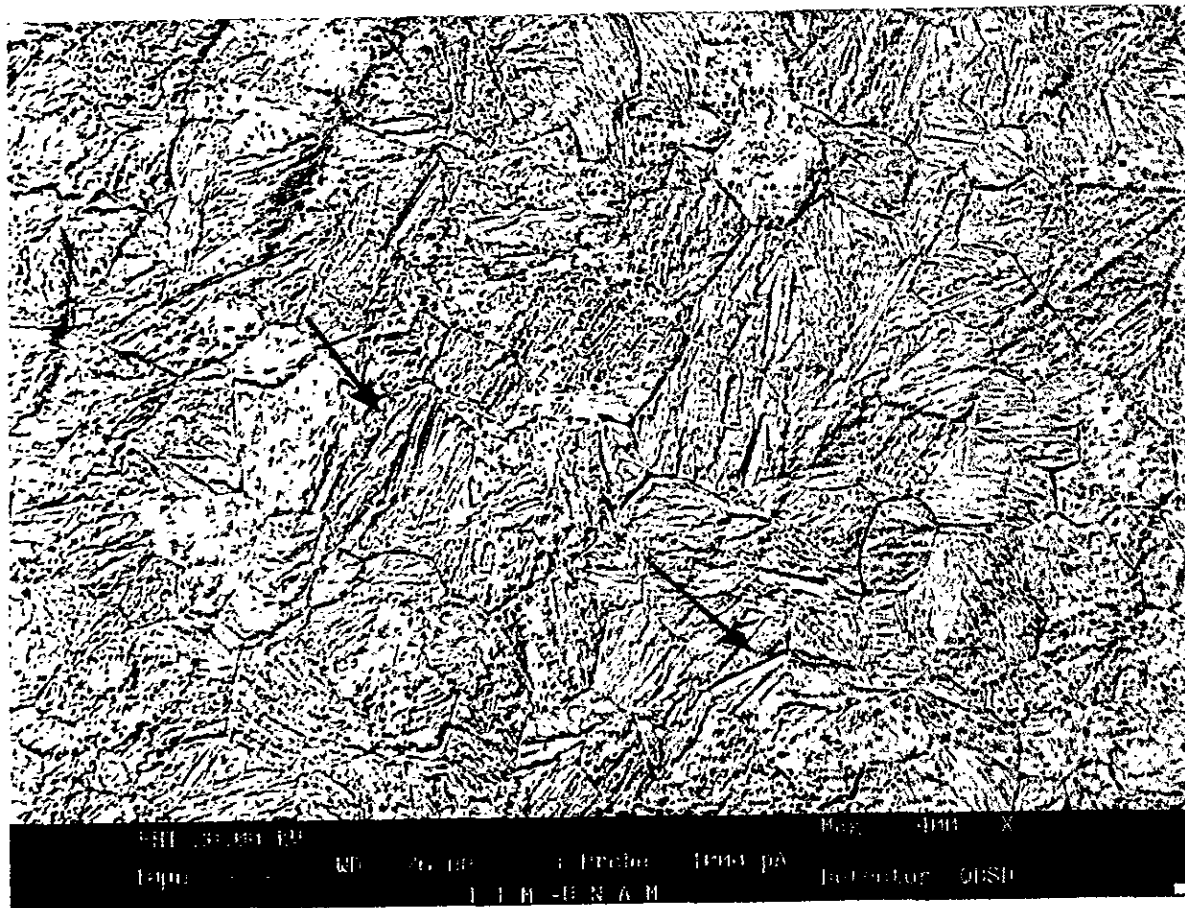


Figura 5.10 Micrografía tomada a la muestra Cab52 de Cu-Al-Be donde se señala la presencia de fase martensítica en algunos granos.

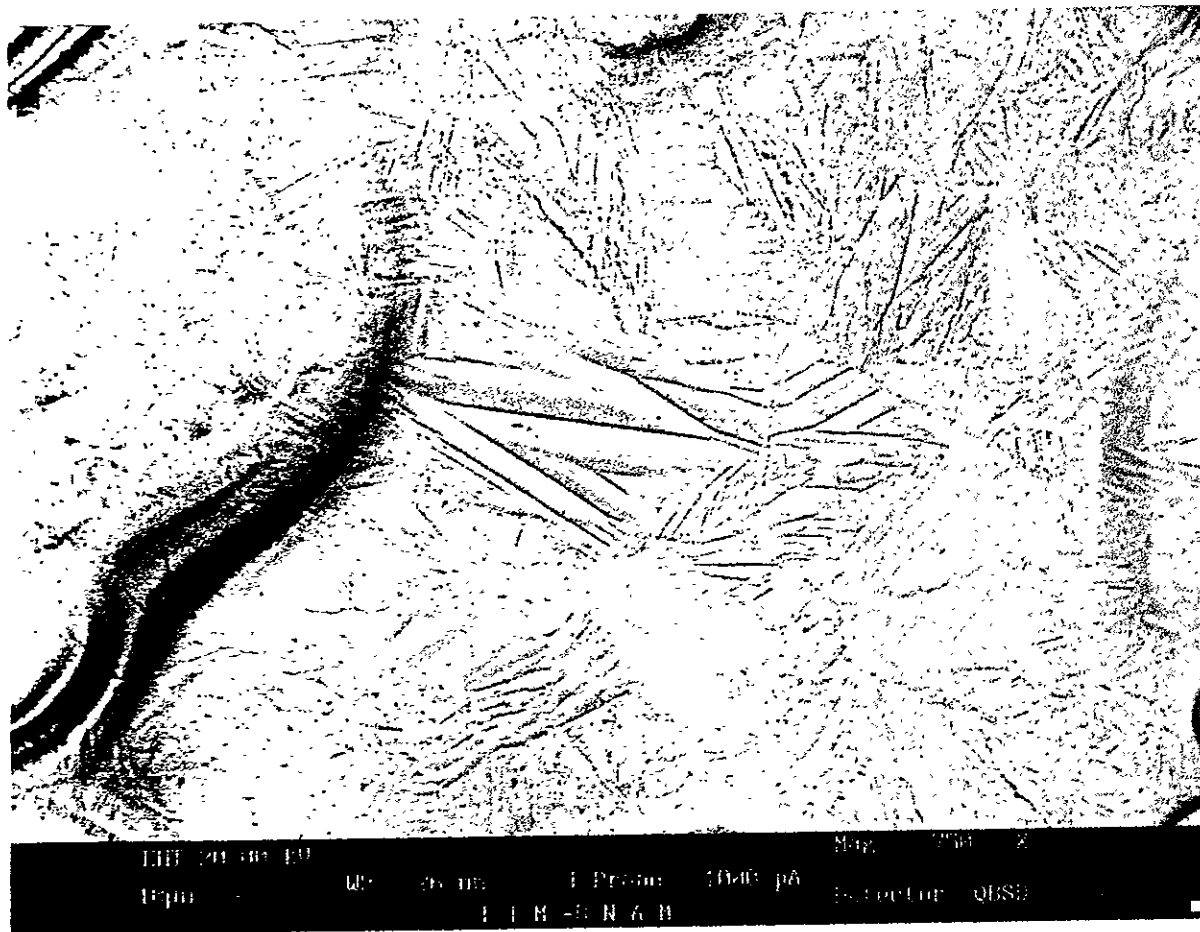


Figura 5.11. Micrografía tomada a la cinta T3 donde se aprecia la formación de unas cuantas variante de martensita en algunos granos.

5.3.3 VARIACIÓN EN LAS TEMPERATURAS CRÍTICAS.

Uno de los comportamientos de gran importancia que se pueden analizar en cintas metálicas, es la influencia del proceso de solidificación rápida sobre las temperaturas críticas y la variación de dichas temperaturas con el tamaño de grano. En el presente estudio se intentó realizar pruebas que permitieran obtener información al respecto, sin embargo, debido a algunas fallas en los equipos solo fue posible realizar unas cuantas observaciones.

