



00388  
2  
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

---

**POGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**“ESTUDIO DE LAS PRECIPITACIONES DE  
LA FASE  $\gamma_2$  Y SU INFLUENCIA EN EL DOBLE  
EFECTO MEMORIA Y DEL ORDEN QUIMICO  
EN LAS ALEACIONES Cu-Al-Be”**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIAS (CIENCIA DE MATERIALES)**

**PRESENTA**

**M. EN C. MARTHA TERESITA OCHOA LARA**

**DIRECTOR DE TESIS: DR. DAVID RIOS JARA  
ASESOR: DR. HORACIO FLORES ZUÑIGA**

**México, D.F.**

**Diciembre 2003**

1  
**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

*Dedico este trabajo en forma muy especial*

*A mi hijo que ha llenado mi vida de alegría y me ha enseñado tantas cosas bellas*

*A mi esposo José Guadalupe Murillo Ramírez por su gran apoyo y amor*

*A mis padres:  
Francisco Ochoa  
Arcelia Lara*

*A mi Hermano Francisco Javier Ochoa*

## **AGRADECIMIENTOS**

Deseo agradecer a las siguientes personas por el apoyo que me brindaron para la realización de esta tesis:

Agradezco en forma muy especial a los doctores David Ríos Jara y Horacio Flores Zúñiga, directores de esta tesis, por el apoyo que en todos los aspectos me brindaron, así como por el tiempo y la paciencia que dedicaron para la realización de este trabajo.

A los doctores: Gabriel Torres Villaseñor, Luis David Romeu Casajuana, Julio Alberto Juárez Islas, José Antonio Barrera Godínez, José Reyes Gasga y Dora María Krasnopolsky Jorge de Grinberg, todos ellos miembros del jurado, por sus valiosos comentarios y el tiempo que invirtieron en la revisión de este trabajo.

Al Dr. Ricardo Vera Graziano, coordinador del Posgrado de Ingeniería y Ciencia de Materiales del IIM-UNAM, así como a su asistente la Lic. Lilia García Vázquez, por el apoyo en la agilización de los trámites para la obtención del grado para el que fue realizado este trabajo

De manera muy especial al siguiente personal técnico que ofreció un gran apoyo, además de mostrar un gran profesionalismo: del IIM, UNAM: Sr. Antonio Caballero, Raúl Reyes Ortiz, Ing. Jesús Rivera; del CIMAV, M. en C. Armando Reyes Rojas, M. en C. Daniel Lardizábal Gutiérrez, Dr. Francisco Paraguay Gutiérrez, Dra. Hilda Esperanza Esparza Ponce, M. en C. Enrique Torres Moye, Ing. Pedro Castillo Castillo, M. en C. Miriam Verónica Moreno López, Q. Silvia Violeta Miranda Navarro, Ing. José Arturo Hernández Gutiérrez, Ing. Rafael Ortega Morán.

A los técnicos Carmen Vázquez, Dr. José Guzmán del IIM-UNAM; M. en C. Oscar Ayala Valenzuela, Ing. Claudia López Domínguez, Ing. Carmen Becerra Bencomo, Héctor Salazar Ortiz, Juan José Mendoza Loera, Manuel Carmona Olguín, Fernando Aguirre García, Miguel Antonio Pérez Cortés, Ing. Jesús Ricardo Ponce Solís, del CIMAV.

Al Dr. Mario Miki Yoshida y Dr. Alfonso Huanosta Tera, por sus valiosos comentarios, sugerencias y enseñanzas.

A la M. en C. Virginia Collins, Dra. María Cristina Piña, M. en C. Leticia Baños, Dra. María Elena Villafuerte, Dra. Elizabeth Chavira, M. en C. Ernesto Arias del Campo, M. en C. Raúl Sandoval Jabalera por el gran apoyo, amistad e interés que me brindaron durante la realización de este trabajo.

Al M. en C. Adrián Canales por su apoyo incondicional, por su gran amistad y por sus valiosos comentarios.

A la Física Blanca Magnolia Avalos Vázquez por su gran apoyo y gran amistad brindados por tantos años.

Al IIM UNAM y al CIMAV por todas las facilidades que proporcionaron para la realización este trabajo.

4

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# **PAGINACIÓN DISCONTINUA**

# INDICE

**RESUMEN** vi

**INTRODUCCION** vii

**CAPITULO I: LA TRANSFORMACION MARTENSITICA** 1

**I.1 DEFINICION DE LA TRANSFORMACION MARTENSITICA Y SUS PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS.** 1

**I.2 OTRAS CARACTERISTICAS DE LA TRANSFORMACION MARTENSITICA** 2

I.2.1 Parámetros característicos de la transformación martensítica

I.2.2 Aspectos geométricos de la transformación martensítica

I.2.3 Termodinámica de la transformación martensítica

I.2.4 Clasificación de las transformaciones martensíticas en base a su ciclo de histéresis

**I.3 CINETICA DE LA TRANSFORMACION MARTENSITICA** 8

I.3.1 Nucleación de la martensita

I.3.2 Crecimiento de la fase martensítica

I.3.3 Transformaciones martensíticas atérmicas e isotérmicas

**I.4 LAS PROPIEDADES TERMOMECAÑICAS DE LAS ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA** 11

I.4.1 El efecto caucho

I.4.2 El efecto superelástico

I.4.3 El efecto memoria de forma

I.4.4 El doble efecto memoria inducido por esfuerzo

I.4.5 El doble efecto memoria de forma

I.4.6 Proceso de educación: método de ciclado térmico

I.4.7 Origen del doble efecto memoria de forma

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**CAPITULO II: ASPECTOS ESTRUCTURALES DE LAS ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA Y EL SISTEMA Cu-Al-Be** **23**

**II.1 INTRODUCCION** **23**

**II.2 LAS ALEACIONES DE COBRE CON MEMORIA DE FORMA** **24**

**II. 3 EL SISTEMA Cu-Al** **24**

II.3.1 Las fases de equilibrio en el sistema Cu-Al (zona rica en cobre)

II.3.2 Las fases metaestables

II. 3.2.1 La martensita  $\beta'$

II.3.2.2 La martensita  $\beta_1'$

II. 3.2.3 La martensita  $\gamma'$

**II. 4 OBTENCION DE LA MARTENSITA MEDIANTE UN ESFUERZO EXTERNO** **29**

**II. 5 LA ALEACION Cu-Al-Be** **31**

II.5.1 Introducción

II.5.2 Adición de un tercer elemento

II.5.3 El efecto del berilio

II.5.4 Consideraciones sobre las aplicaciones de la aleación Cu-Al-Be

II.5.4.1 Antecedentes

II.5.4.2 Otras investigaciones acerca del sistema Cu-Al-Be

**CAPITULO III: PRECIPITACION DE LA FASE  $\gamma_2$  EN ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA DE CU-AL-BE.**  
**Desarrollo Experimental, Resultados y Discusión** 36

**III. 1 ESTUDIOS DE MICROSCOPIA OPTICA SOBRE LA PRECIPITACION DE LA FASE  $\gamma_2$  EN ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA Cu-Al-Be** 36  
INTRODUCCION

III.1.1 Descripción del experimento

III.1.2 Resultados y análisis

III.1.2.1 Microscopía óptica del Monocristal de Cu-Al-Be.

III.1.2.1.1 Curvas de crecimiento

III.1.2.1.2 Curvas de Avrami y curvas TTT

III.1.2.2 Microscopía óptica del Policristal de Cu-Al-Be

III.1.2.2.1 Curvas de crecimiento

III.1.2.2.2 Curvas de Avrami y curvas TTT

**III.2. ESTUDIOS DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION SOBRE LA PRECIPITACION DE LA FASE  $\gamma_2$  EN ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA CU-AL-BE** 55

III.2.1 Descripción del experimento

III.2.2 Resultados y análisis

III.2.2.1 Patrón de difracción

III.2.2.2 Microscopía electrónica de Transmisión del monocristal de Cu-Al-Be

III.2.2.2.1 Curvas de crecimiento

III.2.2.2.2 Curvas de Avrami y curvas TTT

III.2.2.3 Microscopía electrónica de Transmisión del policristal de Cu-Al-Be

III.2.2.3.1 Curvas de crecimiento

III.2.2.3.2 Curvas de Avrami y curvas TTT

**III.3 DISCUSION GENERAL DEL CAPITULO**

72

**CAPITULO IV: ESTUDIO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X  
SOBRE LA PRECIPITACIÓN DE LA FASE  $\gamma_2$  EN CINTAS  
POLICRISTALINAS DE CU-AL-BE**

*Desarrollo Experimental, Resultados y Discusión* 73

IV.1 DESCRIPCION DEL EXPERIMENTO 73

IV.2 RESULTADOS Y ANÁLISIS 76

IV.3 DISCUSION 87

**CAPITULO V: ESTUDIO DE DIFRACCION DE RAYOS X, DEL  
ORDEN QUÍMICO EN CINTAS POLICRISTALINAS DE  
CU-AL-BE**

*Desarrollo Experimental, Resultados y Discusión* 88

V.1 INTRODUCCIÓN 88

V.2 DESCRIPCION DEL EXPERIMENTO 89

V.3 RESULTADOS Y ANÁLISIS 93

V.4 DISCUSION 97

**CAPITULO VI. ESTUDIO DEL DOBLE EFECTO MEMORIA DE FORMA EN POLICRISTALES DE Cu-Al-Be: BAJO LA INFLUENCIA DE LOS PRECIPITADOS DE FASE  $\gamma_2$ :  
Desarrollo Experimental, Resultados y Discusión** 98

**VI. 1 DESCRIPCION DEL EXPERIMENTO 98**  
VI.1.1 Tratamiento térmico  
VI.1.2 Obtención del valor del esfuerzo  
VI.1.3 Obtención del Doble Efecto Memoria de Forma inducido por esfuerzo

**VI.2. RESULTADOS Y ANÁLISIS 105**  
VI.2.1 Eficiencia de la Educación.  
VI.2.2 Observación al Microscopio Electrónico de Transmisión de las muestras educadas.

**VI.3 DISCUSION GENERAL DEL CAPITULO 115**

**CONCLUSIONES GENERALES** 116

**REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS Y HEMEROGRAFICAS** 119

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## **RESUMEN**

En este trabajo se contemplaron diversos aspectos de las aleaciones con memoria de forma pertenecientes al sistema Cu-Al-Be. El primero de ellos consistió en evaluar la precipitación de fase  $\gamma_2$  tanto en un monocristal y como en un policristal de Cu-Al-Be. Los estudios se realizaron utilizando las técnicas de microscopía óptica y electrónica de transmisión. A partir de las micrografías obtenidas se determinaron los tamaños de precipitados correspondientes a diferentes temperaturas y tiempos de envejecimiento, obteniendo a partir de estos datos las curvas de crecimiento, las curvas de Avrami y las curvas TTT correspondientes. Adicionalmente se llevó a cabo un estudio de difracción de rayos X, también sobre precipitación de fase  $\gamma_2$ , pero en cintas de Cu-Al-Be. A través de los patrones de difracción fue comprobado el crecimiento de la fase  $\gamma_2$  en diferentes muestras para distintas temperaturas. Este estudio de precipitación permitió la determinación de tiempos de vida útil de estas aleaciones para el intervalo de temperaturas comprendido entre 250 °C a 500 °C.

Otro aspecto estudiado fue el del orden químico. En este caso fue observada una transición orden-desorden partiendo desde la fase desordenada A2 hasta la fase ordenada DO<sub>3</sub>, que resultó ser una transformación de primer orden, en base a las características presentadas por la misma. Un hecho interesante, observado en este experimento fue la transición que ocurrió directamente de A2 a DO<sub>3</sub>, sin pasar por la fase ordenada B2, como normalmente sucede en este tipo de aleaciones.

Finalmente se obtuvo el Doble Efecto Memoria de Forma en unas láminas policristalinas de Cu-Al-Be mediante el proceso termomecánico conocido como "Educación". Se utilizó el microscopio electrónico de transmisión para observar las muestras. A través de las micrografías obtenidas fue posible observar la alineación de las dislocaciones generada por la "Educación" (training) del material. Este estudio demuestra que la eficiencia del doble efecto memoria de forma puede ser mejor aun, con la presencia de la fase  $\gamma_2$ , en ciertas condiciones

## INTRODUCCION

El efecto memoria de forma (EMF) es una propiedad única de ciertas aleaciones que presentan una transformación martensítica: siendo deformadas a baja temperatura ( $T < M_s$ .  $M_s$  es la temperatura de transformación martensítica.), estas aleaciones recuperan su forma original de alta temperatura al ser calentadas por encima de una temperatura crítica  $A_s$ . Este efecto fue observado por primera vez, en 1932, en la aleación Au-Cd y treinta años más tarde, fue descubierto también en el sistema Ti-Ni. Posteriormente se encuentra el efecto en otras aleaciones de cobre: Cu-Zn-Al, Cu-Sn, Cu-Al-Ni y muy recientemente en Cu-Al-Be.

La aleación Cu-Al-Be ha cobrado gran interés en los últimos años gracias a la adaptabilidad que exhibe en su aplicación en actuadores tanto a alta como a baja temperatura. La adición del berilio en pequeñas cantidades a la aleación binaria Cu-Al reduce la temperatura de transformación martensítica  $M_s$ , permitiendo aplicaciones en un intervalo de temperaturas que va de bajas temperaturas a 200°C. Esto es muy trascendente ya que se ha convertido en un complemento de las aleaciones Cu-Zn-Al y Cu-Al-Ni que tienen su campo de aplicaciones por debajo de la temperatura ambiente y arriba de 200°C, respectivamente.

En el presente trabajo se incluye una discusión sobre aspectos teóricos, además de una investigación bibliográfica y hemerográfica desarrolladas a lo largo de los dos primeros capítulos. En ellos se exponen los conceptos necesarios para lograr una mejor comprensión de los desarrollos experimentales descritos posteriormente, así como de los aspectos teóricos relacionados. Por otra parte, la investigación bibliográfica y hemerográfica tuvo por objeto la actualización sobre aspectos teóricos de reciente investigación.

En este trabajo se lleva a cabo una serie de experimentos en aleaciones de memoria de forma pertenecientes al sistema Cu-Al-Be siendo mostrados diversos aspectos de estos materiales. Debido a la diferente naturaleza de los estudios y para facilitar su lectura, éstos han sido clasificados en tres categorías: precipitación (Cap. III y IV), Estudio de orden químico en cintas (Cap. V) y obtención del doble efecto memoria de forma (DEMF) en un policristal (Cap. VI).

El aspecto más relevante tratado en el capítulo III fue el de la precipitación de la fase  $\gamma_2$ . Mediante observaciones realizadas con microscopía óptica y microscopía electrónica de transmisión, fueron estudiados dos materiales distintos, ambos pertenecientes al sistema Cu-Al-Be: Un monocristal (Cu-13.87% peso Al-0.84% peso Be) y un policristal (Cu-10.44% peso Al-0.47% peso Be).

El Capítulo IV retoma nuevamente el tema de la precipitación, pero ahora en cintas metálicas de Cu-Al-Be, mostrando un análisis realizado mediante difracción de rayos X. Los patrones de difracción tomados a diferentes tiempos de envejecimiento efectivamente muestran el crecimiento de la fase  $\gamma_2$ .

El Capítulo V describe un experimento relacionado con el orden químico y tuvo la finalidad de demostrar la existencia de una transformación de orden-desorden ocurrida entre las fase A2 (desordenada) y DO3 (ordenada), utilizando también difracción de rayos x. En este estudio se demuestra adicionalmente que esta transformación resulta ser de primer orden y no de segundo orden.

En el capítulo VI se describe la aplicación del proceso termomecánico llamado "educación" con el que se obtiene el DEMF en policristales de Cu-Al-Be, que a su vez han recibido diferentes tratamientos térmicos a 400 °C. Estos tratamientos de envejecimiento se aplicaron para generar precipitados de fase  $\gamma_2$ , con el fin de observar el efecto producido en la eficiencia de la educación del material. Las fotos obtenidas muestran la posibilidad de una interacción entre las dislocaciones y los precipitados en el doble efecto memoria de forma, lo cual ha sido ya observado en otros trabajos preliminares realizados en otras aleaciones con memoria de forma

Finalmente, en la última sección de este trabajo se presentan las conclusiones generales derivadas de los diversos estudios aquí desarrollados.

## ***LA TRANSFORMACION MARTENSÍTICA***

### **I.1 DEFINICIÓN DE LA TRANSFORMACION MARTENSITICA Y SUS PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS.**

El término "Transformación Martensítica" tiene su origen en los estudios sobre los aceros realizados por Martens, a finales del siglo XIX [1] quien descubrió la transformación martensítica en el acero. Por este motivo este fenómeno lleva su nombre, como un reconocimiento a sus estudios en este campo y por otra parte, este término se ha extendido a la transformación que presentan diversas aleaciones, por tener las mismas características. Los autores Cohen (M), Olson (G.B.) y Clapp (P.C.) propusieron desde 1979 la siguiente definición que hasta el momento es la más aceptada:

"Una transformación martensítica es una transformación displaciva, de primer orden, con una deformación homogénea de red constituida principalmente por un cizallamiento."[2]

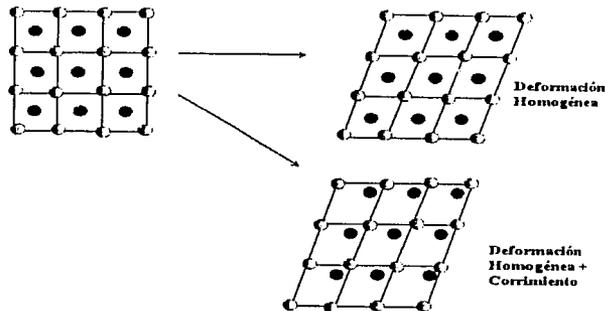
A continuación se describen las características principales de una Transformación Martensítica.

i) La transformación martensítica es una transformación displaciva que se produce cuando al transformarse una fase en otra, los átomos se trasladan sin difusión, es decir mediante un movimiento colectivo, en el que recorren distancias menores que una distancia interatómica. Esto permite que la composición química no se altere, aunque la estructura cristalina sí experimenta cambios durante la transición.

ii) La transformación martensítica es una transformación de primer orden lo que significa que se caracteriza por presentar discontinuidad en las cantidades físicas relacionadas con las primeras derivadas de sus potenciales termodinámicos. Esto se manifiesta en la Transformación Martensítica, en el hecho de que la nueva fase se forma estando presente la anterior, habiendo una interfase que las separa claramente durante la transformación. Otra característica de transformación de primer orden es la existencia de una entalpía de transformación, puesto que al enfriar el material, la transformación martensítica es

acompañada por una liberación de calor, mientras que al calentar la transformación inversa es acompañada de una absorción de calor teniéndose así una histéresis térmica asociada.

iii) Como consecuencia de la transformación martensítica, la red de la fase madre sufre una deformación homogénea que se reconoce como un cizallamiento. De igual forma puede ocurrir una deformación homogénea de la red acompañada de un desplazamiento extra de átomos de la red, lo cual se conoce como corrimiento [3] (Figura I.1).



**Fig. I.1 Deformación homogénea y deformación homogénea + corrimiento [3]**

Las transformaciones martensíticas han sido observadas no sólo en aleaciones metálicas, sino también en materiales cerámicos [4], en polímeros [5], y en estructuras biológicas [6]. También existen martensitas de origen ferroeléctrico y ferromagnético [6,7] no consideradas en este trabajo.

## **I.2 OTRAS CARACTERÍSTICAS DE LA TRANSFORMACION MARTENSÍTICA**

### **I.2.1 Parámetros característicos de la transformación martensítica**

Una transformación martensítica se produce entre una fase madre o austenita de alta temperatura A y una de baja temperatura llamada martensita M. La fase de alta temperatura se llama austenita heredando, por razones históricas, el nombre de la fase respectiva del acero.

Al llevar a cabo la transformación directa  $A \rightarrow M$ , enfriando el sistema, existe una temperatura  $M_s$  ("martensite start") a la que se forma la primera placa de martensita definiendo esta temperatura el inicio de la formación de esta fase. Conforme continúa el enfriamiento del material se alcanza una temperatura denominada  $M_f$  ("martensite finish"), en

la que la martensítica invade totalmente la muestra, lo que significa que la transformación ha llegado a su fin.

Análogamente, al efectuar la transformación inversa  $M \rightarrow A$ , aplicando un calentamiento, existe una temperatura conocida como  $A_s$  a la que se comienza a formar la fase austenítica, y también se tiene una temperatura  $A_f$  en la que concluye la formación de esta fase.

Estas cuatro temperaturas ( $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  y  $A_f$ ) son características del material y son diferentes entre sí debido a la histéresis que presentan estos materiales. Estas temperaturas dependen de la composición del material, pero pueden ser modificadas por métodos térmicos, mecánicos o termomecánicos. Podemos decir entonces que su valor depende de su composición y de la historia térmica de la aleación [3].

La Figura I.2 representa un ejemplo de un ciclo de histéresis, donde se señalan las temperaturas de inicio y fin de la formación de las fases respectivas. Asimismo muestra que al graficar, en función de la temperatura, diversas cantidades físicas relacionadas con las primeras derivadas de los potenciales termodinámicos se obtiene un ciclo de histéresis.

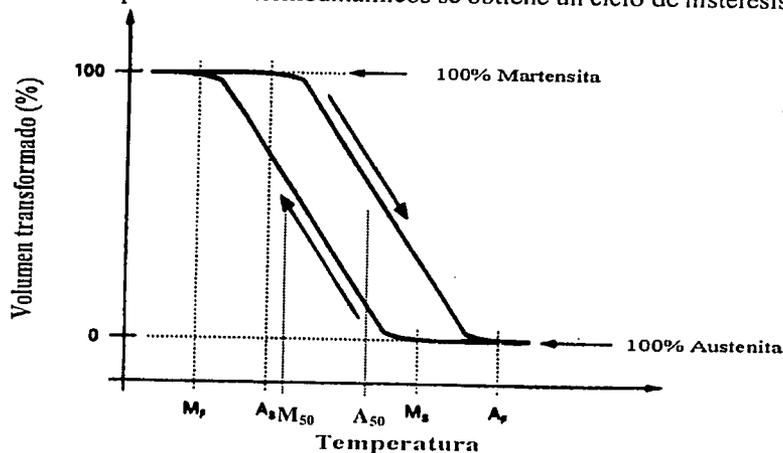


Fig. I.2 Ciclo de histéresis seguido por una aleación con memoria de forma. [8]

Se han definido las temperaturas  $M_{50}$  y  $A_{50}$  para señalar los puntos donde se tiene el 50% de la transformación respectiva. La diferencia entre estas temperaturas permite cuantificar el ciclo de histéresis correspondiente. [3].

## I.2.2 Aspectos geométricos de la transformación martensítica

*PLANO HABITAT*: A escala macroscópica se observa una interface coherente entre la fase austenítica y la martensítica que corresponde a un plano invariante denominado plano habitat o de hábito (Fig. I.3). Geométricamente las transformaciones martensíticas equivalen a un corte simple combinado con una tracción o compresión uniaxial normal al plano habitat [9]. Esto se ilustra en la Figura I.4.

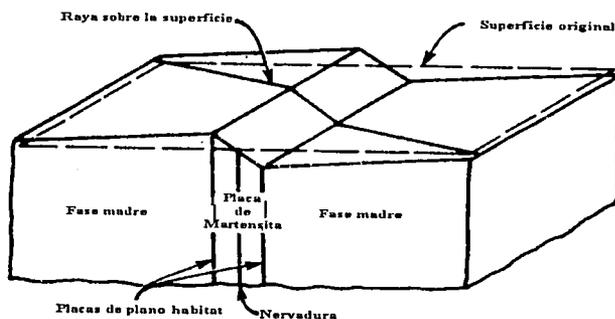


Fig. I.3 Plano habitat [9]

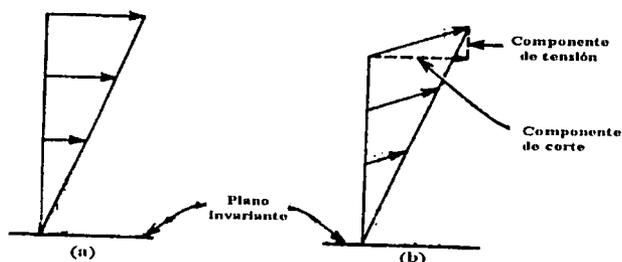


Fig. I.4 Las transformaciones martensíticas equivalen geoméricamente a un corte simple combinado con una tracción o compresión uniaxial normal al plano habitat. [9]

El plano de hábito es irracional, pero se le asignan índices de Miller racionales correspondientes a un plano cercano [9]

*VARIANTES*: Dado un monocristal cúbico de austenita, existen 24 variantes posibles de martensita que pueden generarse. La diferencia entre cada variante es la orientación de su plano habitat y su dirección del cizallamiento. A este grupo de variantes se les conoce como

“autoacomodantes” ya que éstas generan una fase martensítica sin deformación macroscópica notable y compensan los esfuerzos internos posibles generados durante la transformación martensítica.[3]

En un material policristalino la primera variante de Martensita formada crea una deformación por cizallamiento. Las siguientes variantes se forman influenciadas por el campo de esfuerzos internos y tienden a minimizar la deformación. [10]. En la figura I.5 se muestra un ejemplo de formación de variantes.

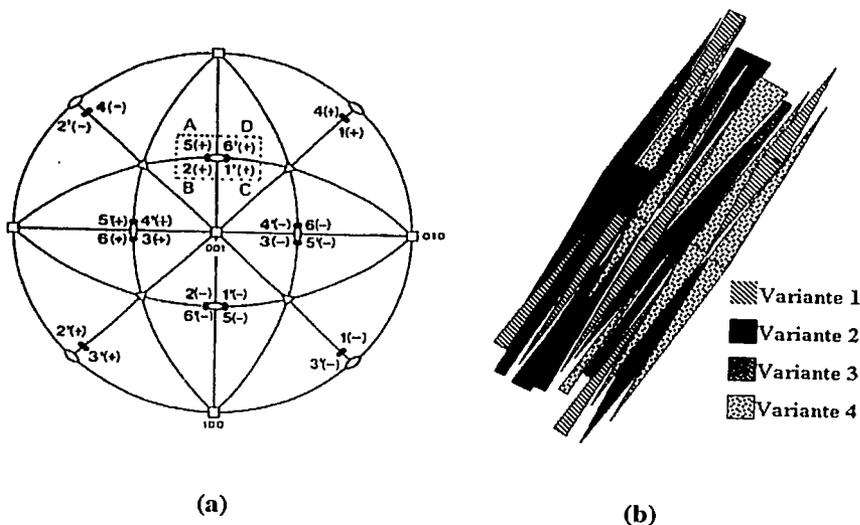


Fig. 1.5 (a) Planos habit de las 24 variantes de martensita de una aleación Ni-Al y (b) Un ejemplo macroscópico de una combinación de variantes [11]

### 1.2.3 Termodinámica de la transformación martensítica

Debido a que la aleación no sufre un cambio en su composición, después de llevarse a cabo la transformación martensítica, se ha convenido en tratar termodinámicamente a este sistema como de un solo componente. Como consecuencia de esta suposición es posible graficar esquemáticamente la variación de la energía libre química de las fases austenítica ( $G_A$ ) y martensítica ( $G_M$ ) en función de la temperatura, como se muestra en la Figura 1.6.



inclinación del ciclo de histéresis. La Figura I.8 muestra los tipos de martensita termoelástica así como la martensita no termoelástica.

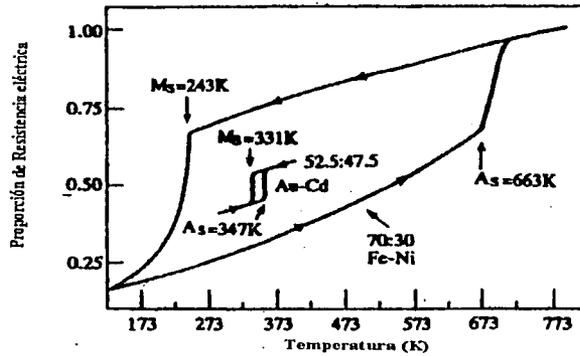


Fig. I.7 Comparación de los ciclos de histéresis de las aleaciones Au-Cd y Fe-Ni, al medir su resistencia eléctrica en función de la temperatura, durante un ciclo de enfriamiento-calentamiento [11]

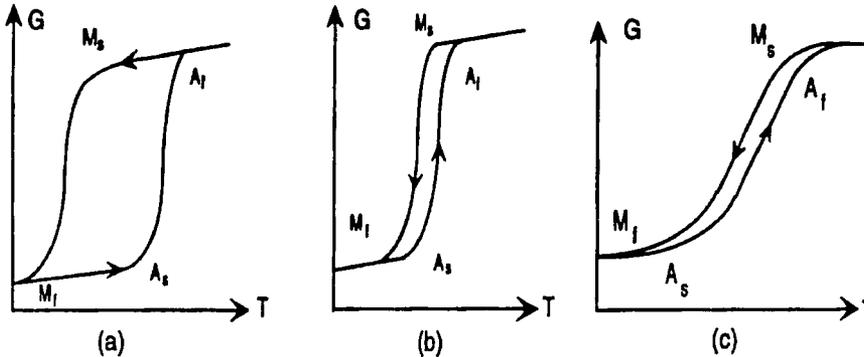


Fig. I.8 Tipos de transformaciones termoelásticas: (a) Transformación tipo "burst", (b) Termoelástica tipo I y (c) Termoelástica tipo II [3]

Es importante que las transformaciones martensíticas termoelásticas tengan un ciclo de histéresis pequeño, ya que esto les permite presentar una buena reversibilidad. El caso ideal es aquel en el que un ciclo de histéresis es nulo [7]. La histéresis tiene su origen en la sucesión de posiciones de equilibrio relacionadas con las fuerzas presentes, como son la debida a la diferencia de energía libre entre ambas fases y una fuerza resistiva causada tanto por la energía

elástica como por la energía interfacial. Por otra parte, la velocidad a la que ocurre el proceso se determina por el tamaño del subenfriamiento.

## **I.3 CINETICA DE LA TRANSFORMACION MARTENSITICA**

### **I.3.1 Nucleación de la martensita**

Debe entenderse por nucleación de la martensita una serie de procesos, partiendo de la austenita, que dan como resultado la aparición de un primer embrión [3].

La nucleación de la martensita es un campo de estudio que ha sido explorado por diversos investigadores por varios años, sin llegar aún a una conclusión definitiva al respecto. A continuación se hace un resumen de los intentos más importantes llevados a cabo para investigar el proceso de la nucleación de la martensita.

El primer intento importante para explicar la nucleación de la martensita obviamente se realizó en base a la teoría clásica de nucleación homogénea. Sin embargo, los resultados energéticos obtenidos no coincidieron con los datos experimentales. Esto llevó a la conclusión de que esta transformación no es homogénea sino heterogénea.

En 1958 Cohen [12] sugiere la preexistencia de embriones elipsoidales en la fase madre. En su modelo propone que los embriones tienen tamaño específico del orden de unos cuantos nanómetros que nunca se han observado, con ninguna técnica experimental.

En 1976 Easterling y Thöln [13] suponen que grupos de dislocaciones, a través del campo de deformación que generan, participan durante la transformación, al interactuar con gérmenes preexistentes.

Posteriormente Olson y Cohen [14] [15] [16] plantean una teoría que considera a los defectos cristalinos de la fase madre como lugares propicios para la aparición de la martensita, que aparece por etapas, iniciando en una etapa de coherencia y finalizando en una de incoherencia. En la primera etapa existe una disociación de las dislocaciones de forma que el volumen contenido por las mismas es el germen de la martensita.

En 1986 Kajiwara, [17] a partir de estudios en aleaciones predeformadas (Fe-Ni), (Fe-Ni-C, Fe-Cr-C), llega a la conclusión de que las dislocaciones no son sitios favorables para la nucleación de la martensita, sino que sólo participan durante la acomodación plástica de la deformación de la forma de la martensita, durante la transformación. Este autor concluye también que algunas fronteras de grano pueden ser favorables como sitios de nucleación.

Guenin et al [18] [19] basándose en el concepto “modo suave localizado”, desarrollado a su vez por Clapp [20] [21], obtuvo un modelo para la nucleación de la martensita estudiando el sistema Cu-Zn-Al. El concepto “modo suave localizado” se refiere a la existencia de zonas con discontinuidades de red propiciadas por las dislocaciones presentes, lo cual proporciona propiedades vibracionales diferentes con respecto a zonas no deformadas. Algunas zonas de este tipo son inestables y con modos suaves (de baja frecuencia) de vibración. Asimismo, Guenin et al. plantean que la nucleación de martensita se genera en esas zonas inestables teniendo las dislocaciones un papel fundamental en este proceso.[19].

Recientemente, tanto Planes et al [7] como González Comás et al.[22], empleando técnicas de anamorquidad vibracional o modos acústicos de largo alcance en aleaciones en base al cobre, han estudiado la dinámica de la red y han hallado que la fase madre presenta fuerzas débiles de restauración para fonones de longitud de onda larga y corta de la rama TA<sub>2</sub>. Esto significa que estos sistemas muestran propiedades vibracionales altamente anisotrópicas. Además, los modos vibracionales inestables de la fase  $\beta$  están relacionados íntimamente con la transición que lleva a la obtención de la estructura compacta de la martensita.

En general, en todas estas teorías, la tendencia es considerar la transformación martensítica como heterogénea y explicar su nucleación a partir de la presencia de defectos cristalinos. Se han encontrado muchas evidencias experimentales al respecto, como lo han demostrado autores como Ríos-Jara et al. en Cu-Zn-Al [23] [24]; Muto et al [25] en aleaciones Fe<sub>3</sub>Pt; Saburi et al para el sistema Ti-Ni-Cu [26, 27]; Jourdan et al [28] en Titanio; Krumhansl et al [29] en los sistemas Ni-Al y Fe-Pd y recientemente Hsu et al en Fe-Mn-Si [30].

### **1.3.2 Crecimiento de la fase martensítica**

El crecimiento de la martensita es un término que abarca tanto el desarrollo de esta fase como su propagación en el material, una vez que ha ocurrido la nucleación de la misma. El principal mecanismo del crecimiento es el movimiento de las interfases austenita – martensita. Por medio de estudios de microscopía óptica en aleaciones termoelásticas se han observado movimientos de las interfaces austenita-martensita [3].

Lin et al [31] consideran al crecimiento como un proceso heterogéneo, debido a la presencia de una distribución supuestamente gaussiana de defectos preexistentes, como son los sitios de germinación y por aquellos defectos generados por un proceso autocatalítico.

Mañosa et al [32], desde hace varios años han estudiado acústicamente el sistema Cu-Zn-Al. Ellos han observado que después de la aplicación de un enfriamiento rápido las interfaces se mueven por saltos rápidos. De acuerdo a estos resultados la velocidad máxima de dichos saltos debe corresponder a una fracción del orden del 60% de la velocidad del sonido. Recientemente, este mismo grupo de autores [7], empleando también técnicas acústicas, ha

realizado las siguientes observaciones. Cabe mencionar que la fuerza motriz necesaria para que ocurra la transformación martensítica depende de la diferencia de energía libre entre las dos fases involucradas. Los estudios han revelado que esta transición se da efectivamente mediante una serie de saltos discretos o avalanchas relacionando estados de equilibrio metaestable separados por barreras de energía muy altas ( $\gg k_B T$ , donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann). En estos estados la condición de equilibrio se satisface en cada etapa. Por otra parte, en cada paso del proceso, la energía elástica es almacenada en el sistema y al mismo tiempo se libera energía (calor latente + energía reversible). Por este motivo, en cada etapa metaestable la temperatura del sistema debe bajarse para seguir generando la transformación. Por lo tanto el sistema permanece casi todo el tiempo manteniendo un estado de equilibrio termoelástico.

### **I.3.3 Transformaciones martensíticas atérmicas e isotérmicas**

Las transformaciones martensíticas pueden clasificarse en dos grupos sobre la base de la cinética: transformaciones atérmicas e isotérmicas.

La transformación atérmica, que es el caso que se ha tratado en este trabajo tiene una  $M_s$  definida, como ya se mencionó, a partir de la cual ocurre instantáneamente la formación de la fase martensítica.

En el caso de la transformación isotérmica se obtiene la reacción martensítica manteniendo la temperatura constante por un tiempo finito. Esta temperatura debe elegirse menor a  $M_{si}$  [33], que es aquella por debajo de la cual ocurre este fenómeno. Estas transformaciones siguen una ecuación cinética similar a la ecuación de Avrami y su cinética exhibe curvas C típicas similares a las de los diagramas TTT (Transformación, Temperatura, Tiempo) [9].

La transformación isotérmica se presenta típicamente en aleaciones con memoria de forma ferrosas, como en el caso del sistema Fe-Ni-Mn. Recientemente Kakeshita et al. [34] hallaron que un policristal de Fe-24 % at Ni-4 % at Mn cambia su transformación isotérmica a una atérmica, bajo la aplicación de un campo magnético y, por otra parte, probaron que una presión hidrostática cambia el proceso de transformación de una atérmica a una de tipo isotérmico, en aleaciones ferrosas y no ferrosas tales como Fe-Ni, Cu-Al-Ni y Fe-Ni-Mn. Esto sugiere que ambos procesos están relacionados entre sí de alguna manera.

## **I.4 LAS PROPIEDADES TERMOMECAICAS**

Una combinación de procesos térmicos y mecánicos nos permite obtener una serie de efectos interesantes. A partir de ellos se obtienen las aplicaciones no menos interesantes de las aleaciones con memoria de forma.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



### I.4.2 El efecto superelástico

El efecto superelástico [41, 42, 43, 44, 45] permite obtener la fase martensítica mediante la aplicación de un esfuerzo superior a cierto valor crítico  $\sigma_c$ , siempre y cuando se lleve a cabo a una temperatura superior a  $A_r$ , es decir partiendo de un estado austenítico. Este efecto se representa en la Figura I.10. Este fenómeno se encuentra descrito también en una gráfica de Esfuerzo contra Temperatura, representado por la trayectoria (1) en la Figura I.11. Este mismo esquema muestra cómo el esfuerzo crítico varía linealmente con la temperatura, por lo que la pendiente  $d\sigma/dT$  representa una característica del material [10].

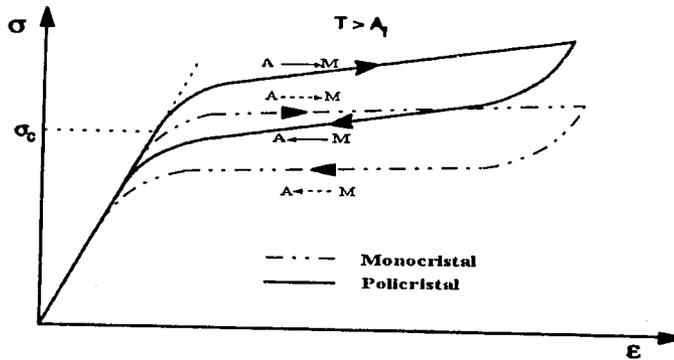


Fig. I.10. Efecto superelástico [3]

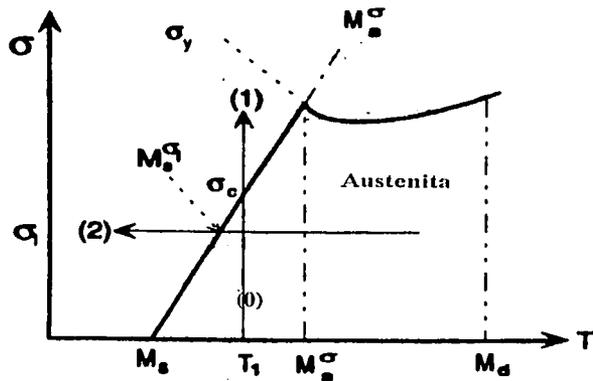


Fig. I.11 Diagrama que muestra el dominio de estabilidad de las fases martensítica y austenítica [3]

Otra información que proporciona la figura I.11 es acerca de la presencia de una temperatura  $M_d$  debajo de la cual la deformación se convierte en plástica [46]. Por otra parte, la aplicación de un esfuerzo mayor a uno crítico  $\sigma_c$  genera variantes orientadas propiciando una deformación que resulta ser reversible, ya que al retirar la carga la martensita se retransforma en austenita. Sin embargo, si se inicia en el estado austenítico a  $T_1 > M_s$  y se aplica una carga  $\sigma_1$  (0) continuando con un enfriamiento por debajo de la temperatura  $M_s^{\sigma_1}$  ( $M_s$  modificada por el esfuerzo), se generan ciertas variantes de martensita (2), “elegidas” por la carga que permiten lograr una fuerte deformación. Al calentar la muestra, hasta el estado austenítico, se recupera el estado inicial de la muestra (0).

En la Figura I.12 es posible apreciar, en una gráfica de esfuerzo contra temperatura, los dominios del efecto memoria de forma y del efecto superelástico. La obtención de cualquiera de ambos fenómenos depende básicamente de la temperatura a la que se aplica el esfuerzo y de que éste esté contenido entre los esfuerzos críticos de deslizamiento.