En particular, se encontró en la muestra T4, que la temperatura de transformación martensítica (M_s) de la cinta fue de alrededor de -50°C mientras que la de la muestra original (laminada en caliente) era de -20°C . Desafortunadamente, no fue posible terminar la prueba debido a una falla en la captura de los valores y por ello no se pudieron comparar todas las temperaturas críticas. No obstante, este dato nos sugiere que las temperaturas críticas disminuyen al producir la cinta lo cual, según se ha reporta, sucede también con las muestras de Cu-Al-Mn [123]. Lo anterior se atribuye al tamaño de grano (del orden de micras) y a la baja densidad de defectos que presenta el material después de ser sometido a un proceso de solidificación rápida, como lo es la producción de cintas.

El resultado anterior se contrapone un tanto con lo esperado ya que existen razones para pensar que durante el proceso se presentaron pérdidas por oxidación de alguno de los componentes (muy probablemente de aluminio) así como la presencia de esfuerzos internos en la cinta. Según se reporta en la literatura [125], tanto las pérdidas de aluminio como los esfuerzos internos tienen el efecto de elevar las temperaturas críticas lo cual es contrario a lo observado. De ser ciertas las suposiciones hechas, el resultado obtenido indica que existen otros factores además de los previstos que tiene efectos contrarios a los esperados y de alguna manera al parecer se presenta una combinación de todos ellos. Para poder determinar con mayor precisión la influencia de los factores que se consideraron originalmente, es necesario realizar pruebas en las cuales se controlen el mayor número de parámetros posible o bien que se realicen estudios especiales que permitan cuantificarlos.

Por otro lado se encontró que al someter a distintas muestras, tomadas de la cinta F17, a un tratamiento térmico de crecimiento de grano aparentemente las temperaturas de transformación subieron drásticamente. Se piensa que así ocurrió debido a que las muestras originales presentaron el efecto memoria de forma simple sólo al ser introducida en nitrógeno líquido, mientras que después del tratamiento térmico dicho efecto fue experimentado por las muestras a temperaturas mayores que el ambiente. Según se ha reportado en la literatura, en estudios practicados a muestras de Cu-Al-Mn y Cu-Al-Ni [123], las temperaturas de transformación decrecen al disminuir el tamaño de grano. Debido a lo anterior es razonable suponer que se presente en el material el efecto contrario; es decir que al crecer el tamaño de grano aumenten las temperaturas críticas como al parecer ocurrió en las muestras correspondientes a esta parte del estudio.

Desafortunadamente, debido a la restricción en el rango de temperaturas de operación del equipo (Calorímetro Diferencial de Barrido), no fue posible medir las temperaturas críticas de las muestras tratadas. Lo anterior coincide con las observaciones reportadas, mencionadas en el párrafo anterior, que sugieren que existe una relación proporcional entre el tamaño de grano y las temperaturas críticas.

En realidad, las observaciones anteriores solo indican una cierta tendencia que al parecer presenta el material bajo estudio sin embargo deben ser estudiadas con mayor detalle dada su importancia. Por tal motivo esta parte del análisis se deja para un estudio posterior.

CAPITULO VI

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

Después de realizados los experimentos correspondientes y habiendo analizado los resultados obtenidos podemos decir lo siguiente.

En lo referente a la producción de la aleación, el método que llamamos de "crisol cerrado" resulta ser conveniente para producir las aleaciones de Cu-Al-Be en las composiciones cercanas a la eutectoide manejadas en el presente trabajo.

El proceso de la producción de la aleación con el cual es posible obtener el material moderadamente homogéneo requiere de los siguientes pasos:

- Realización de un número de purgas al sistema suficientes para disminuir en lo posible la cantidad de aire dentro del crisol.
- Suministro de atmósfera inerte al sistema durante la fundición.
- La aplicación de un recubrimiento a los crisoles capaz de inhibir las reacciones oxidantes entre el material y el crisol.
- La realización de refundiciones al material para inducir la homogeneización de la mezcla y colar el material en la última refundida.

Para poder controlar las temperaturas de transformación se recomienda manejar excesos de en la composición de Be (con respecto al 0.5% en peso) y mantener la composición eutectoide del Cu-Al.

Los excesos de Be recomendados para obtener temperaturas de transformación por debajo del ambiente son de entre un 0.05 y 0.1% en peso. Es decir, contenidos de Be de entre 0.55 y 0.6% en peso.

Por otra parte en lo referente a la producción de las cintas metálicas, los experimentos realizados permiten afirmar los siguientes puntos:

El sistema de "Metl Spinning" del tipo "Chill Block" que existente en el IIM puede ser empleado para la producción de cintas metálicas de las aleaciones de Cu-Al-Be en las composiciones manejadas en el presente estudio. No obstante dicho equipo requiere del mejoramiento de algunos de sus sistemas entre ellos; el sistema de vacío de la cámara, el sistema de medición de la temperatura y el sistema de medición de la velocidad del disco.

Con la técnica empleada en el presente trabajo es posible obtener cintas con espesores de alrededor de las 100 micras y tamaños de grano del orden de la 10 micras en promedio.

Para disminuir el tamaño de grano se recomienda modificar el arreglo del equipo (colocando discos sucesivos) o bien agregar algún refinador de grano ya que al parecer no es posible lograrlo aumentando la velocidad del disco.

Para obtener cintas con características más reproducibles, se recomienda el empleo de discos de cobre. Así mismo se recomienda pulir la superficie del disco cada vez que se vaya a producir una muestra con el fin de obtener cintas metálicas con buen acabado superficial.

Se recomienda manejar velocidades angulares, del disco, no mayores a 4500rpm para obtener cintas metálicas continuas.

Para obtener cintas metálicas con bordes continuos y un mayor control sobre las dimensiones de la cinta se recomienda elevar la temperatura del material por encima del punto de fusión lo suficiente para que la fluidez del material permita que éste salga del crisol sin requerir de una gran presión así como el suministro de atmósfera inerte a la cámara.

Controlando la atmósfera de la cámara, durante la producción de la cinta, es posible disminuir posibles pérdidas por oxidación. El control en las pérdidas por oxidación es muy importante para poder determinar la influencia de proceso en las temperaturas críticas.

PERSPECTIVAS

Debido a lo extenso del tema, una parte de los resultados obtenidos fue insuficiente para poder derivar conclusiones sólidas. No obstante, las observaciones realizadas en el presente estudio, dan pauta a la realización de una serie de estudios detalladas sobre varios aspectos de importancia para el conocimiento del material que se estudió.

Algunos de los estudios que se sugieren son los siguientes:

- Un estudio detallados sobre la variación de las temperaturas de transformación debida al proceso de solidificación rápida, ya que los resultados obtenidos no son suficientes para poder concluir algo al respecto.
- Un estudio sobre la variación de las temperaturas de transformación en función del tamaño de grano.
- Un estudio sobre la presencia de esfuerzos internos en las cintas y de su influencia sobre las propiedades del material.
- Un estudio sobre la determinación y el control de los parámetros que determinan las características microscópicas de las cintas.

APPENDICES

CALORIMETRO

En el equipo llamado Calorimetro Diferencial de Barrido es posible la determinación del cambio de fase debido a que en los materiales con memoria de forma sufren una transformación de primer orden que conlleva una pérdida y absorción de calor durante la transformación de fase la cual puede ser censada con este equipo.

Este equipo esta constituido de un sensor de temperatura (termopar) y un dispositivo comparador de energía, que censa el calor absorbido y/o cedido por la muestra. A continuación se muestra un diagrama del equipo en la figura siguiente.