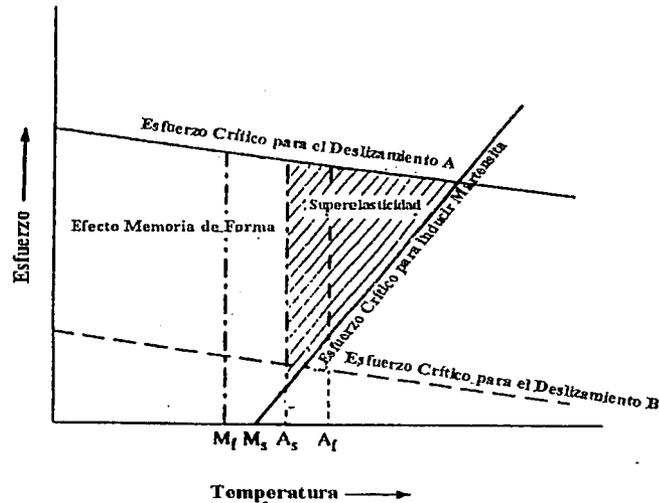


Fig. I.12. Diagrama esquemático esfuerzo-temperatura que representa la región del EMF y del efecto superelástico.[41]

Recientemente O' Handley et al. [47] mostraron en aleaciones ferromagnéticas de memoria de forma de NiMnGa que es posible obtener grandes deformaciones durante la transformación martensítica, mediante la inducción de campos magnéticos. O' Handley propone a través de un modelo [48] que el origen de estas deformaciones se debe a un proceso de movimiento de fronteras de macla.

Existe una confusión en el uso del término pseudoelasticidad. Se denomina pseudoelasticidad a la recuperación de una deformación plástica aparente al retirar la carga a una temperatura constante (es decir que la curva Esfuerzo-Deformación corresponde a un loop) independientemente de su origen. Pseudoelasticidad es un término que abarca tanto el comportamiento superelástico como el de tipo caucho. Cuando un loop cerrado se inicia a partir de una transformación inducida por un esfuerzo bajo carga y se completa con la transformación inversa al retirar la carga se tiene un comportamiento pseudoelástico. Si el loop se debe al movimiento reversible de fronteras de macla en el estado martensítico el fenómeno se considera de tipo caucho [37].

#### I.4.3 El efecto memoria de forma

Este efecto consiste en la recuperación, por calentamiento, de una morfología macroscópica predeterminada a alta temperatura ( $T > A_f$ ) luego de sufrir a baja temperatura ( $T < M_f$ ) una deformación permanente bajo carga [3]. La Fig. I.13 representa un ejemplo macroscópico de este fenómeno, mientras que la Fig. I.14 esquematiza el mismo fenómeno pero a nivel microscópico.

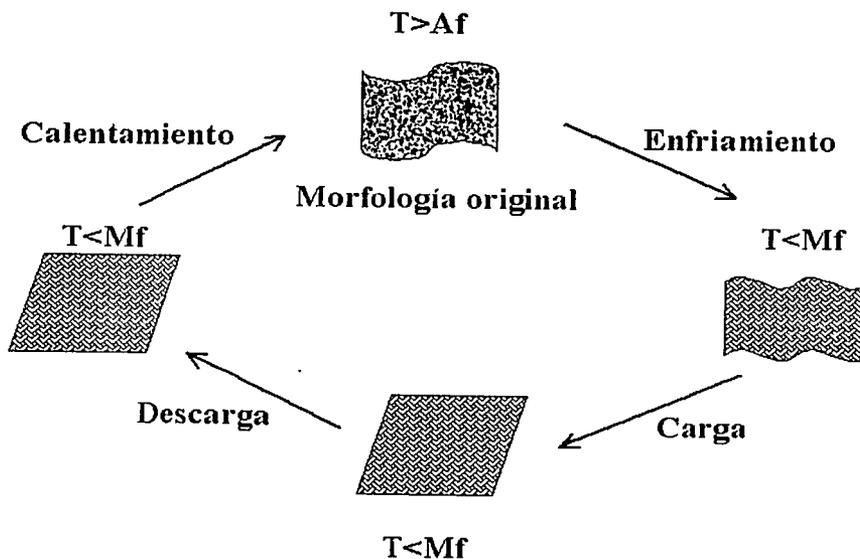


Fig. I.13 Efecto Memoria de Forma a nivel macroscópico.

Este comportamiento tan especial se basa en la existencia de la transformación (martensítica) de fase reversible entre la fase (Austenita) de alta temperatura ( $T > A_f$ ) y la (martensita) de baja temperatura ( $T < M_f$ ). Esta transformación es sin difusión, como ya se ha explicado) y en muchos casos es de tipo martensítico. Un ejemplo en que se presenta este efecto sin una transformación martensítica de por medio es el caso de algunos aceros inoxidables.

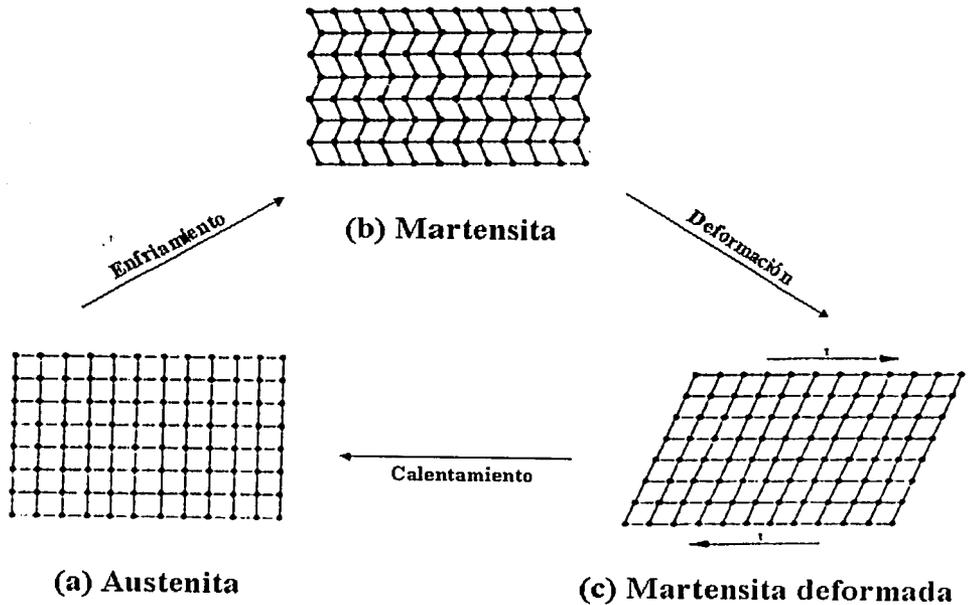


Fig. I.14 Efecto memoria de forma a nivel microscópico [46].

Otro punto de vista de este fenómeno es analizarlo a través de las variantes de martensita para lo cual es necesario observar el diagrama  $T-\sigma-\epsilon$  de la Fig. I.15. Este es un modelo bidimensional que implica dos posible variantes. Esta gráfica muestra en (1) a un monocristal austenítico a alta temperatura ( $T > A_f$ ) con una forma macroscópica inicial. Siguiendo la trayectoria (1)  $\rightarrow$  (2) tenemos un enfriamiento partiendo de alta temperatura hasta el estado martensítico ( $T < M_f$ ). No se ha alterado la forma inicial debido al autoacomodamiento de las variantes de la martensita. La curva (2)  $\rightarrow$  (3) representa la aplicación de una carga y su retiro (3)  $\rightarrow$  (4) en estado martensítico que permite obtener una deformación permanente, gracias a la reorientación de las variantes de martensita. Finalmente

(4) → (1) significa el calentamiento de la muestra recuperándose nuevamente la forma inicial en estado austenítico

Es interesante notar desde el punto de vista mecánico que una vez aplicada la carga, la forma se recupera en el EMF calentando a una temperatura superior a  $A_f$ , habiendo antes deformado a una  $T < M_f$ , mientras que en el caso del efecto superelástico se recupera retirando la carga, a una temperatura  $T > A_f$ .

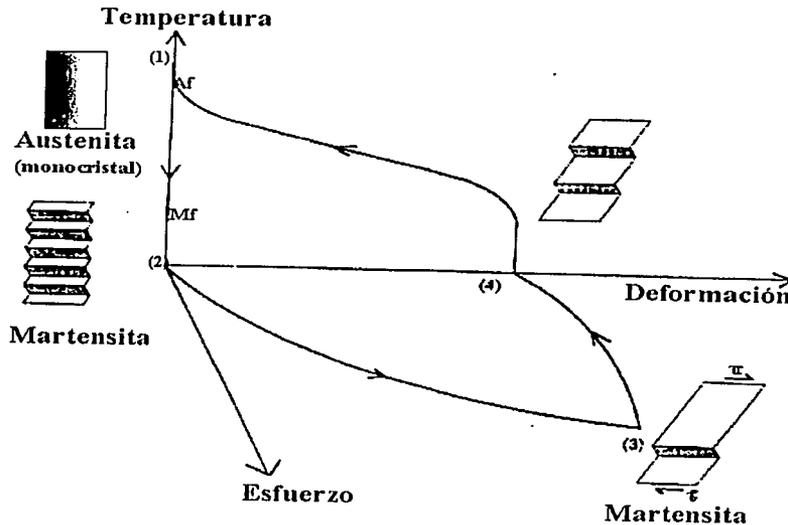


Fig. 1.15 Esquema tridimensional del EMF [3]

#### I.4.4 El doble efecto memoria de forma inducido por esfuerzo

Este fenómeno se describe como el cambio reversible de una forma a alta temperatura a otra forma a baja temperatura por ciclado térmico bajo la aplicación de una carga constante [10]. La Figura I.16 ilustra este efecto.

Imaginemos la forma inicial de la muestra a alta temperatura. En estas condiciones al aplicar un esfuerzo se provoca una pequeña deformación elástica. Dicha carga debe ser incapaz de generar una transformación martensítica, como en el caso del efecto superelástico. A continuación se lleva a cabo un enfriamiento hasta el estado martensítico que permite obtener una deformación relacionada con la formación de variantes de martensita orientadas (carácter autoacomodante de la transformación). Sin retirar la carga, finalmente un calentamiento permite obtener el estado austenítico recuperándose la forma inicial. Esta

descripción puede visualizarse más claramente en la Fig. I.11 y corresponde al ciclo (0)→(2)→(0).

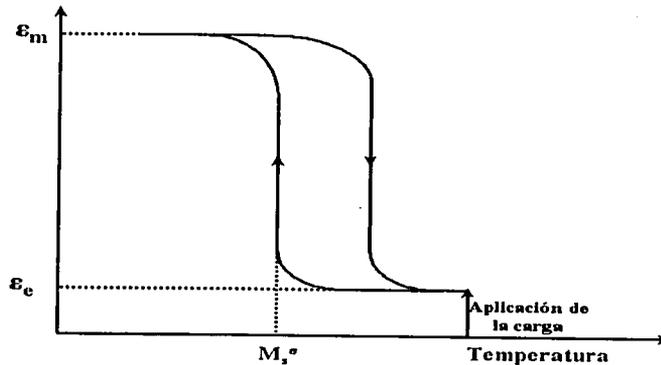


Fig. I.16 El doble efecto memoria de forma asistido  $\epsilon_m$  es la deformación en la fase martensítica y  $\epsilon_e$  es la deformación elástica.[3]

La deformación máxima en la fase martensítica alcanzada está en función de la carga aplicada durante el ciclo, lo que nos indica que existe una relación entre la carga y el tipo de las variantes de martensita que se inducen.[49]

#### I.4.5 El doble efecto memoria de forma

Este efecto consiste en el cambio reversible de una forma inicial del material a alta temperatura a otra forma a baja temperatura en forma espontánea. Este resultado en realidad no es natural, ya que debe ser inducido a través de un tratamiento termomecánico conocido como "Educación" y que consiste en someter al material a un cierto número de ciclos térmicos de calentamiento y enfriamiento bajo un esfuerzo aplicado.

La intención de la aplicación de estos ciclos es crear defectos cristalinos que implican que solo una cuantas variantes, de la veinticuatro posibles, sean elegidas por corresponder a estados que minimizan la energía del sistema correspondiente. En particular la interacción debida a los conjuntos de dislocaciones generados con las variantes formadas inducen a que sólo éstas últimas, producidas por la educación, vuelvan a parecer durante el enfriamiento de cada ciclo. A este mecanismo se debe el "recuerdo" del material a baja temperatura. En este sentido el sistema va reteniendo a baja temperatura cada vez más, conforme aumenta el número de ciclos, su "recuerdo" por un autoacomodamiento particular de variantes martensíticas específicas, de modo que después de concluir el proceso de educación, el

material será capaz de recuperar en forma espontánea, una morfología definida a baja temperatura[24]. De esta manera se tiene una aleación que recupera una forma dada tanto a alta temperatura, debida al EMF, como a baja temperatura, debida al DEMF. La Fig. I.17 representa este efecto en forma gráfica.

La Figura I.18 muestra, mediante un ejemplo, una comparación entre el EMF Y el DEMF.

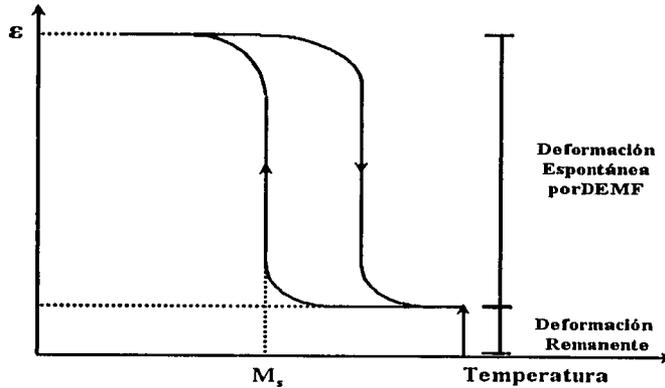


Fig. I.17 Doble efecto memoria de forma[3]

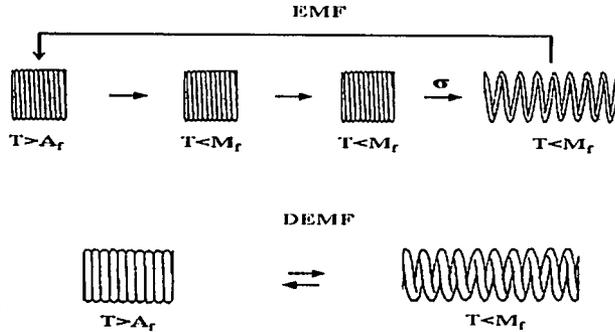


Fig. I.18. Comparación entre los efectos EMF y DEMF [46]

#### I.4.6 Proceso de Educación: método de ciclado térmico bajo carga

El término Educación se refiere al proceso mediante el cual se obtiene el DEMF en una aleación de memoria de forma. Por lo tanto una muestra "educada" es aquella que recibió un tratamiento de este tipo y que por lo mismo es capaz de presentar el DEMF. Existen varios

métodos de Educación, entre los cuales predominan los procesos termomecánicos, sin embargo en este trabajo sólo se considerará el método conocido como de ciclado térmico bajo carga, puesto que éste fue utilizado en el experimento reportado en el capítulo IV.

El proceso de ciclado térmico bajo carga consiste en someter una muestra bajo una carga constante, mientras le son aplicados ciclos térmicos (enfriamiento y calentamiento) entre temperaturas comprendidas en el intervalo  $T < M_f$  y  $T > A_f$  [3]. En este método la muestra que se va a “educar” se sujeta de un extremo (Fig. I.19) mientras que el otro es sometido a un esfuerzo constante. En estas condiciones se aplican los ciclos térmicos que consisten en enfriar el sistema por debajo de temperaturas inferiores a  $M_f$  y posteriormente calentar por arriba de  $A_f$ . En otras palabras, cada ciclo equivale a realizar el doble efecto memoria inducido por esfuerzo. Al producir este efecto un gran número de veces, mediante los ciclos se refuerza a baja temperatura la retención de ciertas variantes de martensita, gracias a un cúmulo de dislocaciones producidas por el esfuerzo aplicado. Como ya se ha comentado anteriormente, estas variantes de martensita se eligen por el sistema, en función de condiciones energéticas. La Figura I.19 ilustra el proceso descrito.



Fig. I.19 Método de ciclado térmico

#### I.4.7 Origen de la aparición del doble efecto memoria de forma

Macroscópicamente el DEMF representa la reproducción espontánea de dos formas: una a alta temperatura y otra a baja temperatura. Microscópicamente sucede algo similar. Al aplicar el proceso de educación y conforme aumenta el número de ciclos térmicos, la obtención de las variantes de martensita favorecidas por el esfuerzo es cada vez más estable. Las variantes de martensita, “elegidas”, de acuerdo a la carga aplicada, durante el proceso de educación se producen como una consecuencia de una asimetría en el estado de esfuerzos internos de la austenita [3]. Existen dos hipótesis acerca de dicha asimetría:

1) Se propone que las variantes aparecen bajo la presencia de vestigios de martensita arriba de Ms y por debajo de Af, lo que facilita elegir la misma variante de martensita [50]. La posible existencia de estos restos de martensita podría deberse a que durante los ciclos de educación se producen cambios en Af y Ms hacia mayores temperaturas. Sin embargo dichos vestigios no han sido observados.[24]

2) Otra posibilidad de formación de las variantes puede deberse a la presencia de defectos cristalinos orientados, sobre todo las dislocaciones que pueden influir en la formación de las variantes de martensita respectivas. Se ha observado después realizar el proceso de educación una gran cantidad de dislocaciones orientadas en la misma dirección. [23].

La segunda hipótesis es más reconocida ya que hay algunas evidencias experimentales como son las dislocaciones orientadas después de la educación. Además, energéticamente ellas disminuyen la energía libre de formación de las variantes favorecidas [51]. Conforme el número de ciclos aplicados aumenta la trayectoria de la transformación, relacionada con las dislocaciones producidas genera estabilidad en la configuración de las dislocaciones y en las variantes de martensita privilegiadas. Si se realizan los ciclos térmicos sin carga se observan dislocaciones sin una orientación común [52]. Aun así se favorecen ciertas variantes, aunque éstas no generan una deformación macroscópica aparente.[3]

Ríos-Jara et al. [24] encontraron en un monocristal de Cu-Zn-Al, después de haberlo sometido a un tratamiento de educación por efecto superelástico, dislocaciones con un vector de Burguers  $\mathbf{b} = [001]_{\beta}$  y un vector de línea  $\mathbf{u} = [111]$ . Las dislocaciones presentan la misma orientación, lo que significa que las dislocaciones favorecen la presencia de ciertas variantes por medio de dos posibles mecanismos:

- 1) El campo de esfuerzos de las dislocaciones induce la nucleación de cierto tipo de variante
- 2) El tipo de dislocaciones presente favorece el crecimiento de ciertas variantes de martensita, compatibles con su vector de Burgers.

Sade et al [51] y Cingolani et al.[53], entre otros autores concuerdan en que los campos de dislocaciones generadas por la educación conllevan a una disminución de la energía libre de formación de ciertas variantes únicamente. Conforme se repiten los ciclos de educación dichas variantes elegidas se estabilizan paulatinamente, dando lugar al DEMF.

Flores-Zúñiga et al [54] estudiando la degradación del DEMF, encuentran que las configuraciones de dislocaciones obtenidas por el proceso de Educación se alteran conforme se produce el DEMF, ya que se provoca movimiento en dichas dislocaciones en la fase austenítica, debido a la temperatura que ésta fase requiere para generarse. Por otra parte, los resultados obtenidos por estos autores ponen en evidencia el hecho de que las dislocaciones generadas por el mecanismo de Educación operan en el DEMF mediante un campo de deformación interno, producido por ellas mismas.

## CAPITULO II

### **ASPECTOS ESTRUCTURALES DE LAS ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA BASE COBRE Y EL SISTEMA Cu-Al-Be**

#### **II.1 INTRODUCCION**

Las aleaciones con memoria de forma poseedoras de interesantes aplicaciones se clasifican en tres familias principales:

- i) Las aleaciones con memoria de forma Ti-Ni
- ii) Las aleaciones de cobre con memoria de forma
- iii) Las aleaciones ferrosas con memoria de forma

*EL SISTEMA Ti-Ni* goza de propiedades tales como ductilidad, resistencia a la tensión, resistencia a la corrosión y biocompatibilidad, cualidades importantes en el campo de las aplicaciones, sobre todo en el campo de la medicina, aunque también se han utilizado en otras áreas. [55]. Probablemente el principal inconveniente para el uso de estas aleaciones sea su alto costo.

*LAS ALEACIONES DE COBRE CON MEMORIA DE FORMA* han sido investigadas en los últimos años, ya que poseen buena conductividad térmica y eléctrica, así como importantes propiedades mecánicas [56]. Algo que resulta atractivo, desde el punto de vista de su aplicación es su bajo costo, en comparación con el de las aleaciones de Ti-Ni, aunque las propiedades mecánicas de éstas últimas sean ligeramente mejores. Esto se debe al gran tamaño de grano y anisotropía elástica, presentes en las aleaciones basadas en cobre [57].

*LAS ALEACIONES DE HIERRO CON MEMORIA DE FORMA O ACEROS CON MEMORIA DE FORMA*, tienen cualidades tales como alta resistencia mecánica, flexibilidad, además de tener un bajo costo. Recientemente han cobrado importancia en el campo de las aplicaciones gracias a sus propiedades magnéticas [58].

## II.2 LAS ALEACIONES DE COBRE CON MEMORIA DE FORMA

Estas aleaciones pueden clasificarse a su vez en tres grupos principales: Cu-Zn, Cu-Al y Cu-Sn. [59]. Cada grupo incluye aleaciones ternarias derivadas que resultan de adicionar un elemento o más, con la finalidad de modificar las temperaturas de transformación y refinar el grano. Las propiedades de los dos primeros grupos son mejores, en lo que se refiere a aplicaciones, ya que las de las aleaciones Cu-Sn carecen de una buena resistencia a tratamientos de envejecimiento a temperaturas no muy altas y, además su transformación martensítica no es suficientemente termoelástica [3].

Estos sistemas pertenecen a un grupo de aleaciones basadas en metales nobles, conocidas como aleaciones electrónicas o de Hume-Rotery caracterizadas porque la estabilidad de sus fases es controlada principalmente por la concentración de electrones de valencia, pasando a segundo término los factores geométricos. La concentración de electrones se expresa como la razón de todos los electrones de conducción al número de átomos e/a. En el sistema Cu-Al, una fase  $\beta$  (Austenita) es estable a alta temperatura con una concentración electrónica e/a cuyo valor se encuentra entre 1.40-1.55 [60].

## II.3 EL SISTEMA Cu-Al

La Figura II.1 muestra el diagrama de fases correspondiente a la aleación Cu-Al, en la zona rica en cobre. En ella se aprecian tanto las fases de equilibrio [3] como las de no equilibrio (con línea punteada) [61].

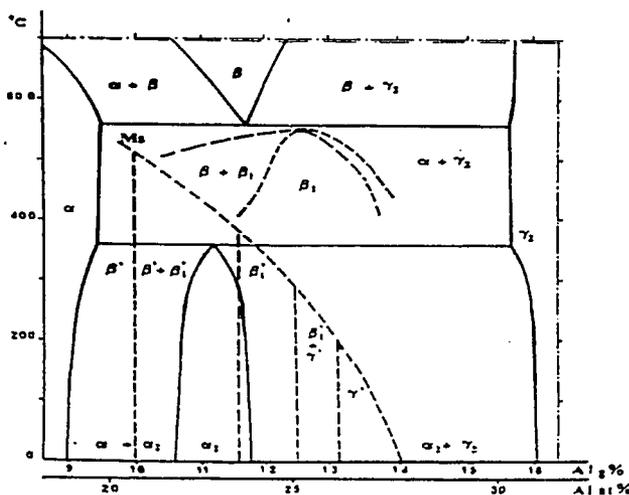


Fig. II.1. Región rica en cobre del diagrama de fases del sistema Cu-Al. [61]

### II.3.1 Las fases de equilibrio en el sistema Cu-Al (zona rica en cobre)

En el diagrama de la Figura II.1 se exhiben cuatro fases de equilibrio que son:  $\alpha$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta$  y  $\gamma_2$ . Sobre estas estructuras podemos decir lo siguiente:

LA FASE  $\alpha$  tiene una estructura FCC y presenta dos morfologías distintas. Una de ellas es de tipo acicular a alta temperatura, mientras que la otra, a baja temperatura, muestra una forma de bastón. Esta fase es maleable y su dureza aumenta con la cantidad de aluminio presente. [62].

LA FASE  $\alpha_2$  posee desde el punto de vista atómico, dos subestructuras, una unidimensional de un largo período combinada con una del tipo FCC [61, 62, 63, 64].

LA FASE  $\beta$  presenta diversas estructuras dependiendo del intervalo de temperatura en que se encuentre. A alta temperatura es una estructura del tipo CsCl desordenada y se le conoce como la estructura A2. Sin embargo, al disminuir la temperatura se alcanza un estado ordenado, obteniéndose la fase B2, cuya estructura también es BCC con un parámetro de red  $a_\beta=0.291\text{nm}$ . Cabe mencionar que la estructura ordenada genera líneas extra de difracción con respecto a la desordenada. Estas líneas se relacionan con la presencia de una superred. Abajo de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , aproximadamente, se produce otro cambio de orden obteniéndose la estructura  $\text{DO}_3$  ( $a_{\beta 1}=0.582\text{nm}$ ). En algunas aleaciones existe un orden denominado  $\text{L}_{21}$ . Todas estas estructuras, de la fase  $\beta$  se ilustran en la Figura II.2. Es importante mencionar que estos últimos ordenamientos de estructura corresponden a ciertas composiciones estequiométricas del tipo  $\text{Cu}_3\text{Al}$ , por lo que para el caso del orden  $\text{DO}_3$  se debe cumplir la composición  $(\text{CuX})_3\text{Al}$ , mientras que para el orden  $\text{L}_{21}$  (tipo Heusler) se tiene la composición  $\text{Cu}_2\text{XAl}$ , donde X es el tercer elemento.

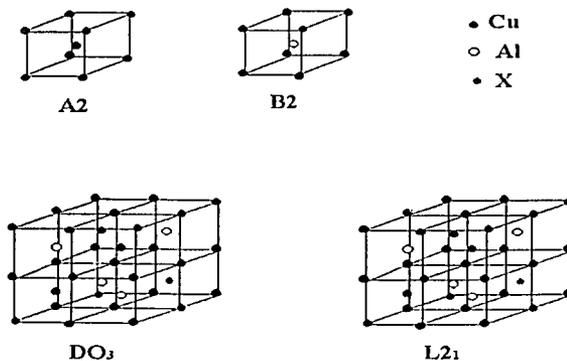


Fig. II.2. Tipos de orden para la fase  $\beta$  [65]

LA FASE  $\gamma_2$  posee una estructura cúbica bastante compleja con un parámetro de red  $a_{\gamma_2} = .877\text{nm}$  (tres veces mayor que la fase B2). Esta estructura se recomienda imaginarla en término de dos aglomerados de átomos diferentes de 26 átomos cada uno. El aglomerado mostrado en (a) se sitúa en el origen, en una estructura cúbica. El aglomerado mostrado en (b) se sitúa alrededor del centro del cubo[66]. Otra forma de visualizar esta estructura es considerando un supercubo conformado por 27 cubos tipo BCC. Su estabilidad se encuentra entre 16 y 20 % en peso de aluminio y obedece a la composición estequiométrica  $\text{Cu}_3\text{Al}_4$ . La Figura II.3 proporciona una idea de cómo construir la estructura de esta fase.

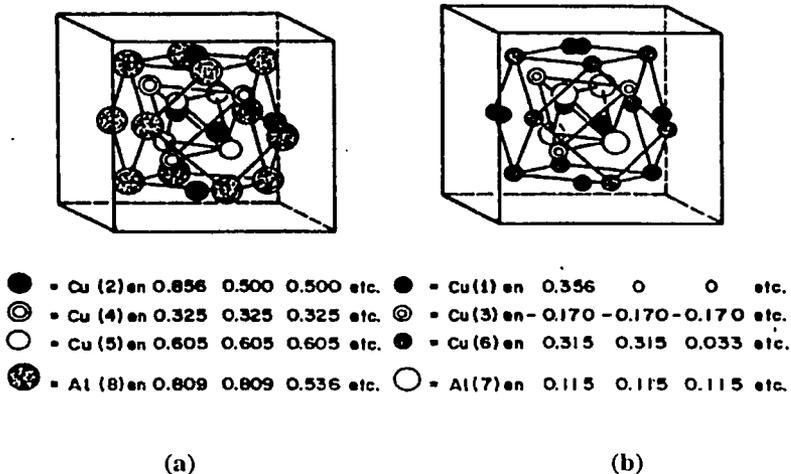


Fig. II.3 Celda unitaria de la fase  $\gamma_2$  (a) Aglomerado situado en el origen; (b) Aglomerado situado en  $(1/2, 1/2, 1/2)$ . [66]

### II.3.2 Las fases metaestables

Al realizar un enfriamiento rápido partiendo de la fase beta, obtenemos la fase martensítica, metaestable. Dependiendo de la composición y del orden de la fase  $\beta$  se pueden obtener cinco regiones de martensita, que se muestran en el diagrama de fases. A continuación se sintetizan en la Tabla II.1 los diferentes tipos de regiones y de fases de martensita:

**TABLA II.1**  
**TIPOS DE MARTENSITA**

Tipo de Martensita	Estructura	Herencia de	%wt Al/%atAl
$\beta'$	9R Desordenada	$\beta$	9-10/18.9-20.7
$\beta'+\beta'_1$	9R Des. y 18R Ord.	$\beta$ y $\beta_1$ (DO3)	10-11.6/20.7-23.6
$\beta'_1$	18R Ordenada	$\beta_1$	11.6-12.5/23.6-25.2
$\beta'_1+\gamma'_1$	18R y 2H Ordenadas	$\beta_1$	12.5-13.2/25.2-26.4
$\gamma'_1$	2H Ordenada	$\beta_1$	13.2-14/26.4-27.7

### II.3.2.1 La martensita $\beta'$

La martensita  $\beta'$  es desordenada y su estructura sigue una secuencia de planos atómicos compactos:

**ABC BCACAB**

Donde A, B y C representan las tres posibles posiciones de los planos compactos, dando como resultado la estructura 9R (Fig. II.4) de simetría ortorrómbica. Su malla tiene 18 átomos y sus parámetros de red son [67]:

$$a = 0.4493\text{nm}; b = 0.2594\text{nm}; c = 1.906\text{nm}$$

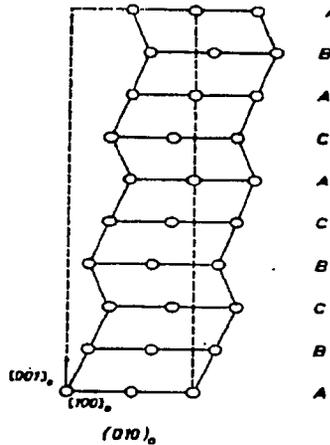


Fig.II.4 Esquema que representa la estructura 9R. [3]

### II.3.2.2 La martensita $\beta_1'$

La martensita del tipo  $\beta_1'$  posee la misma secuencia de planos que  $\beta'$ , pero heredando el orden  $DO_3$ . Debido a esto es necesario distinguir entre seis planos compactos, en vez de los tres, el caso anterior. Estos planos son A, A', B, B', C y C'. Los planos primados se diferencian de los no primados solamente por la distribución de los átomos en las mismas posiciones. La secuencia correspondiente de los planos seguida por esta estructura es



El resultado de este empaquetamiento es una estructura denominada 18R para la cual se ha propuesto describirla alternativamente como una red monoclinica ó una triclínica (Fig. II.5), cuyos parámetros se listan en la tabla II.2 [68]. Ver Fig. II.5 y tabla II.2.

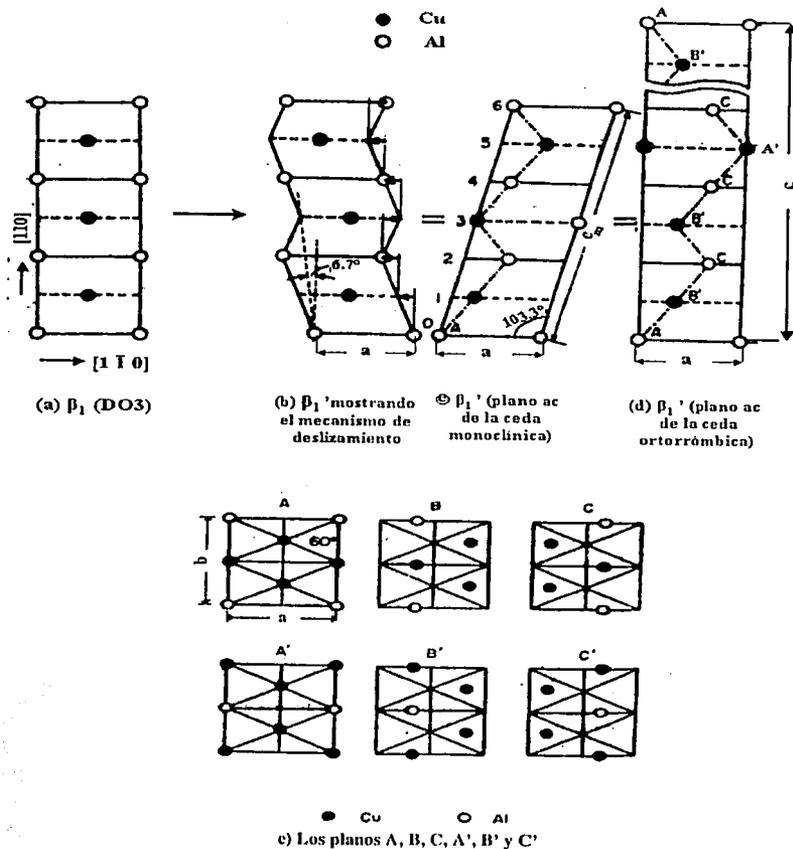


Fig. II.5 Estructura 18 R. [69]

TABLA II.2  
ESTRUCTURA

TRICLÍNICA	MONOCLÍNICA
$a_0 = 1.0392 \text{ nm}$	$a_1 = 0.4493 \text{ nm} = a$
$b_0 = 0.5196 \text{ nm} = 2b$	$b_1 = 0.5196 \text{ nm} = 2b$
$c_0 = 0.4252 \text{ nm} \approx c_1$	$c_1 = 0.4250 \text{ nm}$
$\alpha = 89.8^\circ$	
$\beta = 87.1^\circ$	$\beta = 86.9^\circ$
$\gamma = 120^\circ$	

Nótese que tanto  $b_0$  como  $b_1$  equivalen a  $2b$ , por lo que la malla de 18 R tiene una multiplicidad de 72 (18 átomos por 4).

### II.3.2.3 La martensita $\gamma'$

Este tipo de martensita posee las mismas características de orden que  $\beta_1'$ , pero la secuencia de apilamiento es hexagonal ABAB con estructura 2H.

#### ABAB

Se caracteriza por manifestar una transformación menos termoelástica que en el caso anterior, implicando la presencia de un ciclo de histéresis tipo "Burst" (ver sección I.2.4).

## II.4 OBTENCION DE LA MARTENSITA MEDIANTE UN ESFUERZO EXTERNO

La obtención de la martensita en los casos descritos anteriormente, se realiza por enfriamiento rápido y es importante tomar en cuenta la composición de la aleación. Sin embargo, es posible generarla por la aplicación de un esfuerzo partiendo de una martensita ya existente o de la fase  $\beta$ . Un ejemplo de esto es el trabajo realizado por Otsuka et al. [37, 70] sobre un monocristal de Cu-Al-Ni. Estos autores han encontrado que se propician dos transformaciones martensíticas inducidas por esfuerzo entre las fases  $\gamma_2$  y  $\beta_1'$  y entre  $\beta_1'$  y  $\alpha_1'$ , fases relacionadas con la superelasticidad ocurrida en ambos casos. La Figura II.6 muestra la obtención de estas fases bajo la aplicación de un esfuerzo.

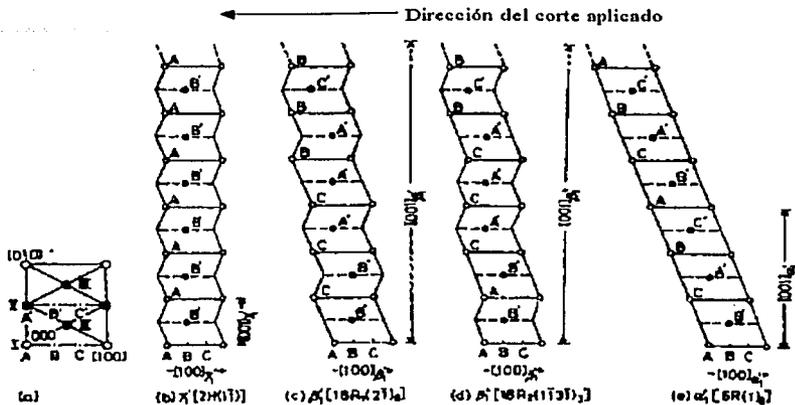


Fig. II.6 Estructuras cristalinas inducidas por esfuerzo en varios monocristales de Cu-Al-Ni. Los círculos blancos representan átomos de aluminio y los oscuros, átomos de cobre. [70]

Estos mismos autores construyeron el diagrama de carga-temperatura, para la misma aleación, que es mostrado en la Figura II.7, donde se aprecian las zonas de dominio de los diferentes tipos de martensitas, lo cual permite visualizar las posibles transformaciones que pueden ocurrir. Las fases entre paréntesis son metaestables y aparecen porque las transformaciones directas entre dos fases estables no ocurren fácilmente. [71]

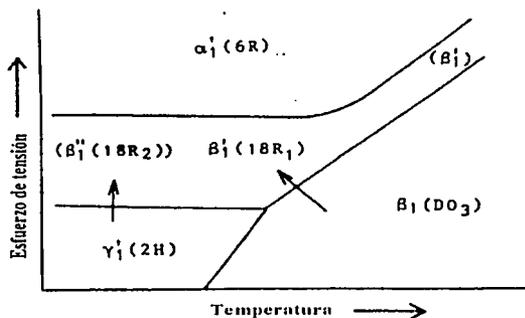


Fig. II.7 Diagrama de fases esfuerzo-temperatura de la aleación Cu-Al-Ni que muestra las zonas de estabilidad de las fases martensíticas y de la fase  $\beta$ . [37]

## **II.5 LA ALEACION Cu-Al-Be.**

### **II.5.1 Introducción**

Se mencionó en la Sección II.3.2 que el orden  $DO_3$  requiere una composición  $Cu_3Al$  para poder hablar de un orden perfecto. Si la composición no corresponde al punto eutectoide se tienen incrementos de aluminio o cobre, por lo que la fórmula anterior no se cumpliría exactamente, sino en forma aproximada. Al adicionar en concentraciones bajas un tercer elemento X, posiblemente Ni o Be, puede considerarse el orden como en el caso binario. Estos átomos de adición sustituyen al cobre por lo que nos aproximamos a la composición  $(CuX)_3Al$ . Esto es siempre y cuando la cantidad de X sea pequeña, porque si es muy grande, tendrá que considerarse un orden tipo Heusler ( $L2_1$ ) con una composición estequiométrica  $Cu_2XAl$ .

### **II.5.2 Adición de un tercer elemento**

La intención de la creación de una aleación binaria es mejorar las propiedades mecánicas, eléctricas, etc. de los elementos puros antes separados. La aleación puede obtener otras características aún mejores al adicionar un tercer o cuarto elemento. Al adicionar un tercer elemento al sistema Cu-Al se busca mejorar la estabilidad térmica y modificar la temperatura  $M_s$ . Se ha observado que esta temperatura es alterada fácilmente al agregar otro elemento o elementos. Un ejemplo de esto consiste en adicionar Níquel al sistema Cu-Al, en sustitución del cobre, en una proporción de aproximadamente 4% en peso, ocurriendo un cambio significativo en el diagrama de fases: la zona estable de la fase  $\beta$  se desplaza hacia las composiciones altas de aluminio, sin cambiar la temperatura correspondiente al punto eutectoide, cuya composición varía de 11.8 a 13.2 % Al. Una consecuencia directa de este cambio es la obtención de la transformación  $\beta$ -9R en lugar de  $\beta$ -2H entre 60 y 200 °C. Esta aleación tiene sus principales aplicaciones cuando se requiere una  $M_s$  alta.

### **II.5.3 El sistema Cu-Al-Be**

Entre las aleaciones de cobre con memoria de forma, el sistema Cu-Al-Be ha sido estudiado recientemente y es único en lo que se refiere a su adaptabilidad en forma de actuadores tanto a alta como a baja temperatura. Su potencialidad es resultado de una pequeña adición de berilio que reduce fuertemente la  $M_s$  pero que no altera prácticamente la composición del eutectoide, mientras que la línea orden-desorden se mantiene también en los mismos valores de temperatura [72], a diferencia de lo que ocurre en el caso del níquel como tercer aleante donde si ocurre un cambio en la composición de la zona de equilibrio de la fase beta. En consecuencia, en el sistema Cu-Al-Be se genera un descenso de 100 °C hacia debajo

de dicha zona, con respecto al diagrama de fases de Cu-Al, manteniéndose la transformación  $\beta$ -18R. Por otra parte, La  $M_s$  se ubica en valores cercanos alrededor de la temperatura ambiente [73] [74]. El diagrama de fases para la aleación Cu-Al-Be obtenida por Belkahla et al [73] es mostrada en la Figura II.8.