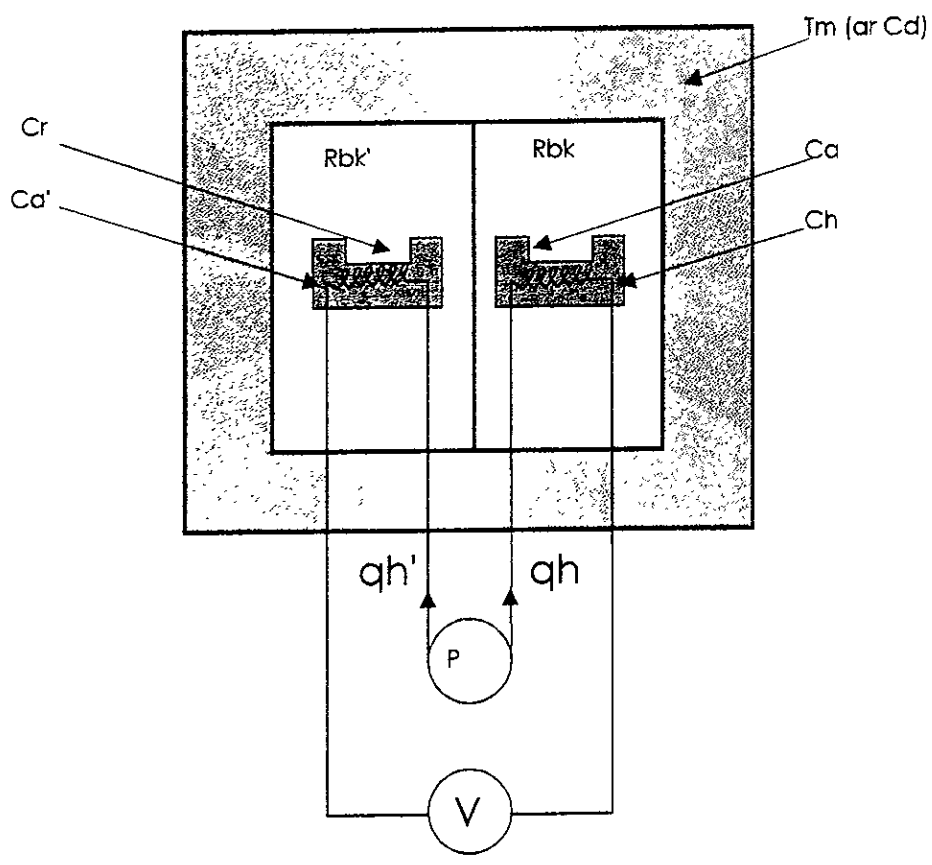


Diagrama diferencial Barrido.

Los dispositivos censan la señal eléctrica y se encargan de enviarla a un traductor manda la señal a un convertidor, el cual como su nombre lo dice convierte los datos en puntos que son gratificados en un plano Voltaje-Temperatura [129].

DIFRACTOMETRIA

Se puede utilizar la interacción de la radiación X y los planos de átomos en un cristal para determinar el parámetro de red en un material. La difracción de los rayos X puede utilizarse también para identificar materiales desconocidos o para determinar la orientación en un cristal.

La técnica de difracción de rayos X de Debye-Scherrer sirve para determinar las distancias interplanares. Los rayos X con una longitud de onda conocida coinciden sobre una muestra en forma de polvo. El haz de rayos X se difracta en un ángulo específico en relación con el haz incidente, de acuerdo a la ley de Bragg,

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

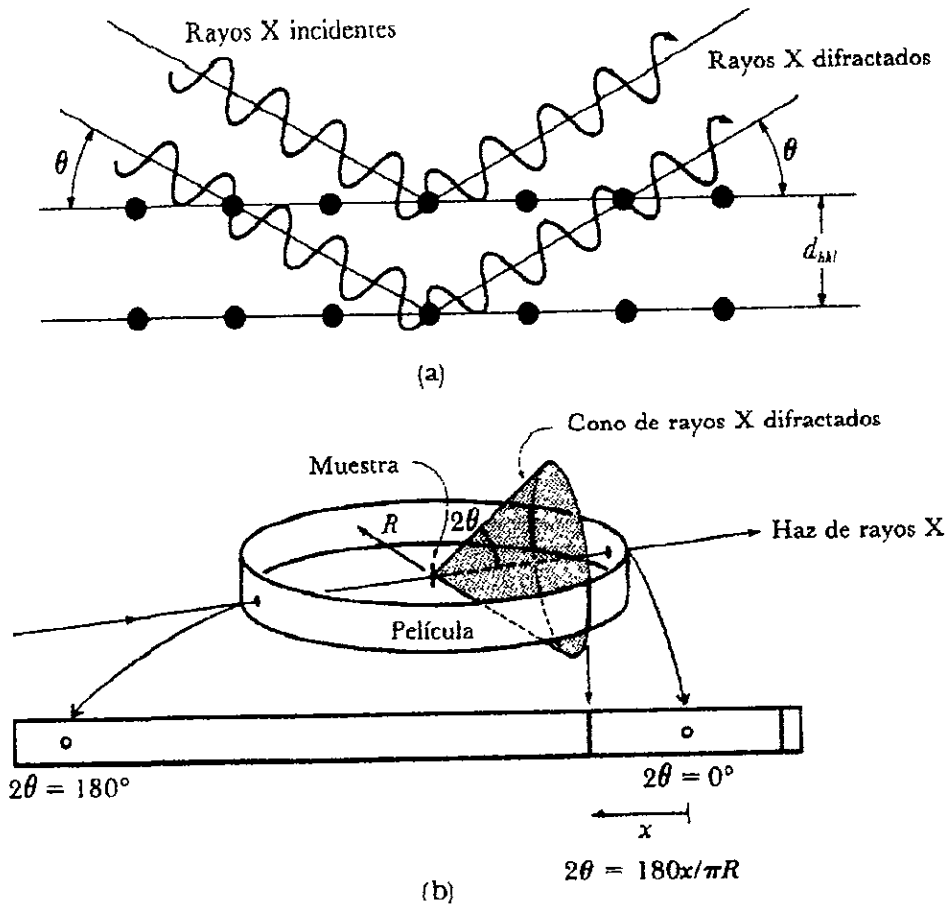
donde λ es la longitud de onda conocida, θ es el ángulo de difracción, y d_{hkl} es la distancia interplanar.

La distancia interplanar es la distancia entre dos planos de átomos paralelos adyacentes con los mismos índices de Miller se denomina distancia interplanar d_{hkl} . Tal distancia en los materiales cúbicos está dada por la ecuación general

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

donde a_0 es el parámetro de red y h, k, l , son los índices de Miller en los planos adyacentes considerados. Las distancias interplanares son importantes en la difracción de rayos X.

Si se fija la longitud de onda, los átomos en un plano en particular ocasionan que los rayos X se diferencien en un ángulo en especial. El haz difractado de rayos X intercepta e impresiona una película fotografía que rodea la muestra (ver figura).



(a) Cuando se difracción los rayos X en los planos cristalográficos en el ángulo de Bragg, producen a la salida un haz de radiación reforzado. (b) La técnica de difracción de rayos X de Debye-Scherrer utiliza una película colocada en forma de cilindro alrededor de la muestra pliverizada que intercepta un cono de rayos X difractados por la muestra.

Sólo los conos de radiación que provienen de los planos cuyas distancias interplanares satisfacen la ley de Bragg interceptan la película. Analizando la película y calculando el ángulo 2θ se puede determinar la distancia interplanar [5].

GENERADOR DE RADIOFRECUENCIA.

(Inducción electromagnética)

Este es uno de los métodos usados para la generación de calor dentro de los equipos usados para temple de aceros o moldes hechos de acero. No cualquier conductor eléctrico tiene la capacidad de ser calentado por inducción electromagnética.

El tipo de corriente que se utiliza es alterna, esta cambia la dirección del flujo de corriente rápidamente que se encuentran a altas frecuencias, se forma un campo magnético que se establece dentro del serpentín.

La fuerza de este campo depende primordialmente de la magnitud de la corriente que fluye en el serpentín. El campo magnético es establecido induciendo un potencial eléctrico en la parte que es calentada, debido a que en la parte calentada sierra el circuito. La inducción de voltaje causa el flujo de corriente en el material. La resistencia en el material es por donde fluye la corriente inducida causando el calentamiento.

La velocidad de calentamiento dada por la inducción en un serpentín depende de la resistencia magnética del material y el campo magnético al los cuales esta expuesto el material. En la pieza de trabajo esto empieza a hacer efecto cuando la corriente es inducida y la resistencia fluye sobre ella.