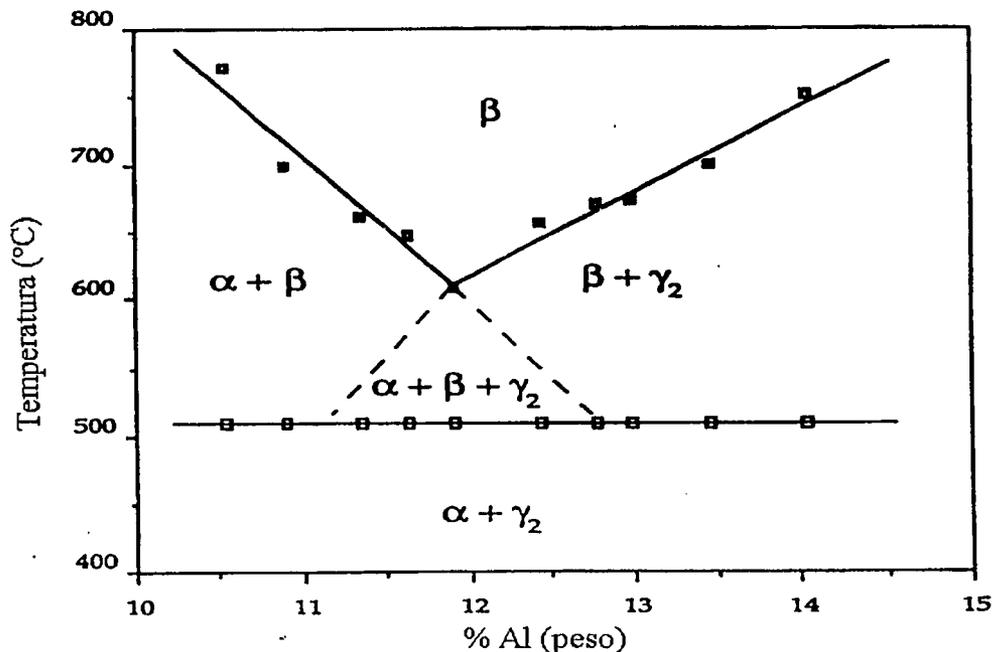
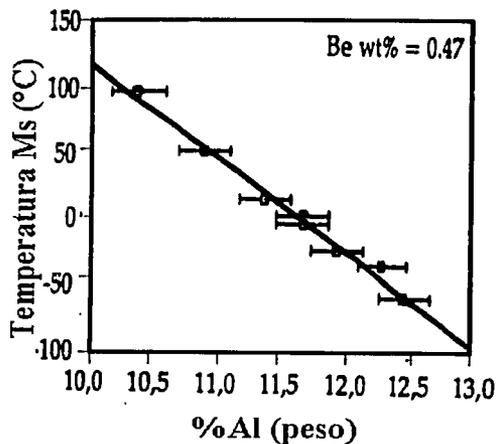


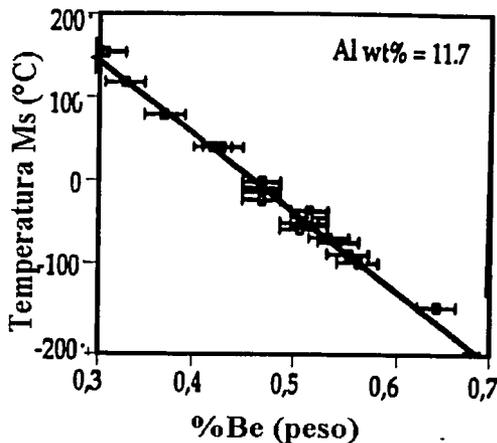
Fig. II.8 Diagrama cuasi binario Cu-Al con 0.47% de berilio [73]

Los pioneros en el estudio de esta aleación son Higuchi et al. [75] y Belkahla et al [72,73]. Ellos hallaron que esta aleación se transforma por debajo de la temperatura ambiente y exhibe una alta resistencia al envejecimiento arriba de 200 °C. Higuchi et al. estudiaron [75] la influencia del contenido de berilio en la fricción interna, módulo de Young y resistencia eléctrica

Otra aportación de Belkahla et al. [74] es el estudio de la variación de la  $M_s$  con el aumento de aluminio o berilio. Las gráficas de la Figura II.9 muestran los resultados y se observa en ambos casos un descenso en la temperatura de transformación.



(a)



(b)

Fig. II.9 (a) Gráfica que muestra la influencia de la cantidad de aluminio sobre la Ms; (b) Gráfica que muestra la influencia de la cantidad de berilio sobre la Ms [74]

## II.5.4 Consideraciones sobre las aplicaciones de la aleación Cu-Al-Be

### II.5.4.1 Antecedentes

Para obtener mayor estabilidad térmica de la aleación Cu-Al, su composición debe aproximarse lo más posible a la eutectoide. Si se tiene una composición con una cantidad menor de aluminio a la que corresponde el eutectoide, existe una tendencia a precipitar la fase  $\alpha$  (hipoeutectoide), mientras que con una mayor proporción de aluminio (hipereutectoide) se forma más fácilmente la fase  $\gamma_2$ . El elegir alguna de estas alternativas depende de la aplicación que se desee realizar. Por otra parte, la composición eutectoide del sistema Cu-Al posee una Ms de 400°C, muy encima de la ambiente, lo cual dificulta su utilización en las aplicaciones.

Se mencionó en la Sección II.5.2 que al agregar níquel a la aleación Cu-Al, el diagrama de fases presenta un cambio en la composición del punto eutectoide, que se recorre hacia la zona rica en aluminio, aunque la temperatura de dicho punto no es alterada. Esta aleación es

apropiada para aplicaciones de alta temperatura (60-200°C), ya que la fase  $\beta$  es muy estable. La  $M_s$  de la composición eutécticoide es 180°C aproximadamente. Sin embargo, si se desea utilizar a bajas temperaturas, no es conveniente, puesto que las propiedades se alteran, ya que para bajar la  $M_s$  se requiere aumentar la cantidad de aluminio, lo que implica alejarse del punto eutéctico. Esto afecta las propiedades de memoria de forma porque beta es menos estable y se favorece la formación de fase  $\gamma_2$ . Además, la martensita obtenida en esta composición es menos termoelástica  $\gamma'$ .

La aleación Cu-Al-Be representa una excelente alternativa respecto a las dos anteriores, puesto que la adición de una pequeña fracción de berilio (2% wt) no modifica significativamente la composición del punto eutéctico. El dominio de la fase beta no es alterado, lo que permite conservar su estabilidad térmica y la transformación  $\beta \rightarrow 18R$ . Por otra parte, la  $M_s$  decrece notablemente y puesto que la transformación no sufre cambios, sus propiedades de memoria de forma no son afectadas. Su  $M_s$  se encuentra entre -200°C y 160°C [74].

#### II.5.4.2 Otras investigaciones acerca del sistema Cu-Al-Be

En 1993, Belkalha et al [73], concluyeron, después de llevar a cabo experimentos de educación, que la aleación Cu-Al-Be mostró un comportamiento muy aceptable en el doble efecto memoria de forma, en comparación con las aleaciones Cu-Al-Ni y Cu-Zn-Al.

En 1995 los autores Flores Zúñiga et al [76] estudiando, mediante técnicas de termpotencia, la estabilidad de la fase  $\beta$  Cu-Al-Be, construyeron un diagrama TTT que permite visualizar la región en que es estable dicha fase, lo cual es útil para las aplicaciones del EMF. A partir de estos resultados, estos autores obtuvieron una temperatura de una reacción peritectoide  $\beta \rightarrow \alpha_2$  existente en el diagrama del sistema Cu-Al-Be, que enriquece el obtenido por Belkalha et al [73] presentado en la Fig. II.8.

En 1997, Chen et al.[77] afirman que una pequeña cantidad de cromo mejora las propiedades de memoria de forma.

En el mismo año, 1997, M.A. Jurado et al [60] con técnicas de rayos X, hallaron que en el sistema Cu-Al-Be, existe una transición orden -desorden de primer orden, al aplicar un enfriamiento rápido, partiendo de la fase B2 y finalizando en la fase DO<sub>3</sub>. Del mismo grupo de investigación, Romero et al. en 1997 [78] verificaron esto, mediante experimentos de dispersión de neutrones. Ellos coinciden al afirmar que el templado debe inducir cambios en el grado de orden atómico de la aleación Cu-Al-Be, siendo mucho más pequeño que en Cu-Zn-Al [79]. Este comportamiento se debe a que la primera, posee una transición de primer orden entre A2 y DO<sub>3</sub>, mientras que la segunda tiene dos transiciones de orden-desorden desde A2 a B2 alrededor de 800 K y desde B2 a L2, a baja temperatura. En ambas aleaciones las

diferencias de entropía entre beta y fases de baja temperatura son independientes de la temperatura de templado  $T_q$ . Las curvas de  $M_s$  como función de  $T_q$  siguen un comportamiento similar, pero con un cambio de signo. Esto lo traducen estos autores como sigue: el templado estabiliza la fase beta en la aleación Cu-Zn-Al, mientras que en el caso del sistema Cu-Al-Be el templado estabiliza la fase martensítica.

En 1999. Somoza et al. [80], con técnicas de calorimetría y aniquilación de positrones, caracterizaron el comportamiento del envejecimiento en el sistema Cu-Al-Be, concluyendo que la energía de migración de vacancias es más alta que en otras aleaciones basadas en cobre, con respecto al sistema Cu-Al-Be. Estos autores coinciden en que la concentración de vacancias contribuyen en forma importante sobre la evolución de las características de la transformación martensítica durante el envejecimiento post- templado de Cu-Al-Be.

Hacia el año 2000 Flores Zúñiga et al [81] presentaron resultados que muestran la buena estabilidad térmica, así como buenas propiedades de memoria de forma que posee el sistema  $\beta$  Cu-Al-Be, en comparación de otras aleaciones con memoria de forma basadas en el cobre, como son Cu-Zn-Al y Cu-Al-Ni. Estos autores construyen una curva TTT que señala la región donde la fase  $\beta$  es estable térmicamente.

## CAPITULO III

### **ESTUDIO DE LA PRECIPITACION DE LA FASE $\gamma_2$ EN ALEACIONES Cu-Al-Be CON MEMORIA DE FORMA**

#### **DESARROLLO EXPERIMENTAL, RESULTADOS Y DISCUSION**

#### **III.1. ESTUDIOS DE MICROSCOPIA OPTICA SOBRE LA PRECIPITACION DE LA FASE $\gamma_2$ EN ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA Cu-Al-Be**

La precipitación de la fase  $\gamma_2$  en este tipo de aleaciones produce efectos tales como el incremento en la temperatura de transformación martensítica, que a su vez implica cambios en el ciclo de histéresis, [82, 83]. Estas modificaciones están relacionadas con cambios en la energía elástica asociada a la formación de las plaquetas de martensita y pérdidas por fricción durante su crecimiento debido a la presencia de los precipitados [84]. Dada la importancia que tiene la presencia de precipitados tipo  $\gamma_2$  en estos materiales, se ha llevado a cabo un estudio sobre este fenómeno, mismo que es descrito en este capítulo.

##### **III.1.1 Descripción del experimento**

El estudio de precipitación se realizó simultáneamente en un material monocristalino así como en uno policristalino de Cu-Al-Be. La composición de ambos fue medida utilizando un espectrómetro de absorción atómica, marca GBC modelo avanta  $\Sigma$ , y con un calorímetro (DSC) marca TA Instruments, modelo 2950 modulated se midió la Ms de ambas aleaciones. La Tabla III.1 contiene las composiciones respectivas y las temperaturas de transformación.

**TABLA III.1**  
**Composiciones y Temperaturas de Transformación**

<b>Material</b>	<b>Composición en peso</b>	<b>Ms (<math>\pm 2^\circ\text{C}</math>)</b>
Monocristal	Cu – 13.87 % Al – 0.84 % Be.	-65
Policristal	Cu – 10.45 % Al – 0.47 % Be	-26

Las muestras en forma de lámina tenían dimensiones aproximadas de 1 cm X 0.5 cm X 1mm. A cada muestra le fue asignado un nombre relacionando el tiempo de envejecimiento, la temperatura del tratamiento, así como el tipo de material (mono o poli, según el caso). Como ejemplo, la muestra marcada con el nombre 25-350 mono corresponde al espécimen monocristalino envejecido por 25 horas a 350° C.

Todas las muestras, se sometieron a un tratamiento térmico que consistió en mantenerlas durante 15 minutos a 750 ° C, con el fin de generar la fase beta en ellas. Posteriormente, se aplicó un templado utilizando agua a temperatura ambiente buscando con ello retener la fase  $\beta$  a esta última temperatura. Ya obtenida la fase  $\beta$  se procedió a aplicar un envejecimiento a cada espécimen durante un tiempo determinado, a una temperatura entre 250° C y 500° C, con el objeto de obtener precipitados de fase  $\gamma_2$ . Cada tratamiento térmico puede ser representado como se indica en la Figura III.1; las Tablas III.2 y III.3 contienen la lista de los tratamientos térmicos aplicados a las diferentes muestras:

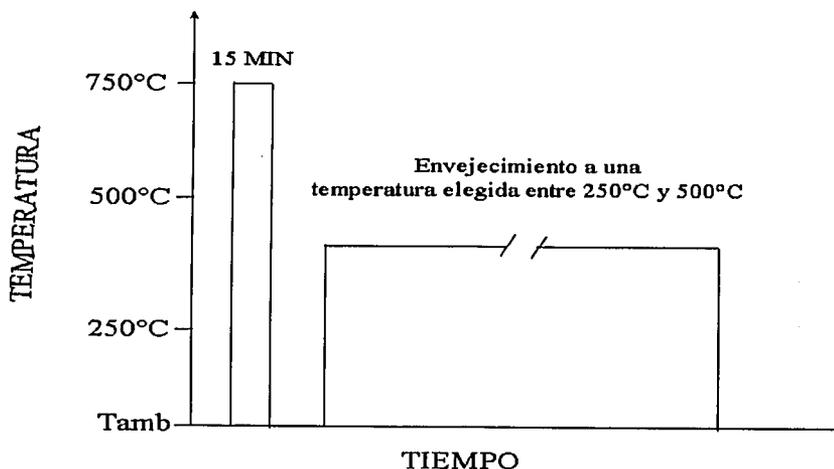


Fig. III.1 Esquemización de un tratamiento térmico aplicado.

**TABLA III.2**  
Tratamientos de Envejecimiento Aplicados a la Muestra Monocristalina

TEMPERATURA ( $\pm 3^\circ\text{C}$ )	TIEMPO (HORAS)			
	100	1000	1500	2000
250	100	1000	1500	2000
300	50	100	200	400
350	50	100	400	

**TABLA III.3****Tratamientos de Envejecimiento Aplicados a la Muestra Policristalina**

<b>TEMPERATURA (<math>\pm 3^\circ\text{C}</math>)</b>	<b>TIEMPO (HORAS)</b>			
250	100	500	1000	2000
300	100	200	800	
350	25	50	100	400
400	1	3	5	10
500	1	5	10	24

Después de recibir el tratamiento respectivo, cada muestra fue preparada para ser observada en un Microscopio Optico marca Olympus modelo AX. El método de ataque utilizado consistió en sumergir las muestras de 30 a 60 segundos en la siguiente solución (100ml): 95ml de etanol + 2g de  $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$

Las muestras fueron observadas empleando el microscopio óptico, ya mencionado. El tamaño de los precipitados fue medido utilizando un analizador de imágenes y los resultados fueron graficados. Adicionalmente se hallaron las ecuaciones de Avrami y las curvas TTT respectivas.

### III.1.2 Resultados Y análisis

Se midió el diámetro de los precipitados calculando posteriormente un valor promedio. A esta medida se le denominará la talla o tamaño del precipitado.

El cálculo de las incertidumbres del tamaño o talla de los precipitados se realizó por desviación estándar y posteriormente se aplicó la fórmula de la incertidumbre de la división, ya que al convertir los valores a micrómetros se aplicó una regla de tres. La incertidumbre de la temperatura se determinó considerando la desviación de  $\pm 3^\circ\text{C}$  que presenta el horno una vez estabilizada la temperatura.

#### III.1.2.1 Microscopía óptica del Monocristal de Cu-Al-Be.

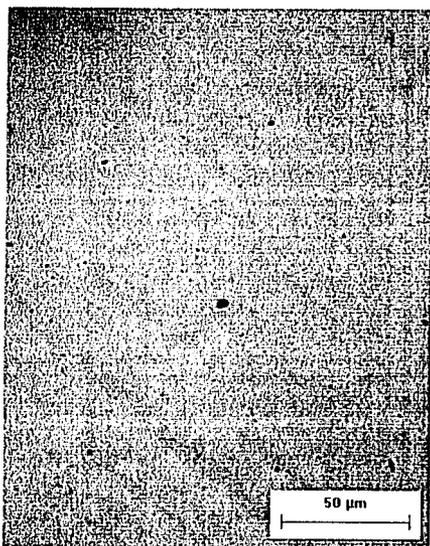
El estudio óptico del monocristal fue llevado a cabo sobre muestras tratadas a  $250^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$  y  $350^\circ\text{C}$ . La realización de estos experimentos tuvo por objeto comprobar el crecimiento que se observó en el estudio equivalente llevado a cabo con el microscopio de transmisión.

El crecimiento de los precipitados a  $250^\circ\text{C}$  presenta una velocidad de crecimiento muy lenta. En la Figura III.2 (a), a 100 horas se observan precipitados con una talla

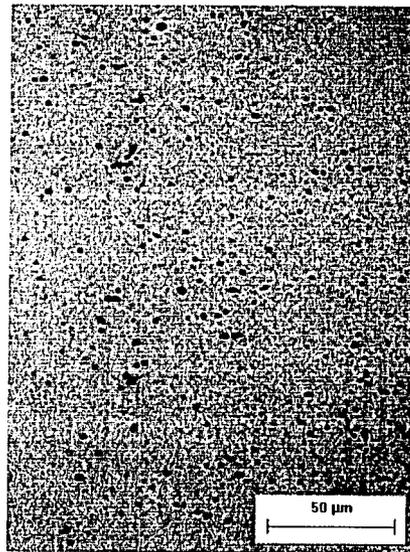
promedio de 700 nm, mientras que a 2000 horas alcanzan una talla promedio de 2  $\mu\text{m}$ .. La Tabla III.4 contiene los resultados obtenidos para este caso.

**TABLA III.4**  
**Monocrystal 250°C**

<b>TIEMPO (HORAS)</b>	<b>TAMAÑO DE PRECIPITADO (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
100	$0.7 \pm 0.04$
1000	$1.6 \pm 0.2$
1500	$1.7 \pm 0.2$
2000	$2.0 \pm 0.2$



(a)



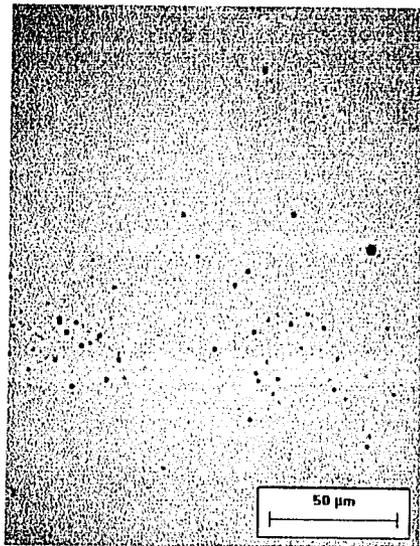
(b)

**Fig. III.2** Precipitados de fase  $\gamma_2$  a 250°C después de (a) 1000 horas; (b) 2000 horas de tratamiento

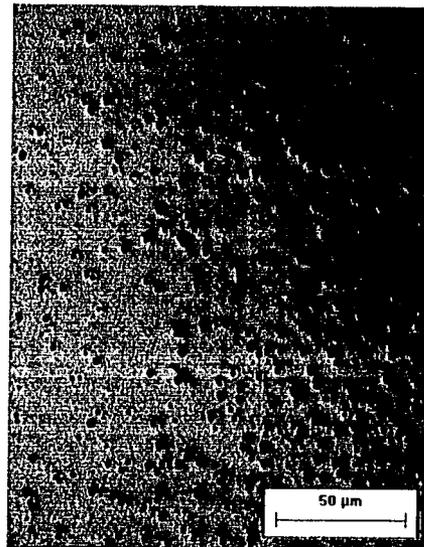
Al aplicar el envejecimiento a 300°C, se encuentra una talla promedio de precipitado mayor que en el caso anterior. El valor promedio observado es de 2  $\mu\text{m}$  a un tiempo de 50 horas, mientras que después de 400 horas se midió una talla promedio de precipitado de 3.7  $\mu\text{m}$ . La Figura III.3 muestra la microestructura obtenida para dos tiempos de envejecimiento distintos y la Tabla III.5 incluye los resultados obtenidos.

**TABLA III.5**  
Monocristal 300°C

TIEMPO (HORAS)	TAMAÑO DE PRECIPITADO ( $\mu\text{m}$ )
50	2.0 $\pm$ 0.3
100	2.9 $\pm$ 0.3
200	3.4 $\pm$ 0.4
400	3.7 $\pm$ 0.4



(a)



(b)

Fig. III.3 Precipitados de fase  $\gamma_2$  a 300°C después de (a) 100 horas, (b) 400 horas de tratamiento.

A 350°C es evidente que a un tiempo de 50 horas, ya existe una talla de precipitado apreciable de 3  $\mu\text{m}$  y a un tiempo de 400 horas de tratamiento se tiene un tamaño de 5.00  $\mu\text{m}$ . La Figura III.4 muestra dos tiempos de tratamiento distintos a esta temperatura y la Tabla III.6 contiene todos los resultados obtenidos.