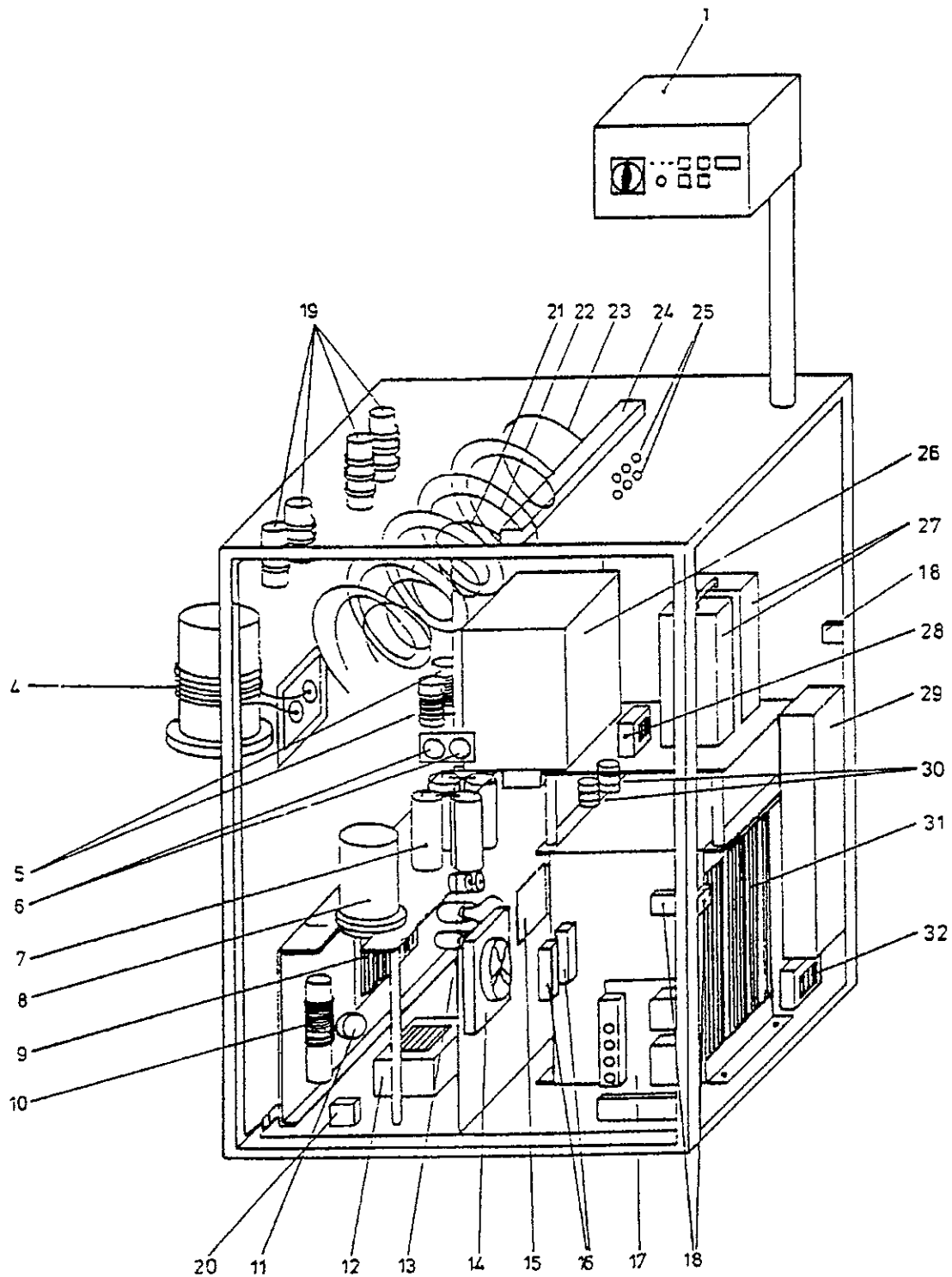
La intensidad de penetración de la corriente depende de la absorción de esta en la pieza y los cambios de frecuencia. Considerando que de la penetración y corriente son comparativamente pequeños, en comparación sólo depende la temperatura es la frecuencia.

La de la profundidad a la que entre la corriente, la frecuencia decrece. Las corrientes de alta frecuencia son generalmente usadas cuando el área de calentamiento es poco profunda (casos delgados), intermedia y baja frecuencia se usan en aplicaciones donde se requiere calentar superficies de mayor grosor.

La aplicada de inducción para calentar superficies implica una alta capacidad de calentamiento y cortos ciclos de corriente, en comparación con la poco poder requerido con el fin de calentar áreas planas. Un esquema del generador usado se muestra en la figura siguiente [130].

Partes de un generador de radiofrecuencia:

1 Panel de operación	19 Estrangulador del agua
4 Espira de trabajo	20 Tabla de corriente
5 Anodo estrangulador	21 Alimentador de la espira
6 Anodo del coplee capacitor	22 Tanque del circuito
7 Tanque del circuito capacitor	23 Espira de transformación
8 Tubo oscilador	24 Abrazaderas
9 Malla de resistencia	25 Alimentador de agua
10 Malla de estrangulación	26 Controlador de 3 fases
11 Malla del capacitor	27 Filtro capacitor
12 Disipador de calor	28 Filtro estrangulador
13 Alimentador del capacitor	29 Filtro principal
14 Enfriador con ventilación	30 Rectificador
15 Tablero de distribución	31 Transformador de alta frecuencia
16 Contador de flujo	32 Control del transformador
17 Tabla reelevadora	
18 Interruptores de puerta	

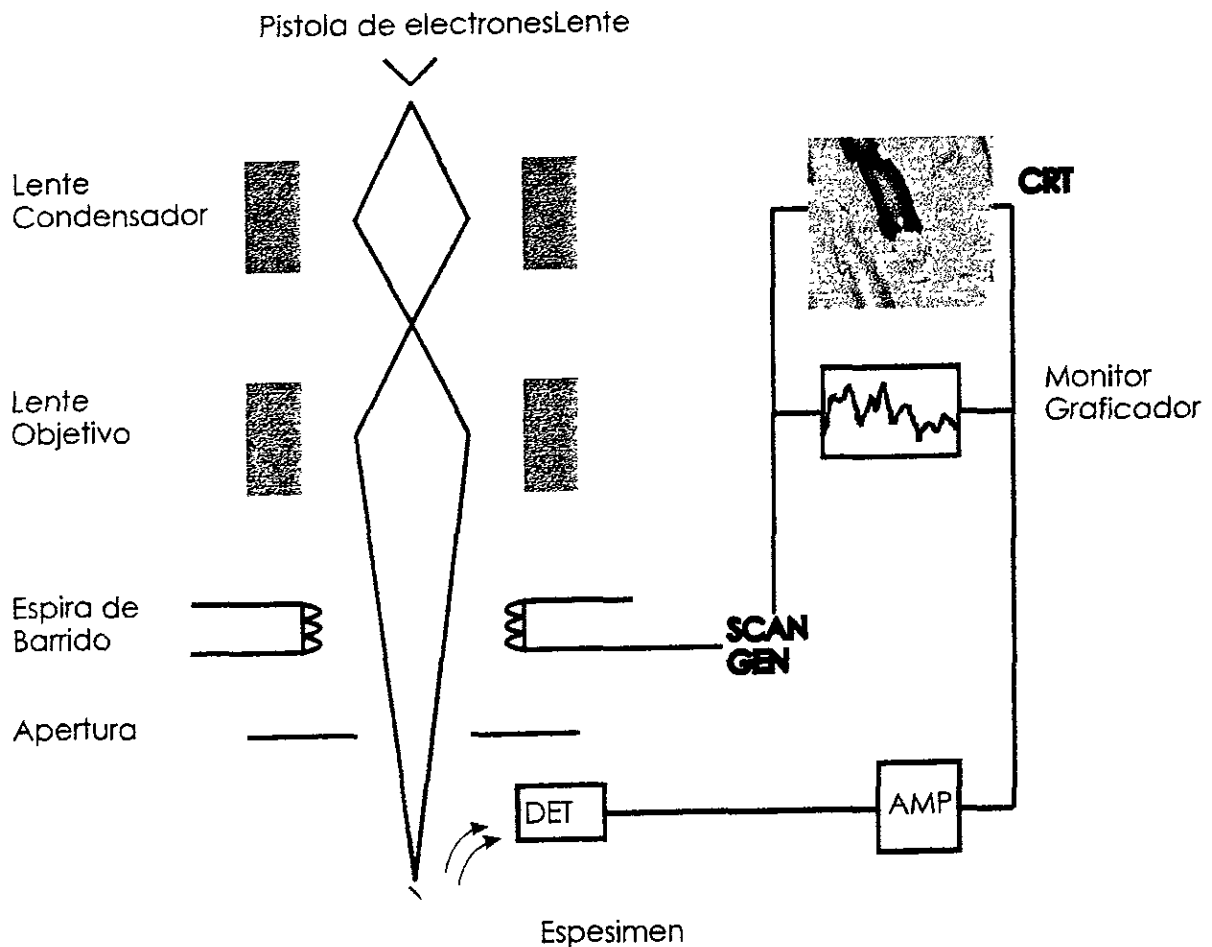


Esquema del generador de radiofrecuencia [130].

MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO (SEM)

INSTRUMENTACIÓN Y PARÁMETROS DE OPERACIÓN.

El SEM es un equipo que permite estudiar de manera amplificadas las zonas superficiales o muy cercanas a la superficie y produce una imagen fácil de interpretar.

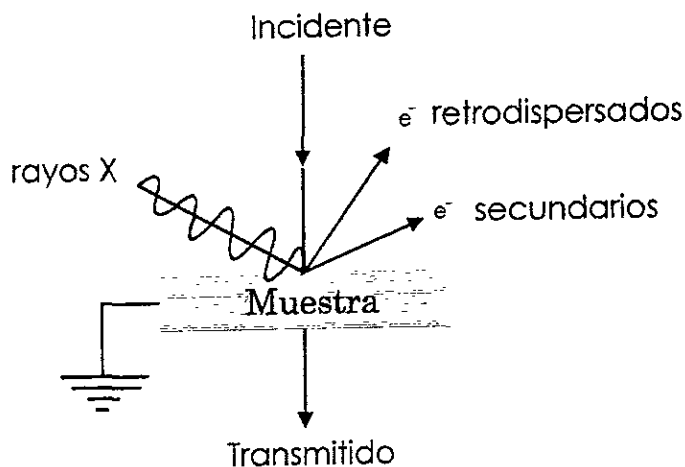


Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido.

El voltaje de operación está entre 2KeV y 40 KeV y el diámetro del haz utilizado entre 2 a 10 nm. El haz es barrido a través de la muestra por medio de unas bobinas deflectoras, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios, u otra radiación, emitida por cada punto de las superficies. Al mismo tiempo el "punto" de un haz de rayos catódicos (CRT) es barrido a lo largo de una pantalla y la brillantez del punto es modulada, amplificando la corriente que sale del detector.

El barrido se hace por un conjunto de rectángulos conocidos como el "raster" y la amplificación lineal del aparato se define como la razón entre la longitud lateral del CRT y la longitud lateral del raster que actúa sobre la muestra en estudio. Por ejemplo si el haz de electrones barre un raster de 10*10 micras y el tamaño del CRT es de 100*100 mm, la amplificación es de $100\text{mm}/0.001 = 100000x$.

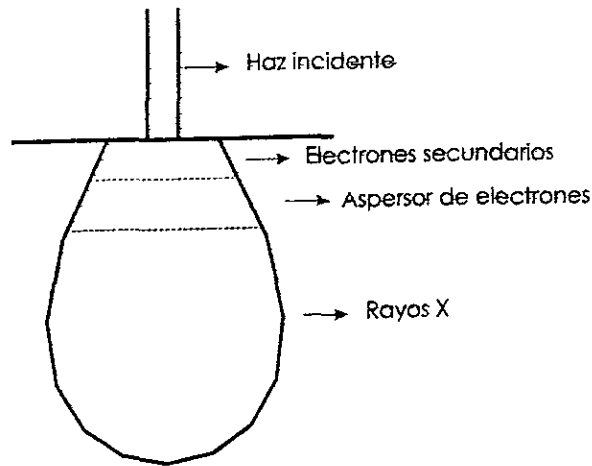
La interacción entre los electrones y las muestras se utilizan muestras relativamente gruesas y electrones de menor energía cinética. La energía de estos es disipada dentro de la muestra dando como resultado la producción de electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X, y otro tipo de radiaciones.



Esquema de la relación entre los electrones y la muestra.

Los microscopios de barrido generalmente utilizan deflectores (fotomultiplicadores o detectores de estado sólido) para electrones secundarios y retrodispersados (y detectores de rayos X para análisis químico).

Cualquiera de estas interacciones puede utilizarse para formar la imagen de contraste en el CRT, tomando en cuenta que cada una penetra a diferentes profundidades en la muestra.



Regiones de penetración de los rayos X en la muestra

La región que penetra se conoce como volumen de interacción y la región específica que le corresponde a cada mecanismo se le llama volumen de la muestra, porque es el que en realidad se detecta. El diámetro de este volumen es trascendente en el cálculo de la resolución del microscopio. Esto se debe a que la imagen es construida en el CRT al mismo tiempo que el haz de electrones barre la muestra. Si llamamos Pixel al elemento mínimo de la imagen (sin estructura interna y de intensidad homogénea) para cada pixel del CRT hay un pixel de la muestra, que se relaciona a través, de la amplificación por la ecuación

$$p = \frac{100 \mu m}{M}$$

donde M es la amplificación y las cien micras corresponde al tamaño mínimo de punto que puede obtenerse en un CRT típico (100*100mm).

La relación definida como la mínima separación distinguible entre dos puntos implica que los dos puntos deben encontrarse en pixeles separados, entonces la resolución no puede ser mayor que el tamaño de pixel de la muestra, el cual depende del área de muestra analizada con el haz de electrones, esto es el diámetro del volumen de la muestra. Mientras menor sea, mayor será la resolución.

Utilizando la señal de electrones secundarios, que tienen volumen de muestra menor se pueden lograr resoluciones del aparato de 5 a 10 nm. La gran profundidad de campo es otro de los logros del SEM, puede ser de 40 micras [131].

REFERENCIAS

- 1 CALLISTER (W.D.) Materials Science and Engineering, An Introduction. 3rd edition. J. Wiley & Sons. 1994.
- 2 WAYMAN (C.M.). Introduction to the crystallography of martensitic transformations. Mac Millan co. New York (U.S.A.), 1964, pp. 157.
- 3 REED (R.P.), CLARK (A.F.). Materials at low temperatures. Ed. American society of Metals. (U.S.A.). 1983.
- 4 CZICHOS (H.). Adolf Martens and the research of martensita. Proesteedings of the european confereneste on martensitic transformación in scieneste and technology. Bochum (Alemania), 1989. pp. 3-14.
- 5 ASKELAND (D. R.) La ciencia e ingeniería en los materiales University Of Missouri-Roalla U. S. A. 1985
- 6 OLSON (M.), COHEN (G. B.), CLAPP (P. C.). On the classification of displasive fase transformaciones. Proesteedings of the international confereneste on martensitic transformación. Cambridge-Massachussets, (U.S.A.) 1979, pp. 1-11.
- 7 GUENIN (G.). Contribution à l'étude de la nucléation des transformaciones martensíticas thermoélastiques, cas de l'aleación ternaire Cu-Zn-Al. Thèse : Sci: Inst. Nat. Sc. Appl. (Lyon), 1979, pp.155 .
- 8 ANDRADE (M.), CHANDRASEKARAN (M.), DELAHEY (L.). The basal plane stacking faults in 18 R martensita of copper base alloys. Acta Metall. Vol. 32, No. 10, (1984), pp. 1809-1816.
- 9 YANG (J.H.), WAYMAN (C. M.). Self-accommodation and shape memory mechanism of ϵ -martensita. I. Experimental observations. Materials Characterization, Vol. 28, (1992), pp. 23-35.
- 10 YANG (J. H.), WAYMAN (C. M.). Self-accommodation and shape memory mechanism of ϵ -martensita. II. Theoretical considerations. Materials characterisation. Vol. 28, (1992), pp. 37-47.
- 11 DUBOIS (B.). Les aciers à mémoire de forma, espoir ou réalité? Traitements thermiques 1990, N° 234, pp. 27-34.
- 12 Federzoni, Luc. Un acier inox à memoire de Forme, Thèse doctorale. INSA de Lyon, 1993.
- 13 KAJIWARA (S.). Roles of dislocation and grain boundaries in martensitic nucleation. Metall. Trans. A. 1986, Vol. 17A, pp. 1693-1702.
- 14 MAÑOSA (L.), PLANES (A.), ROUBY (D.), FLEISCHMANN (P.), MACQUERON (J.L.), MORIN (M.). On the origin of acoustic emission during thermoelastic martensitic transformaciones. Proesteedings of the european confereneste on martensitic transformación in scieneste and technology . 1989, Bochum, (Alemania). pp. 313-318.
- 15 MINFA (L.), OLSON (G.B.), COHEN (M.). Distributed activation kinetics of heterogeneous martensitic nucleation. Metall. Trans. A. Vol. 23A, 1992.

- 16 SAKAMOTO (H.), OTZUKA (K.), SHIMUZU (K.). Rubber like behaviour in Cu-Al-Ni alloy. Scripta Metall., 1977, Vol. 11, pp. 607-611.
- 17 AHLERS (M.), BARCELO (G.), RAPACIOLI (R.). A model for the rubber like behaviour in Cu-Zn-Al martensitas. Scripta Metall., 1978, Vol. 12, pp. 1075-1078.
- 18 TAS (H.), DELAEY (L.), DERUYTTERE (A.). Stress-induced fase transformación and the mechanical properties of β' - copper-aluminium martensita. I - Crystallographic observations. Z. Metallkunde, Vol. 64, (1973), H. 12, pp.855-861.
- 19 TAS (H.), DELAEY (L.), DERUYTTERE (A.). Stress- induced fase transformación and the mechanical properties of β' - copper-aluminium martensita. II - Transformación and deformation criterion. Z. Metallkunde. Vol. 64 (1973), H. 12, pp. 862-866.
- 20 OTSUKA (K.), WAYMAN (C.M.), NAKAI (R.), SAKAMOTO (H.), SHIMUZU (K.). Superelasticity effects and stress induced martensitic transformación in Cu-Zn-Al alloys. Acta Metall., 1976, vol. 24, pp. 207-226.
- 21 OTSUKA (K.), SHIMIZU (K.). Stress and strain induced martensitic transformación. Proesteedings of the international confereneste on martensitic transformaciones, ICOMAT 1979. Cambridge Massachusetts (Ed.), (U.S.A.). pp. 607-618.
- 22 OTSUKA (K.), SHIMIZU (K.). Pseudoelasticity and shape memory effects in alloys. International Metals Reviews (1986), Vol. 31, N° 3. pp. 93-114.
- 23 SAKAMOTO (H.), SHIMIZU (K.). A new martensita fase, 18 tipo β'' , and pseudoelasticity caused by $\gamma' \leftrightarrow \beta''$ transformaciones in Au-47.5 at% Cd alloy single crystals. Scripta Metall., Vol. 20, 1986, pp. 1349-1354.
- 24 SCHRODER (T. A.), WAYMAN (C. M.). Pseudo elastic effects in Cu-Zn single crystals. Acta Metall., 1979, vol. 27, pp. 405-417.
- 25 VACHER (P.), LEXCELENT (C.). Comportement pseudoélastique de un aleación polycristallin Cu Zn Al, à mémoire de forme. Revue de phys. Appl., 1990, Vol. 25, pp. 783-797.
- 26 WU (M. H.) Cu based shape memory alloys. Enginerring Aspect of Aspect of Shape Memory Alloys. London Butterworth-Heinemann, 1990.
- 27 MURRAY (J. L.) "Binary alloy diagrams". Taddues B. Massalki (de.) metals park, Ohio, U.S.A. American Society of metals, 1986, Tome 1, pp.103-108.
- 28 JEWELLET (R .P), MACK (D. J.) Further investigation of copper alluminium alloys in the temperature range below the $\beta \leftrightarrow \alpha + \gamma'$ eutectoid. Journal of the Institute Of Metals, 1963-64, Vol. 92, pp .59-61
- 29 KUWANO (P.),DOI (T.). Period of anthiphase and tetragonality in the α_2 phase of Cu-Al alloys. Trans. Jap. Inst. Met., 1977. Vol. 18, pp. 807-815.
- 30 KUWANO (P.), DOI (T.), EGUHI (T.). Stacking distored and annealing behavior in heavily deformed α_2 phase Cu-Al alloys Trans. Jap. Inst. Met. 1980, Vol. 21, pp. 359-365.
- 31 MALETRAS (P.), Duval (P.) "Etat de transition" dans l'alliage cuiever aluminium. J. Microsc. Spectrosc. Electron., 1979, Vol. 4, pp. 623-632.

- 32 GAUDIG (W.), WARLIMONT (H.) Direkte Beobachtungen des Nahordnungszustands und einer stabilen Überstrukturphase in α -Kupfer-Aluminium-Legierungen. Z. Metallkde., 1969, Vol. 60, pp. 448-498.
- 33 GAUDIG (W.), WARLIMONT (H.) The structure of short range ordered α -Cu-Al alloys and a new superlattice phase. Acta Metall., 1987, Vol. 26, pp. 709-724.
- 34 BERNARD (E.) DUVAL (P.) On the period of antiphase domain structure in X- and α_2 phase of copper-aluminium alloys. Phys. Stat. Sol. (a), 1976, Vol. 34, pp. 135-144.
- 35 WARLIMONT (H.) DEALEY (L.) Martensitic transformations in copper-silver and gold-based alloys. Progress in Materials Science. Vol. 18, Edited by Chalmers B., Christian J.W., Massalski T.B., 1974, pp. 157.
- 36 KAJIWARA (S.) Theoretical analysis of the crystallography of the martensitic transformation of b.c.c. -R structures. Trans. Jap. Inst. Met., 1976, Vol. 17, pp. 435-456.
- 37 SCARABELLO (J. M.) Etude des transformations et des propriétés des alliages cuivre-aluminium-manganèse riches en cuivre. Thèse de doctorat Université Claude Bernard, Lyon 1, 1984, pp. 91.
- 38 NAKANISHI (N.) The crystal structure of β' martensite in Cu-Al binary alloys. Trans. Jap. Inst. Met. 1961, Vol. 2 N°2, pp. 79-86.
- 39 OTSUKA (K.) SHIMIZU (K.) Morphology and crystallography of THERMOELASTIC Cu-Al-Ni martensite analyzed by phenomenological theory. Trans. of Jap. Inst. Met., 1974, Vol. 15pp. 103-108.
- 40 OTSUKA (K.) SACAMOTO (H.) SHIMIZU (K.) Two stage superelasticity associated with successive martensite-to-martensite transformation. Scripta Met., 1976, Vol. 10, pp. 983-988.
- 41 RODRIGUEZ (P.) Etude de la fatigue thermique et thermomécanique d'un alliage à mémoire de forme haute température type Cu-Al-Ni. Thèse de doctorat: Inst. Nat. Sc. Appl. Lyon, 1989, pp. 197.
- 42 TOKONAMI (M.) OTSUKA (K.) OTSUKA (K.) IWATA (Y.) SHIBUYA (I.) Neutron diffraction studies of crystal structures of stress-induced martensite in a Cu-Al-Ni alloy. Proceedings of the International Conference of Martensitic Transformation ICOMAT 1979, Cambridge Massachusetts (De.), 1979, pp. 693-644.
- 43 BELKAHLA (S.) Elaboration et caractérisation de nouveaux alliages à mémoire de forme basse température type Cu-Al-Be. Thèse de doctorat Inst. Nat. Sc. Appl., Lyon FRA. 1990 pp. 132.
- 44 BELKAHLA (S.), GENIN (G.) Martensitic transformation and metallurgical study of low temperature Cu-Al-Be ternary alloy. European symposium on martensitic transformation and shape memory properties. Aussois, FRA. Edited by G. Guénin, J. de Phys. IV. Colloque C-4, 1991, pp. 145-150.
- 45 PRAWDZIC (T.J.), ZUREY (F.T.) MACK (D.J.) An investigation of the mechanical properties and microstructures of heat treated aluminium. U.S.A. Int. Copper Research Association, University of Wisconsin, 1966, pp. 96.
- 46 HIGUCHI (A.), SUZUKI (K.), NAKAMURA (N.) Thermal stability of Co-Al-Be shape memory alloy. In Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformation, ICOMAT 1986, Trans. of Jap. Inst. Met., Nara, Japan 1986, pp. 886-890.