**TABLA III.6**  
Monocristal 350°C

TIEMPO (HORAS)	TAMAÑO DE PRECIPITADO ( $\mu\text{m}$ )
50	3.0 $\pm$ 0.3
100	4.0 $\pm$ 0.5
400	5.0 $\pm$ 0.5

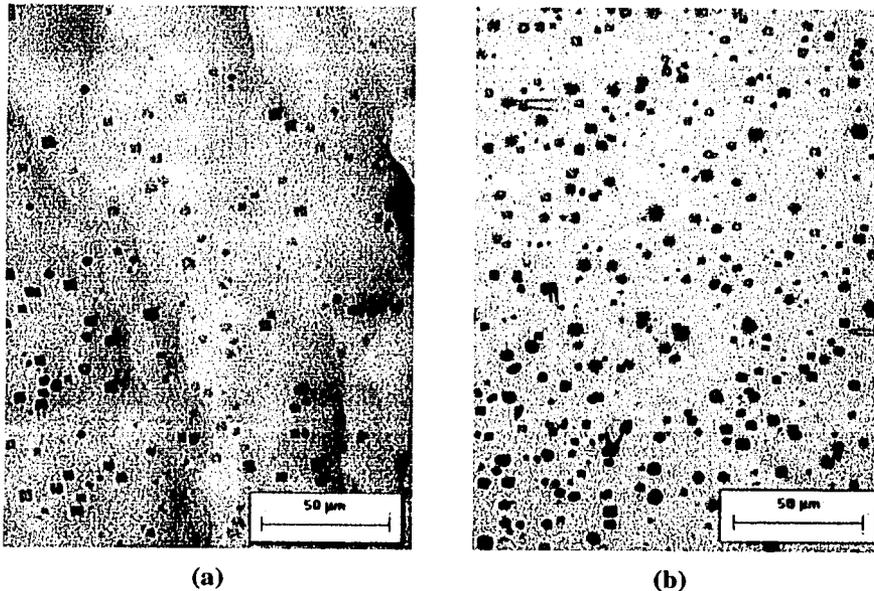


Fig. III.4 Precipitados de fase  $\gamma_2$  a 350 °C después de (a) 100 horas; (b) 400 horas de tratamiento

### III.1.2.1.1 Curvas de crecimiento.

El crecimiento de precipitados coherentes ha sido muy estudiado anteriormente por diversos autores, ya que está relacionado directamente con la necesidad de inducir resistencia en diversas aleaciones (aceros, aleaciones de cobre, etc.). Este problema es enfrentado por primera vez por Ostwald [85] en el año 1900 y su estudio se conoce como maduración de Ostwald. La teoría moderna del engrosamiento de partículas fue desarrollada posteriormente por Lifshitz y Slyozov [86] y por Wagner [87].

Después del período inicial de crecimiento, existe un proceso en el cual las partículas grandes crecen a expensas de las más pequeñas con el fin de reducir la energía libre de interface. La disminución de esta energía induce el crecimiento de los precipitados grandes a expensas de los pequeños. La concentración  $C_a$  en la interface partícula matriz rebasa el valor de equilibrio debido a la curvatura de la superficie. Este mecanismo es descrito por la ecuación Gibbs-Thomson para soluciones sólidas diluidas [9, 88 ]:

$$C_a(r) = C \left( 1 + \frac{2\sigma V_m}{RT r} \right) \quad (\text{III.1})$$

Donde  $C$  es la concentración de equilibrio si la interfase fuese plana,  $V_m$  es el volumen molar de la nueva fase,  $T$  es la temperatura y  $r$  es el radio, suponiendo que se tiene un precipitado esférico y  $\sigma$  es la energía de la interface entre el precipitado y la matriz.

La Ecuación III.1 muestra que la solubilidad es menor para precipitados grandes y más alta para los pequeños. Esta diferencia en la solubilidad genera un gradiente de soluto desde precipitados pequeños hacia los de tamaño mayor, resultando una desaparición de los más pequeños.

La teoría clásica del crecimiento controlado por difusión generada por los autores mencionados Wagner [87], Lifshitz et al. [86] predice que se alcanza una distribución de estabilidad en el tamaño, lo que significa que el radio  $r$  del precipitado engrosará desde un radio  $r_0$  inicial hasta un  $r$  final con respecto al tiempo de acuerdo con la Ecuación III.2.

$$r^3 = r_0^3 + At, \quad (\text{III.2})$$

donde  $A$  es

$$A = \frac{8}{9} \frac{\sigma D C_a V_m}{RT} \quad (\text{III.3})$$

Donde a su vez,  $D$  es el coeficiente de difusión de la matriz.

La obtención de la Ecuación III.2 es un tanto laboriosa por lo que se ha omitido en este trabajo, pero diversos autores, como Martin et al [89], Verhoeven [9] la han reproducido, y otros [88] [90] sólo hacen una demostración sintetizada mencionando principalmente aspectos físicos.

La primera etapa del análisis de los resultados consistió en observar que las gráficas obtenidas representaban funciones de tipo polinómico  $r = r_0 + At^m$ . El cálculo del exponente  $m$  se realizó considerando el logaritmo de esta ecuación y suponiendo que el radio inicial  $r_0$  es cero, puesto que en todos los casos estudiados al inicio de los experimentos no fueron observados precipitados. Por lo tanto:

$$\text{Log } r = \text{log } A + m \text{ log } t \quad (\text{III.4})$$

La Tabla III.7 lista los parámetros obtenidos a partir de la gráfica de la Figura III.5. De acuerdo a estos resultados, el valor promedio para  $m$  fue de  $0.29 \pm 0.03$ , prácticamente el predicho por la Ecuación III.2. Este resultado lleva a la posibilidad de estudiar este caso mediante la teoría clásica de crecimiento de difusión controlada, ya que es muy probable que las condiciones de curvatura, difusión y solubilidad requeridas por esta teoría estén presentes.

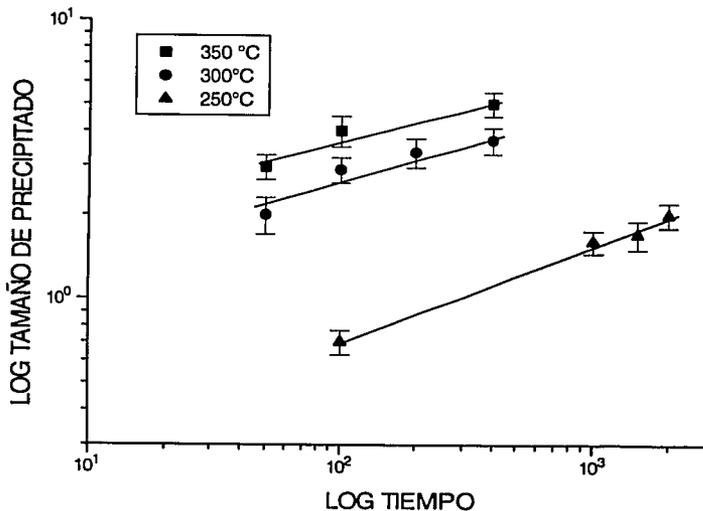


Fig.III.5 Logaritmo del tamaño de precipitado en función del tiempo

**TABLA III.7**  
Parámetros de Crecimiento

Temperatura de tratamiento (±3°C)	m	A(μm/s <sup>1/m</sup> )
250 °C	0.24 ± 0.03	0.01 ± 0.001
300 °C	0.28 ± 0.04	0.7 ± 0.09
350 °C	0.35 ± 0.03	1.2 ± 0.1

### III.1.2.1.2 Curvas de Avrami y curvas TTT.

La siguiente etapa del análisis de los datos consistió en obtener las curvas de Avrami mediante la Ecuación respectiva [91]

$$y = 1 - \exp(-kt^n) \quad (\text{III.5})$$

Donde  $y$  es la fracción transformada,  $k$  es una constante que depende de las velocidades de nucleación de crecimiento, muy sensible a cambios de temperatura y  $n$  es una constante que depende del mecanismo de transformación [93]. Se decidió aplicar esta ecuación fenomenológica debido a su utilidad en la descripción de las cinéticas de transformación de fase en estado sólido [9, 92], ya que la curva correspondiente permite la apreciación de un panorama simple de la cinética del proceso total. Para determinar los valores de  $k$  y  $n$ , se grafica  $\log \log (1/(1-y))$  en función de  $\log$  tiempo (Fig. III.6). La fracción transformada se calculó midiendo el área que llenan los precipitados en las fotografías obtenidas, con respecto al área presentada por la fase beta(DO<sub>3</sub>) en la misma imagen. La Figura III.7 representa las gráficas de la fracción transformada en función del logaritmo del tiempo, generadas por las ecuaciones de Avrami. Cada una de ellas se compone de dos partes: una experimental y otra obtenida por extrapolación.

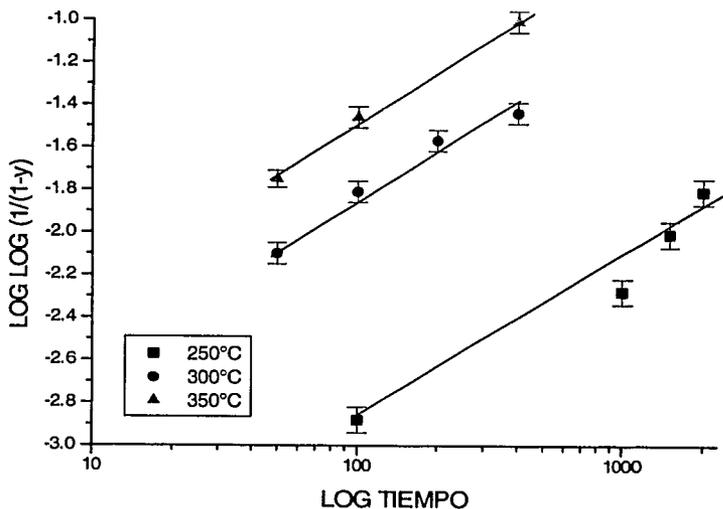


Fig. III.6 Obtención de los parámetros de la ec. De Avrami en el monocristal

Estas gráficas permiten apreciar la rapidez con que se forma la fase  $\gamma_2$  en función de la temperatura. En este caso particular la constante  $k$  varió desde  $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (250 °C) hasta  $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (350°C). La  $n$  promedio obtenida fue de 0.77. La Tabla III.8 contiene los valores

determinados para  $n$  y  $k$ . Burke [91] menciona que el valor de  $n$  puede hallarse por lo general, entre 0.5 y 2.5 y los valores calculados están contenidos en ese intervalo. Como complemento a este resultado, la Figura III.8 muestra las curvas TTT (transformación, temperatura, tiempo) derivadas de las ecuaciones de Avrami que muestran cómo la formación de la fase  $\gamma_2$  se inicia a un tiempo mucho menor a  $350^\circ\text{C}$  que a  $250^\circ\text{C}$ .

**TABLA III.8**  
Parámetros Avrami

TEMPERATURA ( $^\circ\text{C}$ )	$n$	$k$ ( $\text{s}^{-1}$ )
250	$0.77 \pm 0.08$	$1 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-5}$
300	$0.74 \pm 0.06$	$1 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-4}$
350	$0.81 \pm 0.08$	$2 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-4}$

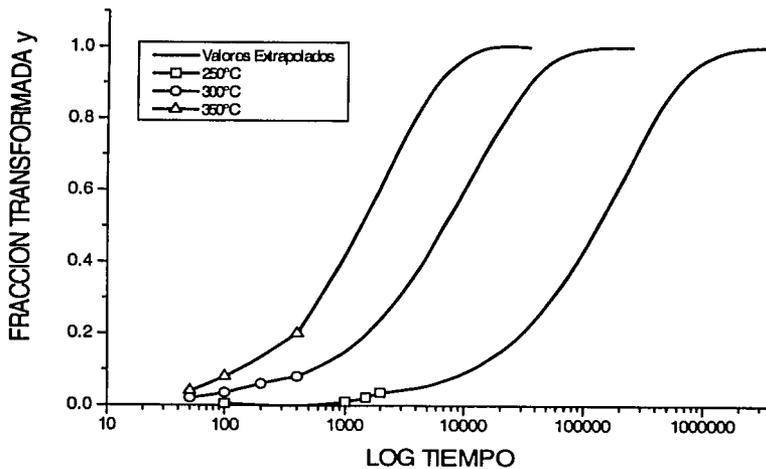
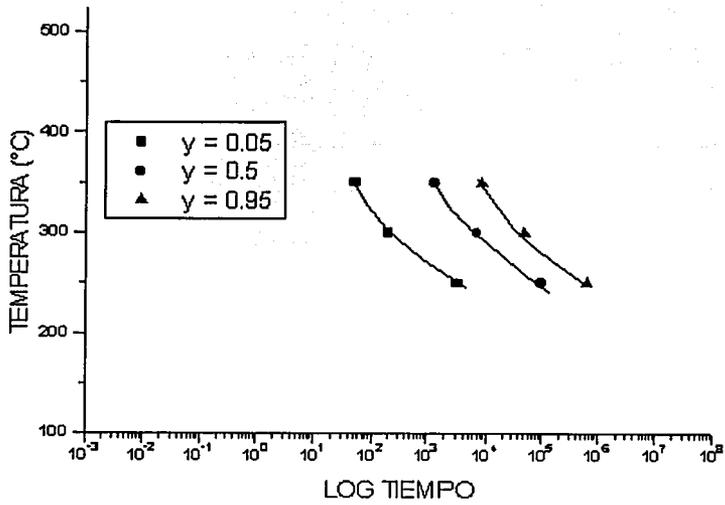


Fig. III.7 Curvas de Avrami para el caso del monocristal



III.8 Curvas TTT para el caso monocristalino.

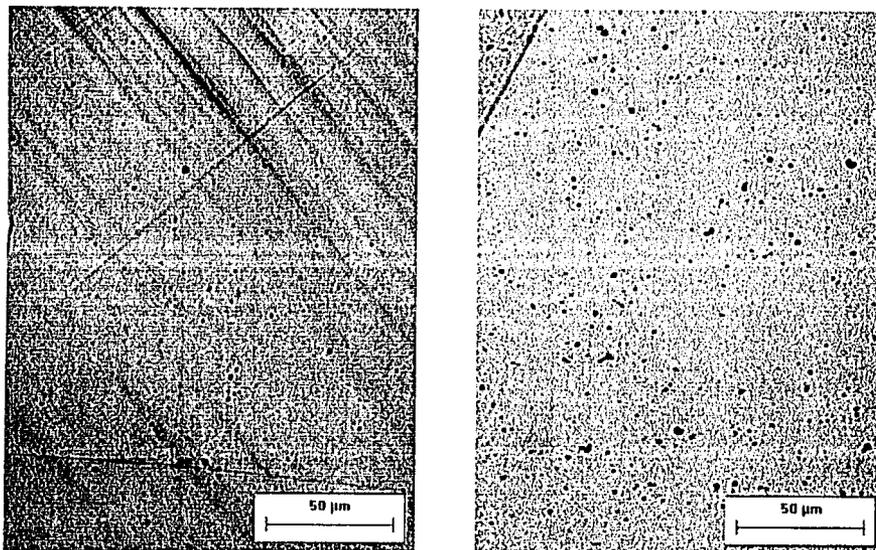
### III.1.2.2 Microscopía óptica del Policristal de Cu-Al-Be

En esta sección se estudiaron las muestras con tratamientos realizados a cinco distintas temperaturas: 250 °C, 300°C, 350°C, 400°C y 500°C. Existe un interés especial por estudiar el tratamiento aplicado a 400°C, ya que en el experimento de educación, realizado en este trabajo y que se describe en el Capítulo VI, se utilizó este material policristalino, al cual se le aplicó un tratamiento térmico precisamente a esta temperatura.

El análisis a 250 °C mostró como resultado una talla promedio de precipitado de 80 nm para un tiempo de tratamiento de 100 horas y 2.50  $\mu\text{m}$  para un tiempo de 2000 horas. La Figura III.9 muestra las fotografías obtenidas para dos diferentes tiempos de tratamiento. La Tabla III.9 contiene los datos obtenidos.

**TABLA III.9**  
**Policristal 250°C**

<b>TIEMPO (HORAS)</b>	<b>TAMAÑO DE PRECIPITADO (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
100	$0.8 \pm 0.08$
500	$1.2 \pm 0.1$
1000	$1.7 \pm 0.2$
2000	$2.5 \pm 0.3$

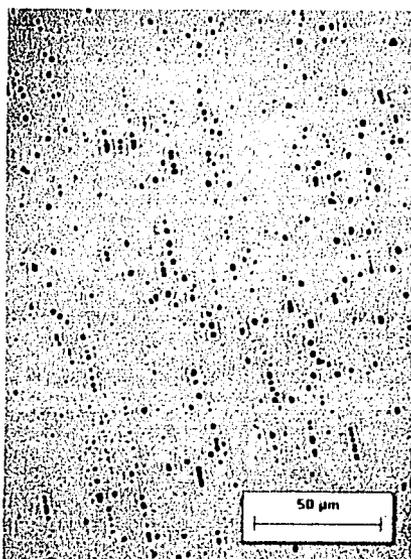


**Fig. III.9** Precipitados de fase  $\gamma$  a 250 °C después de (a) 500 horas; (b) 1500 horas de tratamiento

En el tratamiento realizado a 300 °C se observó mayor rapidez de crecimiento en el tamaño de precipitado que en el caso anterior, puesto que a un tiempo de tratamiento de 100 horas se produjo una talla de precipitado de 2.2  $\mu\text{m}$  y de 4.3  $\mu\text{m}$ , después de 800 horas. La Figura III.10 ilustra el resultado para estos dos tratamientos térmicos y la Tabla III.10 muestra los resultados obtenidos.

**TABLA III.10**  
**Policristal 300°C**

<b>TIEMPO (HORAS)</b>	<b>TAMAÑO DE PRECIPITADO (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
100	2.2 $\pm$ 0.2
200	3.0 $\pm$ 0.3
800	4.3 $\pm$ 0.4



(a)



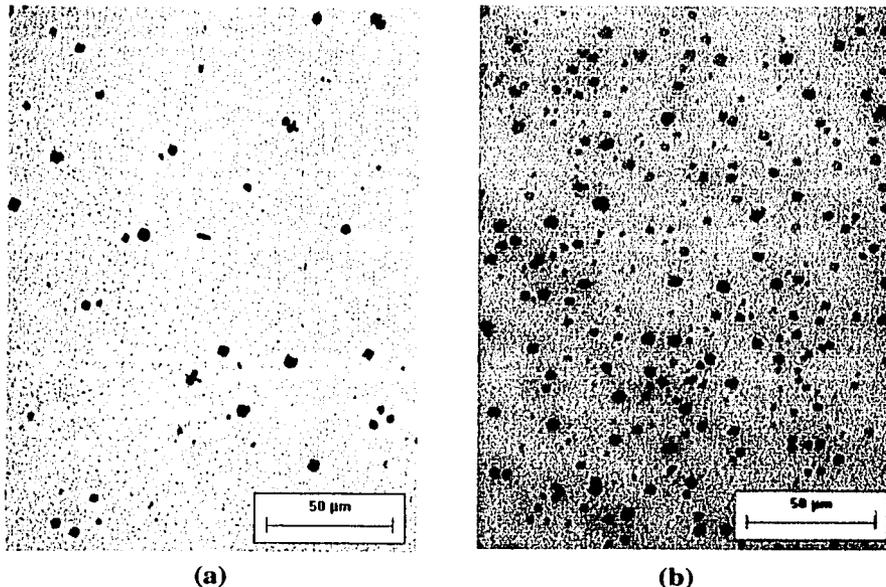
(b)

**Fig. III.10** Precipitados de fase  $\gamma_2$  a 300 °C después de (a)100 horas; (b) 800 horas de tratamiento.

Como resultado de los procesos de envejecimiento realizados a 350°C, se encontró una talla promedio de 2.4  $\mu\text{m}$ , después de mantener la muestra a 50 horas a esta temperatura, mientras que a 400 horas se halló un tamaño promedio de 4.5  $\mu\text{m}$ . La Figura III.11 ilustra este experimento. La Tabla III.11 contiene los resultados respectivos.

**TABLA III.11**  
**Policristal 350°C**

<b>TIEMPO (HORAS)</b>	<b>TAMAÑO DE PRECIPITADO</b> <b>(<math>\mu\text{m}</math>)</b>
25	2.4 $\pm$ 0.2
50	3.2 $\pm$ 0.3
100	3.6 $\pm$ 0.4
400	4.5 $\pm$ 0.5

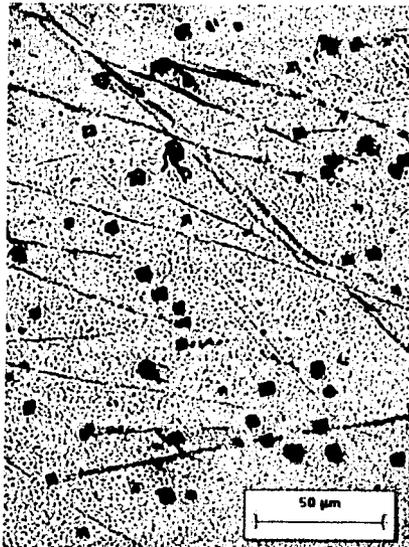


**Fig.III.11** Precipitados de fase  $\gamma_2$  a 350°C después de (a) 200 horas; (b) 400 horas

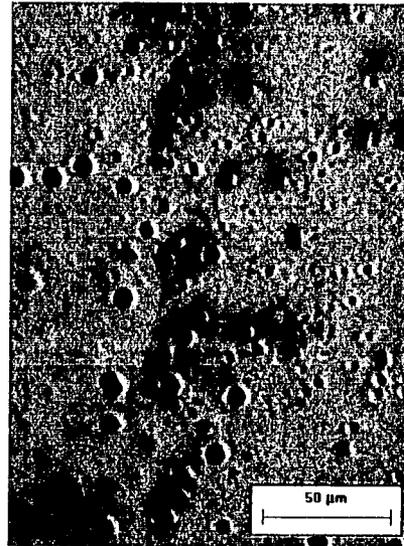
Al término de la aplicación de los procesos de envejecimiento aplicados a 400°C, se obtuvo una talla promedio de 2 μm para un tiempo de 1 hora y de 6.3 μm para un tiempo de 24 horas. La Figura III.12 muestra el resultado para dos tiempos de envejecimiento distintos y en la Tabla III.12 se listan los valores medidos.

**TABLA III.12**  
**Policristal 400°C**

<b>TIEMPO (HORAS)</b>	<b>TAMAÑO DE PRECIPITADO</b> <b>(μm)</b>
1	2.0±0.2
3	3.1±0.3
5	3.4±0.3
10	4.3±0.4
24	6.3±0.6



(a)



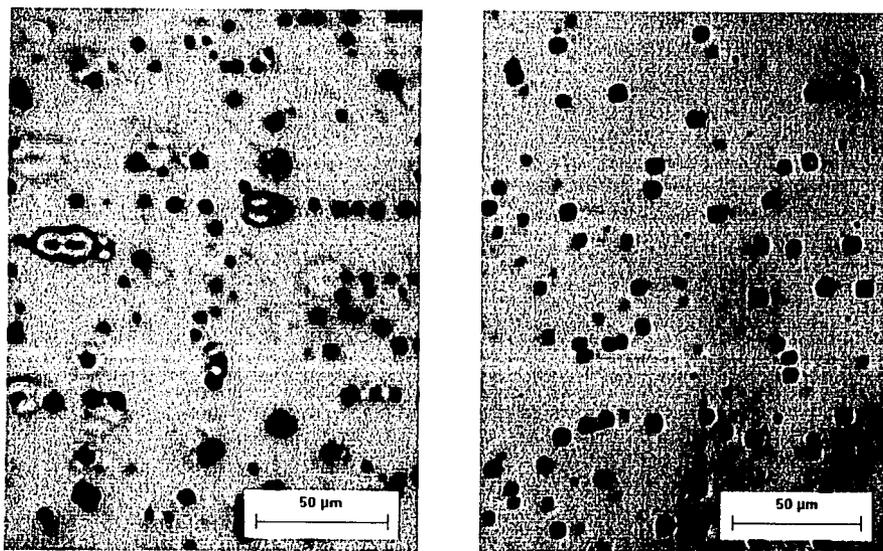
(b)

**Fig.III.12** Precipitados de fase  $\gamma_2$  a 400°C después de (a) 10 horas, (b) 24 horas de tratamiento

Por último, para el caso de la muestra tratada a 500°C, se obtuvo una talla de 3  $\mu\text{m}$  para un tiempo de 1 hora y de casi 7  $\mu\text{m}$  para un tiempo de 10 horas. La velocidad en este caso es mucho mayor que en el caso anterior y adicionalmente en las curvas de Avrami (Fig. III.16) se observa una separación junto con la de 400 °C, con respecto a los demás casos. En la Figura III.13 se presentan dos de los experimentos realizados a esta temperatura. La Tabla III.13 muestra los datos obtenidos para este caso.

**TABLA III.13**  
**Policristal 500°C**

<b>TIEMPO (HORAS)</b>	<b>TAMAÑO DE PRECIPITADO (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
1	$3.0 \pm 0.3$
5	$5.1 \pm 0.5$
10	$7.0 \pm 0.6$



**Fig.III.13** Precipitados de fase  $\gamma_2$  a 500°C después de (a) 5 horas de tratamiento, (b) 10 horas

### III.1.2.2.1 Curvas de crecimiento.

En la Figura III.14 se ha graficado mediante logaritmos la evolución del tamaño de los precipitados en función del tiempo a las cinco temperaturas elegidas. Como ya se mencionó, estas curvas son de tipo polinómico (Ecuación III.2) y el exponente promedio obtenido para este caso a partir de las curvas de la Figura III.14, es  $m = 0.33 \pm 0.03$ , prácticamente igual al valor propuesto por los autores ya mencionados [9, 88, 89, 90]. La Tabla III.14 contiene los parámetros para las curvas de crecimiento.

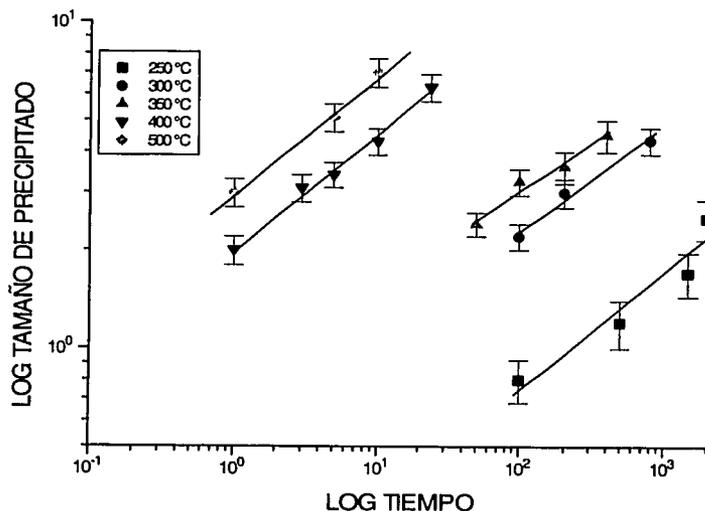


Fig.III.14 Crecimiento del tamaño de precipitado en función del tiempo

TABLA III.14  
Parámetros de Crecimiento

Temperatura de tratamiento (±3°C)	m(± 0.03)	A (μm/s <sup>1/m</sup> )
250	0.34	0.2 ± 0.03
300	0.32	0.5 ± 0.05
350	0.29	0.8 ± 0.07
400	0.35	2. ± 0.2
500	0.34	3. ± 0.3

### III.1.2.2.2 Curvas de Avrami y curvas TTT.

Al igual que en el caso anterior, se calcularon las curvas de Avrami, de acuerdo a la Ecuación III.5, obteniendo una  $n = 0.90$  y una  $k$  que aumentó desde  $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ( $250^\circ\text{C}$ ) hasta  $0.01 \text{ s}^{-1}$  ( $500^\circ\text{C}$ ). La Tabla III.15 incluye estos resultados, la Fig. III.15 muestra la obtención de estos valores y en la Fig. III.16 se aprecian las funciones de Avrami correspondientes. Nuevamente se complementa con una curva TTT

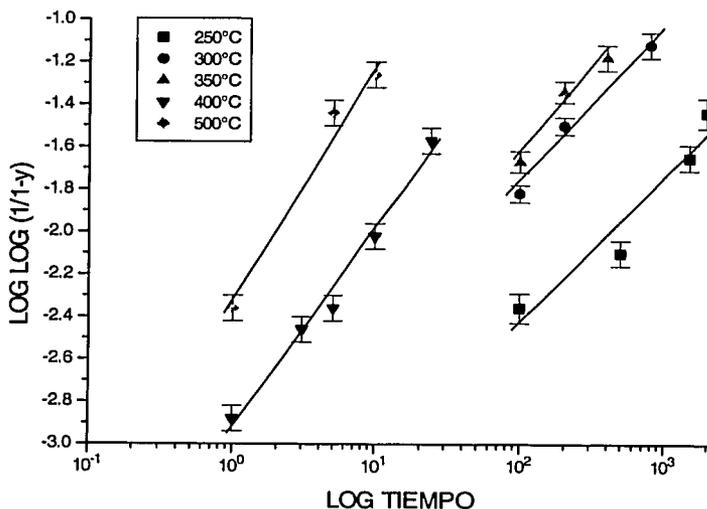


Fig. III. 15. Obtención de los parámetros de la ecuación de Avrami

**TABLA III.15**  
Parámetros Avrami

TEMPERATURA ( $\pm 3^\circ\text{C}$ )	N	K ( $\text{s}^{-1}$ )
250	$0.68 \pm 0.07$	$4.0 \times 10^{-4} \pm 4 \times 10^{-5}$
300	$0.76 \pm 0.07$	$1.0 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-4}$
350	$0.82 \pm 0.09$	$1.0 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-4}$
400	$0.94 \pm 0.09$	$3.0 \times 10^{-3} \pm 4 \times 10^{-4}$
500	$1.1 \pm 0.10$	$1.0 \times 10^{-2} \pm 1 \times 10^{-3}$

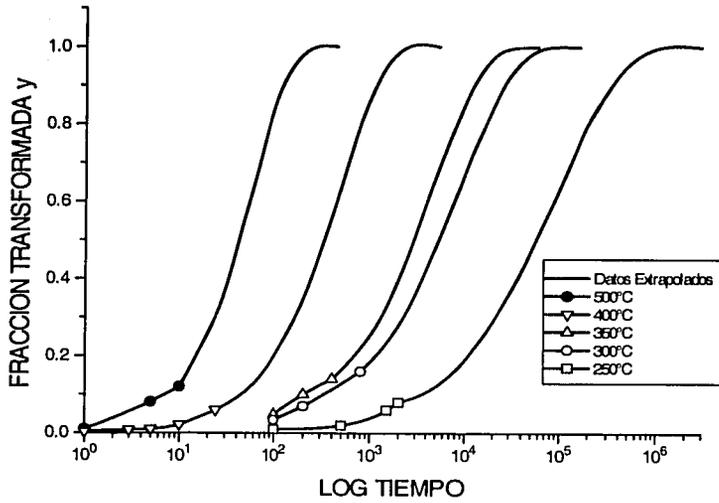
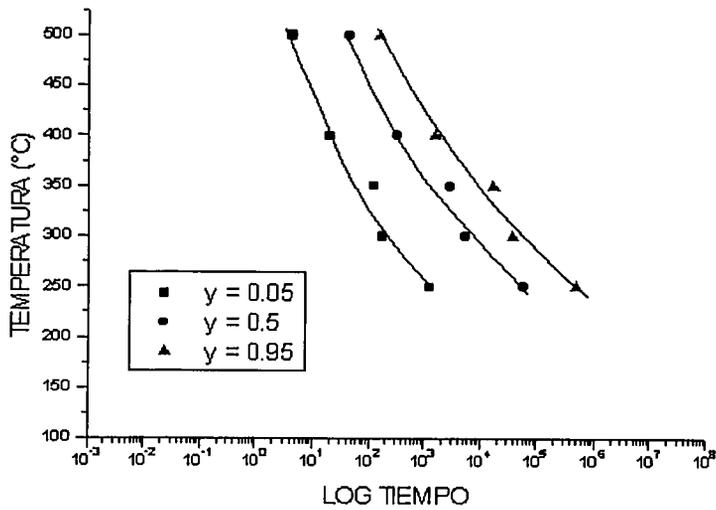


Fig. III.16 Curvas de Avrami para el caso del policristal



III.17 Curvas TTT para el caso policristalino

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### III.2. Estudios de Microscopía Electrónica de transmisión sobre la Precipitación de la fase $\gamma_2$ en aleaciones con memoria de forma Cu-Al-Be.

#### III.2.1 Descripción del experimento

Este experimento se llevó a cabo utilizando los mismos materiales que en el anterior, pero empleando ahora el microscopio electrónico de transmisión. El interés en realizar el estudio con MET está relacionado con la obtención de imágenes más detalladas de la precipitación de la fase  $\gamma_2$  en ambos materiales, así como fotografiar el patrón de difracción correspondiente, que permitirá comprobar la presencia de esta fase.

A partir de una pieza monocristalina o policristalina pulida previamente de un espesor de 80  $\mu\text{m}$  aproximadamente, se obtuvieron muestras en forma circular de 3mm de diámetro

Al igual que en el experimento anterior, todas las muestras se sometieron a un tratamiento térmico que inició con un calentamiento efectuado durante 15 minutos a 750°C, con el fin de producir la fase beta. A continuación se aplicó un templado utilizando agua para enfriar hasta temperatura ambiente, buscando con ello retener dicha fase a esta última temperatura. Ya obtenida la fase  $\beta$  se procedió a aplicar un envejecimiento al espécimen durante un tiempo determinado, a una temperatura elegida entre 250°C y 500° C con el objeto de generar precipitados de fase  $\gamma_2$  (ver el diagrama de fases de la Figura II.1). Cada uno de estos tratamientos térmicos puede ser representado similarmente al mostrado en la Figura III.1 y las Tablas III.16 y III.17 contienen la lista de los tratamientos térmicos aplicados a las diferentes muestras:

**TABLA III.16**

**Tratamientos de Envejecimiento Aplicados a la Muestra Monocristalina**

Temperatura ( $\pm 3^\circ\text{C}$ )	Tiempo					
250	100	250	500	1000	1500	2000
300	50	100	200	400	800	
350	25	100	200	400		
500	1	1.5	3	5	10	

**TABLA III.17**

**Tratamientos de Envejecimiento Aplicados a la Muestra Policristalina**

Temperatura ( $\pm 3^\circ\text{C}$ )	Tiempo (Horas)					
250	100	250	500	1500	2000	
300	100	200	400	800		
350	10	25	50	100	400	
400	1	3	5	10	15	24
500	1	3	5	10		

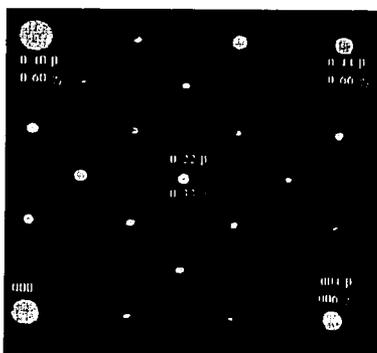
Después de recibir el tratamiento térmico respectivo, cada muestra fue preparada para ser observada en el Microscopio Electrónico de Transmisión. El método de preparación utilizado fue el de electropulido de doble chorro utilizando la siguiente solución: a medio litro de agua se agregaron paulatinamente 250 ml de ácido fosfórico. Posteriormente se adicionaron 250 ml de metanol y por último el agua necesaria para completar un litro de solución.

A fin de conocer la evolución de los precipitados en función de temperatura, las muestras fueron observadas en el Microscopio electrónico de Transmisión marca Philips, modelo CM200, con un voltaje acelerador máximo de 200 KV. A partir de las micrografías de imagen obtenidas, se midió el tamaño de los precipitados.

### III.2.2 Resultados y análisis

#### III.2.2.1 Patrón de difracción

El patrón de difracción de la Figura III.18 corresponde a las fases  $\gamma_2$  y  $\beta$ , puesto que los patrones de difracción de ambas fases coinciden en varios puntos siguiendo una relación de 2/3. Esta micrografía permite comprobar la presencia de ambas fases en los materiales estudiados. Cabe hacer notar que ambas fases coinciden coherentemente y eso se observa en esta micrografía. Además los parámetros de la fase  $\gamma_2$  corresponden al triple de los de la fase  $\beta$  y es por ello que en la red recíproca los puntos correspondientes a  $\gamma_2$  mantienen una relación de 2/3.

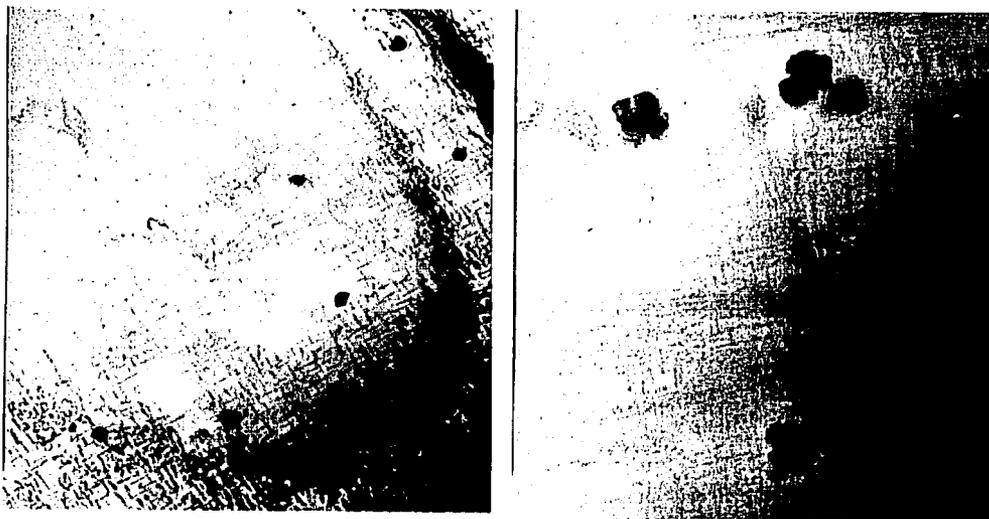


### III.2.2.2 Microscopía electrónica de Transmisión del monocristal de Cu-Al-Be

El crecimiento de los precipitados, a 250°C se presentó una velocidad de crecimiento muy baja, lo que concuerda con lo observado en los casos anteriores. En esta ocasión se aprecia una talla de 350 nm después de 100 horas de tratamiento y un tamaño de 1.22  $\mu\text{m}$  después de 2000 horas. En la Figura III.19 se muestran estos dos casos y la Tabla III.18 incluye los datos obtenidos para este experimento.

**TABLA III.18**  
Monocristal 250°C

TIEMPO (HORAS)	TAMAÑO DE PRECIPITADO ( $\mu\text{m}$ )
100	0.35 $\pm$ 0.03
250	0.55 $\pm$ 0.03
500	0.65 $\pm$ 0.07
1000	1.0 $\pm$ 0.09
1500	1.2 $\pm$ 0.09
2000	1.2 $\pm$ 0.1

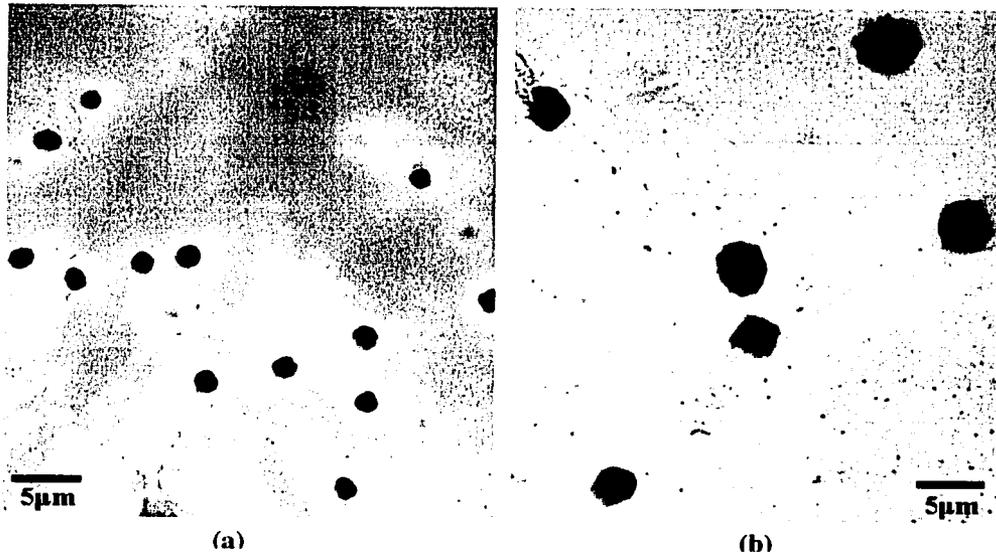


**Fig. III.19** Presencia de precipitados de fase  $\gamma_2$  a 250°C después de (a) 100 horas y (b) 2000 horas de tratamiento.

Después de realizar el tratamiento a 300 °C se encuentra una talla de precipitado de 1.41  $\mu\text{m}$  después de permanecer por 100 horas a esta temperatura, mientras que después de 800 horas se alcanza un tamaño promedio de 4  $\mu\text{m}$ . A 50 horas no fueron observados los precipitados. Comparando con los resultados obtenidos en el estudio óptico se encuentra una similitud. La Figura III.20 ilustra estos dos casos y la Tabla III.19 contiene los datos respectivos.