- 47 ANDERSON, (I.) (E.) and (B.) (B.) RATH. 1985. "Rapidly Solidified Crystalline Alloys," Morristown, NJ, May 1-3, 1985, Warrendale, PA: The Metallurgical Society/AIME, pp. 219-244.
- 48 GLEIXNER (R. A.) 1; CARONAR (R. S.) 2, CONTI (S.) 3, Rapid Solidification of Copper-Based Alloys; 1 Babcock and Wilcox, Alliance OH, U.S.A., 2 SEA, Inc., Columbus OH, U.S.A. Europa Metalli-LMI Research Center, Lucca, Italy.
- 49 JEFIMOV, (J.) (V.), (E.) (M.) SAVITSKY, (G.) (G.) MUCHIN and (T.) (M.) FROLOVA. 1982. "Structure and Properties of Rapidly Quenched Binary Alloys of Copper Containing Aluminium, Gallium, Silicon and Tin" Practical Metallography, 19: pp. 444-464.
- 50 YEFIMOV, (Y. V.), SAVITSKY (E. M.) and FROLOVA (T. M.). 1984. "Metastable States of Binary Copper Alloys Produced by Super-Rapid Quenching of the Melt," Journal of the Less Common Metals, 97: pp. 271-275.
- 51 BOSE, (S. K.) and KUMER (R.). 1970. "Recrystallization of Rapidly Solidified Aluminium-Copper Alloys-A Metallographic Study," Transactions of the Indian Institute of Metals, Technical Paper 584, pp. 53-58.
- 52 BEGHI, (G.), MATERA (R.) and PIATTI. (G.) 1970. "Superplastic Behavior of a Splat-Cooled Al-17 wt% Cu Alloy," Journal of Materials Science, 5: pp. 820-822.
- 53 OWENS, (W S) 1975. "Shape Memory Effects and Applications: An Overview," Shape Memory Effects in Alloys, J. Perkins, de New York, NY: Plenum Press, pp. 305-323.
- 54 WOOD, (J. V.) 1982 "Rapid Solidification of Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys," Scripta Metallurgica, 16(3): pp. 271-274.
- 55 WOOD, (J. V.) and (W. M.) STOBBS. 1979. "Memory Alloy Wires and Ribbon Produced by Rapid Solidification," Phase Transformations, England: University of York, Series 3, 2-(11)4-7.
- 56 EUCKEN, (S.) and (E.) HORNBOGEN. 1985. "Microstructural and Mechanical Properties of Rapidly Quenched Shape Memory Alloys," in Strength of Metals and Alloys (ICSMAT7), Montreal: Pergamon Press Ltd., 2: pp. 1615-1620.
- 57 OSHIMA, (R.), TANIMOTO (M.), OKA (T.), FUJITA (F. E.), HAMADA (T.) and (M.) MIYAGI. 1982 "Martensite Transformation and Related Properties of Manganese Alloy Ribbons Prepared by Spinning Roll Method," Journal de Physique, Colloque C4, Supplement 12, 43: pp. 749-754.
- 58 EUCKEN, (S.) and (E.) HORNBOGEN. 1987. "Martensite Temperatures of Rapidly Quenched Shape Memory Alloys," Proc. of Int. Conf. on -Martensitic Transformation, ICOMAT - 86Nara, Japan, Aug. 26-30, 1986, Sendai, Japan: The -Japan Institute of Metals, pp. 780-785.
- 59 WOOD, (J. V.) and (P. H.) SHIGU. 1984. "The Effect of Processing Conditions and Subsequent Heat Treatment on the Transformation Behavior of Some Rapidly Solidified Copper-Base Shape Memory Alloys," Metallurgical Transactions A, 15A(3): pp.471-480.
- 60 WU, (M. H.) 1990. "Overview Cu-Base Shape Memory Alloys," in Engineering Aspect of Shape Memory Alloys, T. Duering, de Boston. Butterworth.
- 61 HUBERT, (J. C.), MOLLARD (F), and LUX, (Z.) Metallkde., 1973 pp. 835.
- 62 POND, (R.) (B.), U.S. Patent No. 2,879,566 (March 31, 1959).

- 63 POND, (R. B.), U.S. Patent No. 2,976,590 (March 28, 1961).
- 64 KAVESH, (S.), U.S. Patent No. 3, pp. 845,805.
- 65 SHEPELSKII (N. V.) and ZHILKIN (V. Z.), *Poroshkovaya Metallurgiya*, 10 1969 pp.44.; *Sov. Powder Met. Mat. Cer.*, 1969 pp. 813.
- 66 MOTTERN, (J. W.) and PRIVOTT (W. J.) (eds.), *Spinning Wire from Molten Metal*, A.I.Ch.E. Symp. Series 74, No. 180, Amer. Inst. Chem. Engers., New York, 1973.
- 67 OSTROUMOV, (G. A.), *Zh. Tekh. Fiz.*, 1959 2.
- 68 KAVESH, (S.) in *Metallic Glasses*, Amer. Soc. for Metals, Metals Park, Ohio, 1976, pp. 36.
- 69 POND, (R. B.) MARINGER (R. E.), and MOBLEY, (C. E.) in *New Trends in Materials processing*, Amer. Soc. for Metals Park, Ohio, 1976, pp. 128.
- 70 STRANGE (E A.) and PIM (C. H.), U.S. Patent No. 905,758 (December 1, 1908).
- 71 POND, (R. B.) U.S. Patent No. 2, 825108 (March 4, 1958)
- 72 POND, (R. B.) and MADINN (R.), *Trans. Met. Soc Aime*, 1969 pp. 2475.
- 73 MASUMOTO, (T.), and MADDIN, (R.), *Acta Met.*, 1971 pp. 725.
- 74 BOWSEL (P.) (G.) and CHADWICK, *J. Phys. E: Sci. Instrum*, 1976 pp. 523.
- 75 LIEBERMANN (H. H.) and GRAHAM, (C.) (D.), *IEEE Trans. Mag.*, MAG-12 1976 pp. 921.
- 76 CHEN (H. S.) and MILLER (C.) (E.), *Mater. Res. Bull.*, 1976 pp. 49.
- 77 BEDELL, (J. R.), Allied Chemical Corp. U.S. Patent No. 38,62,658 (January 28, 1975).
- 78 JECH, (R. W.), MOORE, (T. J.), GLASGOW (T. K.) and ORTH, (N. W.), *J. Metals*, 36, No. 4 (1984) pp. 41.
- 79 HILZINGER, (H. R.) and HOCK, (S.), in *Metallic Glasses: Science and Technology*, (eds.) C. Hargitai, I. Bakonyi and T. Kenedy, Central Res. Inst. for Physics, Budapest, Hungary, 1981, Vol. 1, pp. 71.
- 80 LIEBERMANN, (H. H.), *Cryst. (J.) Growth*, 1984 pp. 497.
- 81 DAVIS, (L. A.), DECRISTOFARO, (N.) and SMITH, (C.) (H.), as in Ref. 191, Vol. 1, pp.1.
- 82 WHANG, (S. H.), *J. Metals*, 36, No. 4 1984 pp. 34.
- 83 WHANG (S. H.) and GIESSEN, (B. C.), in *Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies III*, (de.) R. Mehrabian, National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland, 1983, pp. 439.
- 84 WHANG, (S. H.), in *Rapidly Solidified Materials*, (eds.) Lee P.W. and Carbonara, R.S., Amer. Soc. for Metals Park, Ohio, 1986, pp. 101.
- 85 WHANG, (S. H.), CHI (C. S.) and LU (Y.) (Z.), as in Ref. 17, pp. 115.

- 86 TUTZAUER, (H.), ESQUINAZI, (P.), M.E. De La CRUZ and F. De La CRUZ, Rev. Sci. Instrum., 1980 pp. 546.
- 87 MASUMOTO, (T. A.), INOUE, SAKAI, (S.), KIMURA (H.) (M.), and HOSHI, (A.), Trans. Japan Inst. Metals, 1980 pp. 115.
- 88 MITERA, (M.), MASUMOTO, (T.), and KAZAMA, (N.) (S.), J. Appl. Phys., 1979 pp. 7609.
- 89 NARASIMHAN, (M. C.), Allied Chemical Corp.: U.S. Patent No. 4,142,571 (March 6, 1979).
- 90 RAY, (R.), Allied Chemical Corp.: Internat. Pat. Appl. W 79/01054, Publ. December 13, 1979.
- 91 HUANG, (S. C.), as in Ref 120*, pp. 65.
- 92 LIEBERMANN, (H. H.), Mater. Sci. & Engg., 1980 pp. 203.
- 93 PAVUNA (D.), Mater (J.), Sci. 1982 pp. 2419.
- 94 ISHII (H.), NAKA (M.) and MATSUMOTO (T.) in Rapidly Quenched Metals IV (eds.) T Matsumoto and K. Suzuki, The Japan Inst. Metals, Sendai 1982 pp. 35.
- 95 VINCENT J. (H.), HERBERTSON (J. G.) and DAVIES (H.) (A.), as in Ref 120* pp. 77.
- 96 SINGU (P. H.), KOBAYASHI (K. F.), ZUSUKI (R.) and TAKAESHITA (K.), as in Ref 120*, pp. 57.
- 97 KATGERMAN (L.) and VAN DEN BRINK (P. J.), as in Ref 120* pp. 61.
- 98 AGRAWAL (D. C.), MATER (J.), Sci Lett., 1982 pp. 385.
- 99 TAKAYAMA (S.) and OI (T.), Appl. Phys., 1979 pp. 4962.
- 100 JOHNSON (W. L.), ATZMON (M.), VAN ROSSUM (M.) DOLGIN (B.) (P.) and YEH (X.) (L.) in Rapidly Quenched Metals V (eds.) S. Steeb and H. Warlimont Elsevier Sci. Pub. BV, Amsterdam, 1985 pp. 1515
- 101 VOGT (E.) and FROMMEYER (G.), as in Ref.126* pp. 63.
- 102 TENWICK (M.) (J.) and DAVIS (H.) (A.), as in Ref.126* pp. 67.
- 103 EMERICH (K.), as in Ref.126* pp. 71
- 104 HARIGITAI (C.), HOSSO (M.), KOPASZ (C.), MARKI (G.) NAGY (I),. and TARNOCZI (T.) as in Ref.126* pp. 87
- 105 TAKESHITA (K.) and SHINGU (P.) (H.), Trans. Japan Inst. Metals, 1983 pp. 529
- 106 TAKESHITA (K.) and SHINGU (P.) (H.), Trans. Japan Inst. Metals, 1986 pp. 141
- 107 SHINGU (P.) (H.) and OZAKI (R.) Met. Trans. A, 1975 pp. 33
- 108 DAVIS (H.) and LEWIE (B.) (G.), Met. Trans 1976 pp. 310
- 109 PAVUNA (D.) as in Ref 120* pp. 81

- 110 LIBERMANN (H. H.) *Mater. Sci. & Engg.*, 1981 pp. 185.
- 111 SHIMANUKI (S.), YOSHINO (H.) and INOMATA (K.) as in Ref 120*, pp. 15.
- 112 SODERHJELM (H.) and MANDAL (L.), as in Ref.126 pp. 107.
- 113 GIESSEN (B. C.), DAVIS (S.), WANGH (S.), KEAR (B. H.) and KEAR (B.) (H), as in Ref 139* pp. 237.
- 114 ANAND (V.) KAUFMAN (A.) (J.) and GRANT (N.) (J.) in *Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies II*, (eds) R. Mehrabian, B. H. Kear and M. Cohen, Claitor's Pub. Div. Baton Rouge, La., U.S. A., 1980, pp. 273
- 115 TENWICK (M. J.) and DAVIS (H. A.), *Mater. Sci. & Engg.*, 1984 L1.
- 116 LIBERMANN (H. H.), *INTERNAT. (J.) Rapid Solidification*, 1985 pp. 1258.
- 117 ROSEN (G.) GEFEN (Y.) and BARAN (J.), *Mater Sci. Lrtt.*, 1985 pp. 1258.
- 118 DUTKIEWICZ (J.), MORIGIEL (T.), CZEPPE and CASARI (E.)*; Martensitic Transformation in CuAlMn and CuAlNi Spun Ribbons. Institute of Metallurgy Science of the Polish Academy Science, ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków, Poland.

*Physic Departament, University of Balearic Island, Cra de Valldemossa km 7.5, 07071 Palma de Mallorca, Spain

J. PHYS. IV FRANCE 7 (1997). Colloque C5, Supplément au Journal de Physique III de novenver 1997.

- 119 LARNICOL (M.) ***, PORTIER (R.) *** and OCHIN (P.)**. Influence of rapid solidification on Ni50-xTi50Cox Shape memory alloys J. Phys. IV France (1997) Cilloque C5, Sipplément au Journal de Physique III de novenver 1997

* Laboratoire de Métallurgie Structure, ENSCP, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris cedex 05 France.

** Centre d'Étude de Chime Métallurgique, CNRS, rue G. Urbain, 94407 Vitry-sur Seine, France.

- 120 ANANTHARAMAN (T.) (R.) and SURYANANAYANA (C.). *Rapidly Solidified Metals*. Trans Tech Publications 1987, Switzerland-Germany-UK-U.S.A.
- 121 WARLIMONT (H.), DALEY (L) Transformation in cooper-silver-and gold based alloys. *Pgress in Materials Science*. Vol. 18 Edited by: Chalmers B., Christian J. W., Massalski T. B., 1974, pp. 157
- 122 PERKINS (J.) and HODSON. (D.) *The two-way Shape Memory Effect*. Engineering Aspects of Shape Memory Alloys. London: Butterworth-Heiniemann 1990 pp. 195-206.
- 123 DUTKIEWICZ (J.), MORIGIEL (T.), CZEPPE and CASARI (E.)*; Martensitic Transformation in CuAlMn and CuAlNi Spun Ribbons. Institute of Metallurgy Science of the Polish Academy Science, ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków, Poland.

*Physic Departament, University of Balearic Island, Cra de Valldemossa km 7.5, 07071 Palma de Mallorca, Spain

J. PHYS. IV FRANCE 7 (1997). Colloque C5, Supplément au Journal de Physique III de novenver 1997.

- 124 LARNICOL (M.) ***, PORTIER (R.) *** and OCHIN (P.)**. Influence of rapid solidification on Ni50-xTi50Cox Shape memory alloys J. Phys. IV France (1997) Colloque C5, Supplément au Journal de Physique III de novembre 1997.

* Laboratoire de Métallurgie Structure, ENSCP, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris cedex 05 France.

** Centre d'Étude de Chime Métallurgique, CNRS, rue G. Urbain, 94407 Vitry-sur Seine, France.

- 125 ANANTHARAMAN (T. R.) and SURYANANAYANA (C.). Rapidly Solidified Metals. Trans Tech Publications 1987, Switzerland-Germany-UK-U.S.A.
- 126 WARLIMONT (H.), DALEY (L) Transformation in copper-silver-and gold based alloys. Progress in Materials Science. Vol. 18 Edited by: Chalmers B., Christian J. W., Massalski T. B., 1974, pp. 157.
- 127 PERKINS (J.) and HODSON. (D.) The two-way Shape Memory Effect. Engineering Aspects of Shape Memory Alloys. London: Butterworth-Heinemann 1990 pp. 195-206.
- 128 FLORES (H.) Stabilité Thermodynamique de la Phase Beta et el L'effet Memoire Double sens d' un Alliage a Memoire de Forma du Type Cu-Al-Be. Thèse de doctorat: Inst. Nat. Sc. Appl., Lyon FRA, 1993.
- 129 CANALES (S. A.), Medidas de Termopotencia en monocristales de aleaciones de memoria de forma. Tesis de Maestría, Facultad de Ciencias, UNAM (1992) pp. 93.
- 130 Manual del usuario. Linn High Therm GmbH.
- 131 WILLIAMS (D. B.), CARTER (C. B.) Transmission Electron Microscopy, Basic I Textbook for Materials Science. Plenum Publishing Corporation. pp. 133-155.