**TABLA III.19**  
Monocristal 300°C

TIEMPO (HORAS)	TAMAÑO DE PRECIPITADO ( $\mu\text{m}$ )
100	1.4 $\pm$ 0.2
200	2.6 $\pm$ 0.3
400	3.6 $\pm$ 0.3
800	4.0 $\pm$ 0.5

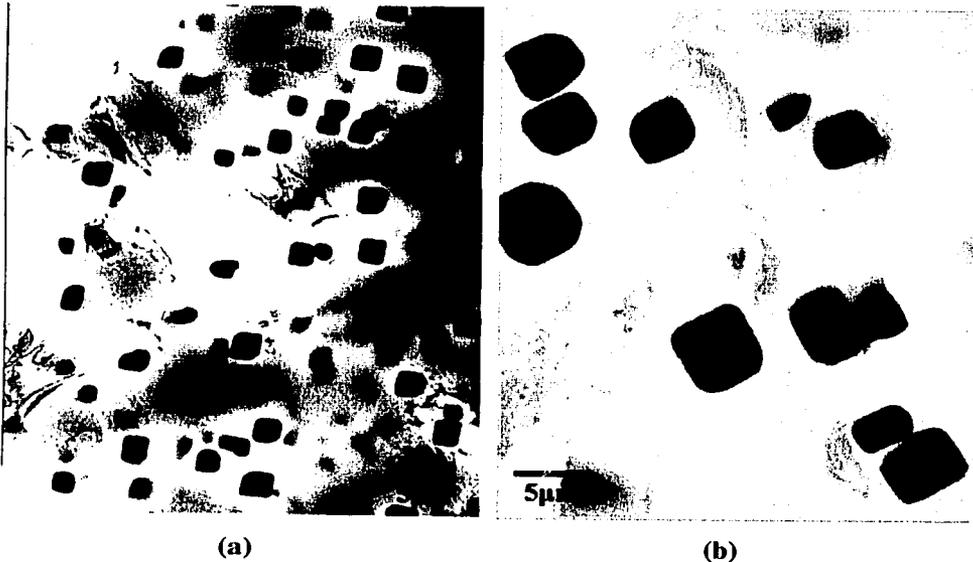


**Fig. III.20** Precipitados de fase  $\gamma_2$  a 300 °C después de (a) 100 horas de tratamiento y (b) 400 horas de tratamiento

En el experimento llevado a cabo a 350 °C se observa una talla promedio de precipitado de 1.9  $\mu\text{m}$  correspondiente a un tiempo de 25 horas y de 6  $\mu\text{m}$  a un tiempo de 400 horas. Comparando con el estudio óptico realizado en las mismas circunstancias al mismo material, se observa que los datos obtenidos para los tratamientos correspondientes son muy similares. En este caso los resultados son reproducibles. La Figura III.21 representa los casos mencionados y la Tabla III.20 los resultados correspondientes.

**TABLA III.20**  
**Monocristal 350°C**

<b>TIEMPO (HORAS)</b>	<b>TAMAÑO DE PRECIPITADO (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
25	1.9 $\pm$ 0.6
100	4.1 $\pm$ 0.9
200	5 $\pm$ 1
400	6 $\pm$ 1

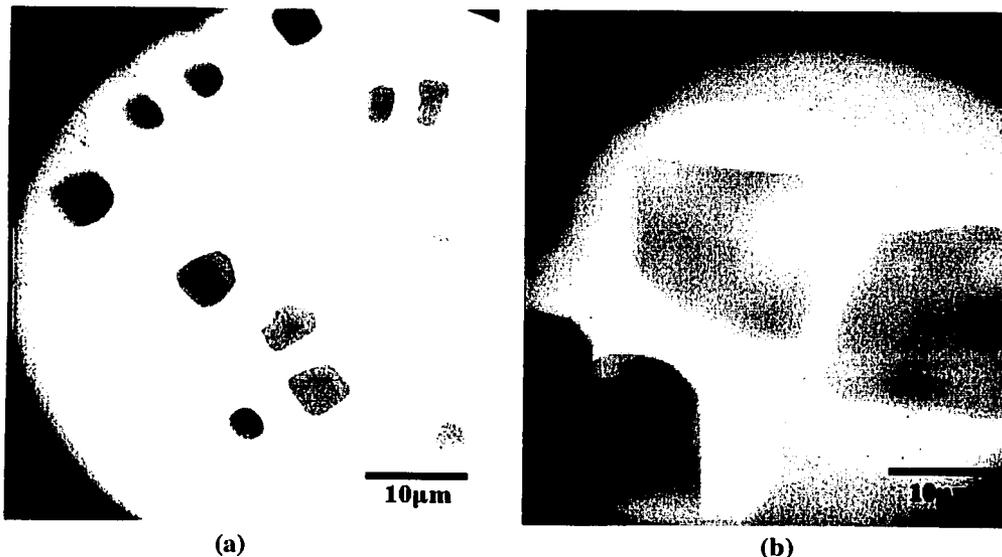


**Fig. III.21** Precipitados de fase  $\gamma_2$  a 350°C después de (a) 25 horas de tratamiento, (b) 400 horas de tratamiento

Finalmente a 500 °C se midió una talla promedio de precipitado de 600nm correspondiente a un tiempo de una hora de tratamiento, mientras que a 10 horas se obtuvo un tamaño de 20 μm, lo cual sugiere una alta velocidad de formación de la fase  $\gamma_2$  en estas condiciones. La Figura III.22 ilustra este experimento y la tabla III.21 incluye los resultados correspondientes.

**TABLA III.21**  
**Monocristal 500°C**

<b>TIEMPO (HORAS)</b>	<b>TAMAÑO DE PRECIPITADO (μm)</b>
1	0.60±0.08
1.5	1.7±0.6
3	4.7±1
5	7.4±1.5
10	20 ± 2



**Fig. III.22** Precipitados de fase  $\gamma_2$  a 500°C después de (a) 3 horas de tratamiento y (b) 10 horas de tratamiento

### III.2.2.2.1 Curvas de crecimiento.

La Figura III.23 muestra las curvas de crecimiento correspondientes a todos los tratamientos térmicos realizados para esta sección. Los parámetros se indican en la Tabla III.22. Al calcular el valor del exponente para las ecuaciones de crecimiento se obtiene  $m = 0.61 \pm 0.06$ . El valor es el doble del esperado, de acuerdo a lo indicado por la literatura [9, 88, 89, 90]. La diferencia entre los resultados con respecto a la teoría puede radicar en que las fotografías de Microscopía de transmisión presentan la desventaja de contar con un área pequeña del material, lo que impide en general tener una buena estadística de los datos. En cambio en el caso de las fotografías obtenidas en los estudios realizados por Microscopía Óptica se dispone de una mayor área de observación, lo que permite lograr una medición más confiable.

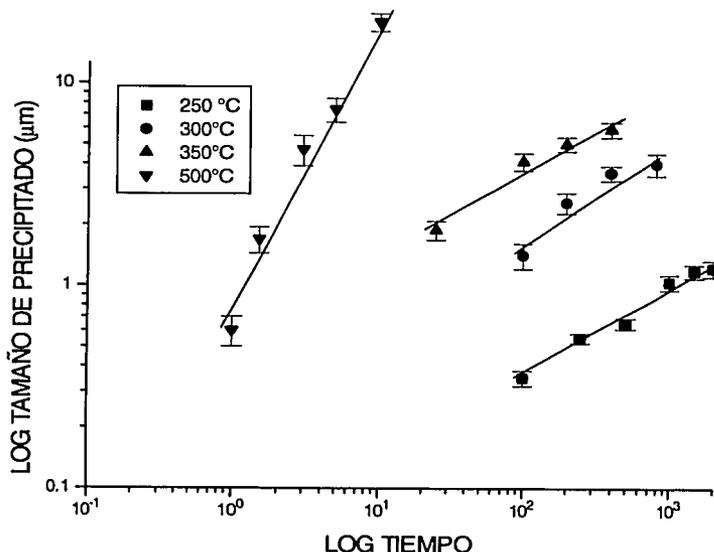


Fig. III.23 Evolución del tamaño de precipitado en función del tiempo para el caso de varias temperaturas en el monocristal

**TABLA III.22**  
Parámetros crecimiento

Temperatura de tratamiento ( $\pm 3^\circ\text{C}$ )	m	A ( $\mu\text{m/s}^{1/m}$ )
250 °C	$0.43 \pm 0.03$	$0.05 \pm 0.001$
300 °C	$0.50 \pm 0.06$	$0.16 \pm 0.01$
350 °C	$0.42 \pm 0.06$	$0.53 \pm 0.01$
500 °C	$1.10 \pm 0.09$	$1.60 \pm 0.09$

### III.2.2.2.2 Curvas de Avrami y curvas TTT

Nuevamente se calcularon las curvas de Avrami (Fig. III.25) para este caso, de acuerdo a la ecuación III.5, obteniendo una  $n$  promedio de  $0.77 \pm 0.06$  y una  $k$  que varió desde  $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ( $250^\circ\text{C}$ ) hasta  $0.03 \text{ s}^{-1}$  ( $500^\circ\text{C}$ ). La Fig. III.24 muestra la gráfica que permitió calcular estos parámetros y la Tabla III.23 los muestra. Las curvas TTT respectivas se ilustran en la Fig. III.26, donde aparentemente la nariz de la curva se sitúa aproximadamente en  $500^\circ\text{C}$ .

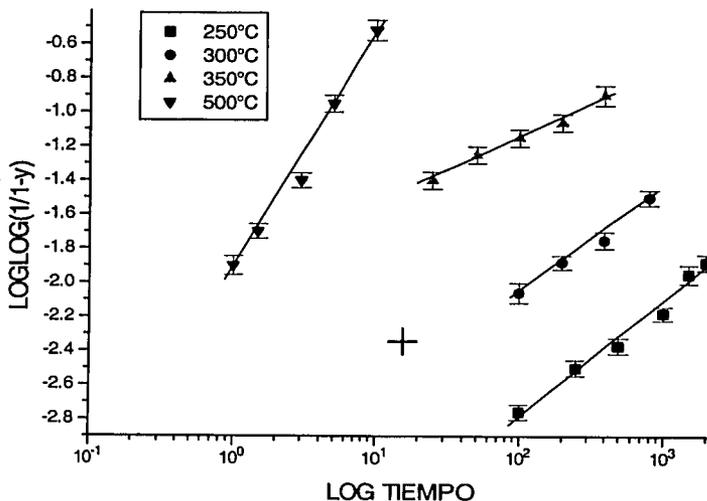
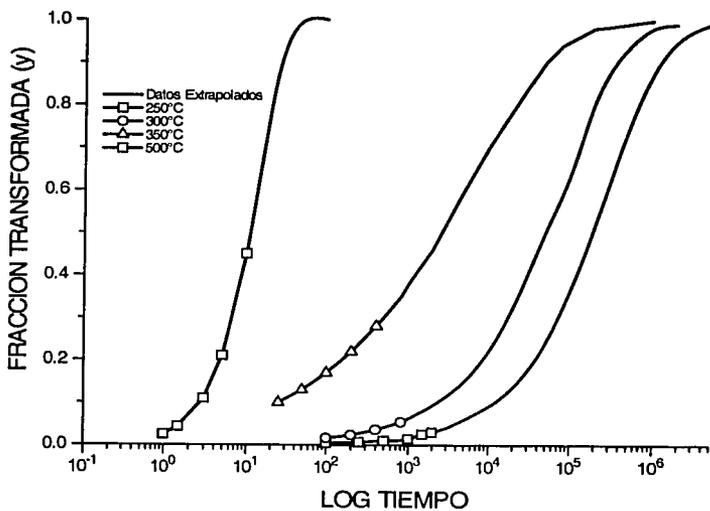


Fig. III.24 Obtención de los parámetros de la ecuación de Avrami

TABLA III.23  
Parámetros Avrami

TEMPERATURA ( $\pm 3^\circ\text{C}$ )	$n$	$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$
250	$0.67 \pm 0.03$	$2 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-5}$
300	$0.60 \pm 0.07$	$1 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-4}$
350	$0.40 \pm 0.05$	$3 \times 10^{-2} \pm 1 \times 10^{-3}$
500	$1.4 \pm 0.1$	$3 \times 10^{-2} \pm 2 \times 10^{-3}$



III.25 Curvas de Avrami para el monocristal de Cu-Al-Be

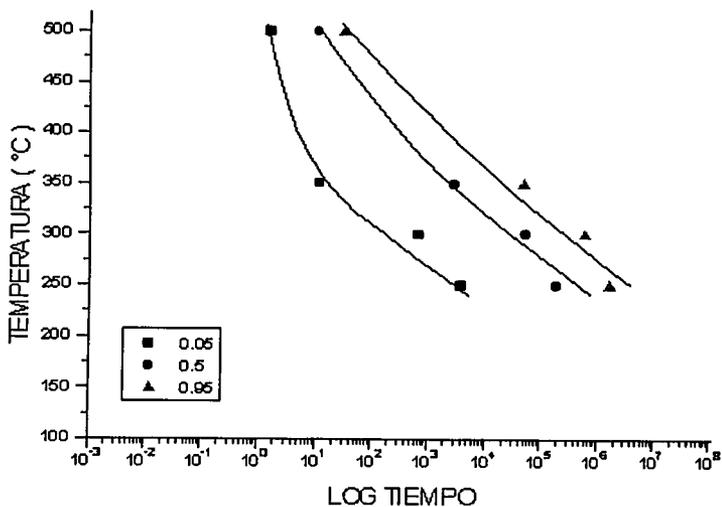


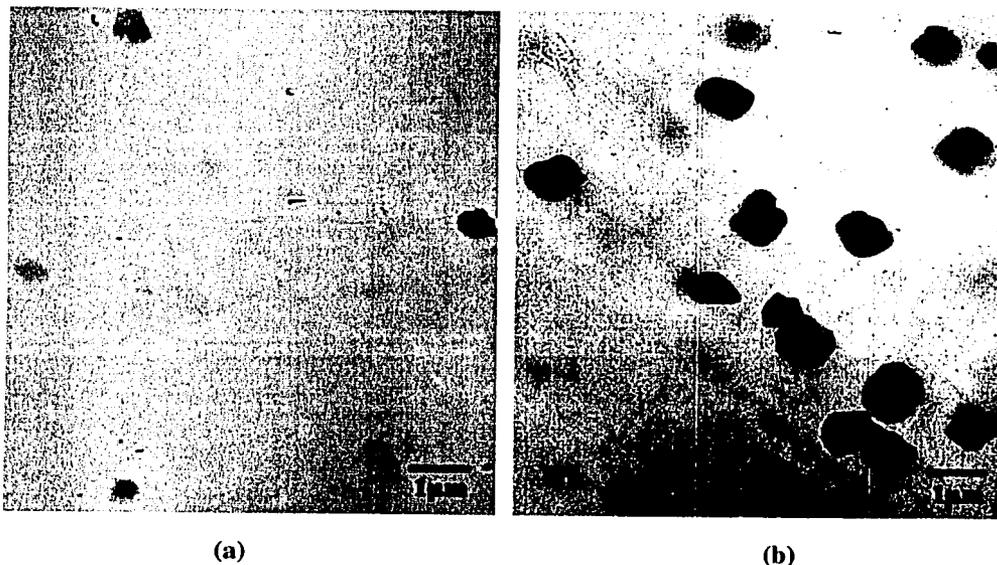
Fig. III.26 Curvas TTT para el monocristal

### III.2.2.3 Microscopía electrónica de Transmisión del policristal de Cu-Al-Be

En el caso del estudio del policristal, el análisis a 250 °C arrojó como resultado una talla promedio de precipitado de 500 nm para un tiempo de 250 horas y de 80 nm para un tiempo de 2000 horas. A 100 horas no se observaron precipitados. La Figura III.27 muestra dos resultados para diferentes tiempos de tratamiento térmico. La Tabla III.24 proporciona los datos obtenidos.

**TABLA III.24**  
**Policristal 250°C**

<b>TIEMPO (HORAS)</b>	<b>TAMAÑO DE PRECIPITADO (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
250	$0.50 \pm 0.04$
500	$0.60 \pm 0.06$
1500	$0.70 \pm 0.07$
2000	$0.80 \pm 0.07$

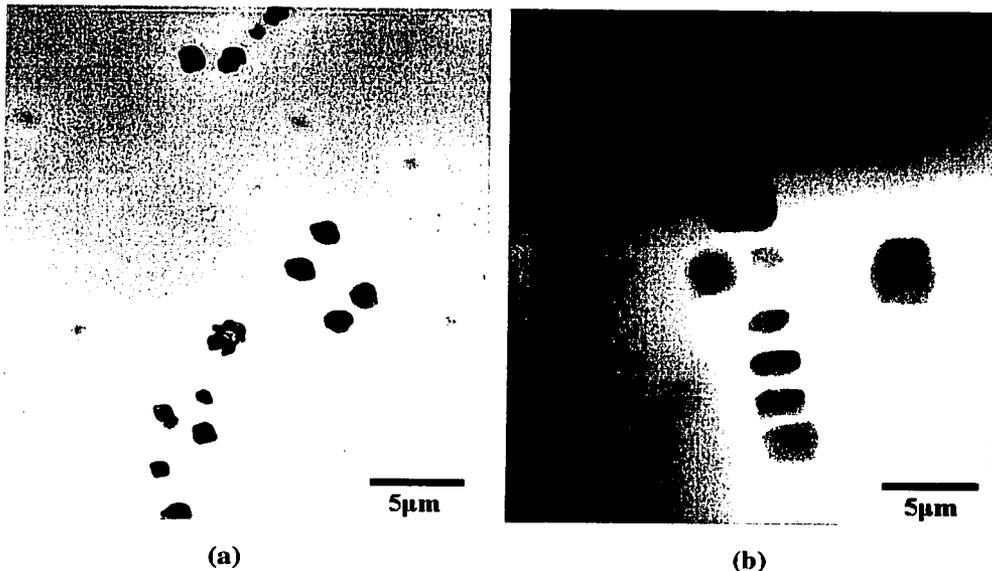


**Fig. III.27** Precipitados de fase  $\gamma_2$  a 250 °C después de (a) 250 horas; (b) 2000 horas de tratamiento

Por lo que se refiere al tratamiento llevado a cabo a 300°C se midió una talla de 1.3  $\mu\text{m}$  para un tiempo de 100 horas y un tamaño de 3.30  $\mu\text{m}$  a 800 horas. Existe una similitud entre los resultados obtenidos en el estudio óptico y los de esta sección. La Figura III.28 ilustra este experimento y la Tabla III.25 contiene los datos correspondientes.

**TABLA III.25**  
Policristal 300°C

TIEMPO (HORAS)	TAMAÑO DE PRECIPITADO ( $\mu\text{m}$ )
100	1.30 $\pm$ 0.1
200	2.20 $\pm$ 0.2
400	2.40 $\pm$ 0.2
800	3.30 $\pm$ 0.2

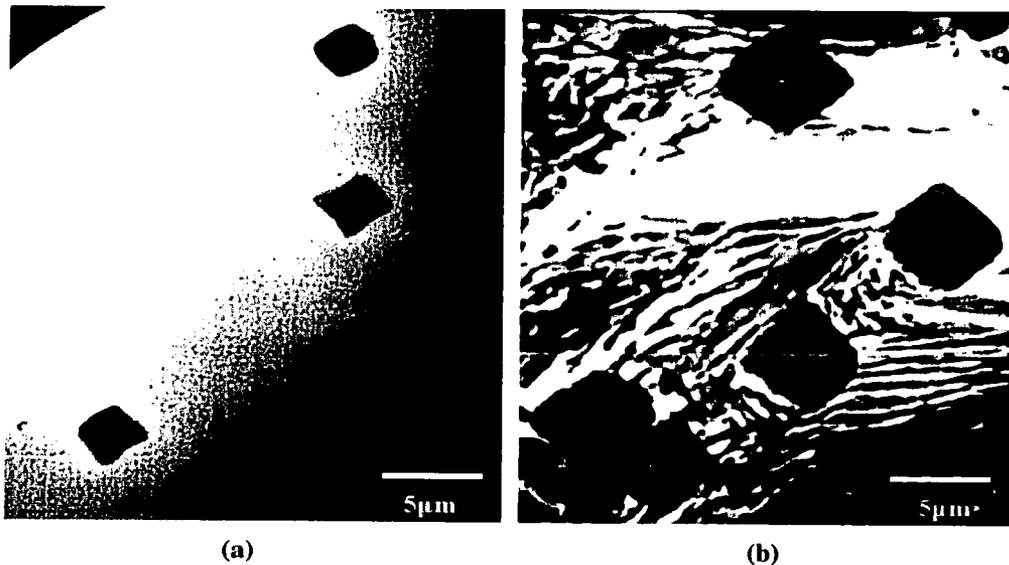


**Fig. III.28** Precipitados de fase  $\gamma_2$  a 300°C después de (a) 100 horas de tratamiento, (b) 800 horas de tratamiento

En relación al experimento realizado a 350°C, fue observado un tamaño de precipitado de 1  $\mu\text{m}$  después de 10 horas de tratamiento y de 5.1  $\mu\text{m}$  a 400 horas. Los resultados, mostrados en la Tabla III.26, solo coinciden son muy similares con los obtenidos para el estudio óptico correspondiente. La Figura III.29 muestra los casos de 25 y 400 horas de tratamiento a esta temperatura.

**TABLA III.26**  
**Policristal 350°C**

<b>TIEMPO (HORAS)</b>	<b>TAMAÑO DE PRECIPITADO (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
10	1.0 $\pm$ 0.1
25	2.0 $\pm$ 0.3
50	2.6 $\pm$ 0.4
100	3.6 $\pm$ 0.4
400	5.0 $\pm$ 0.4

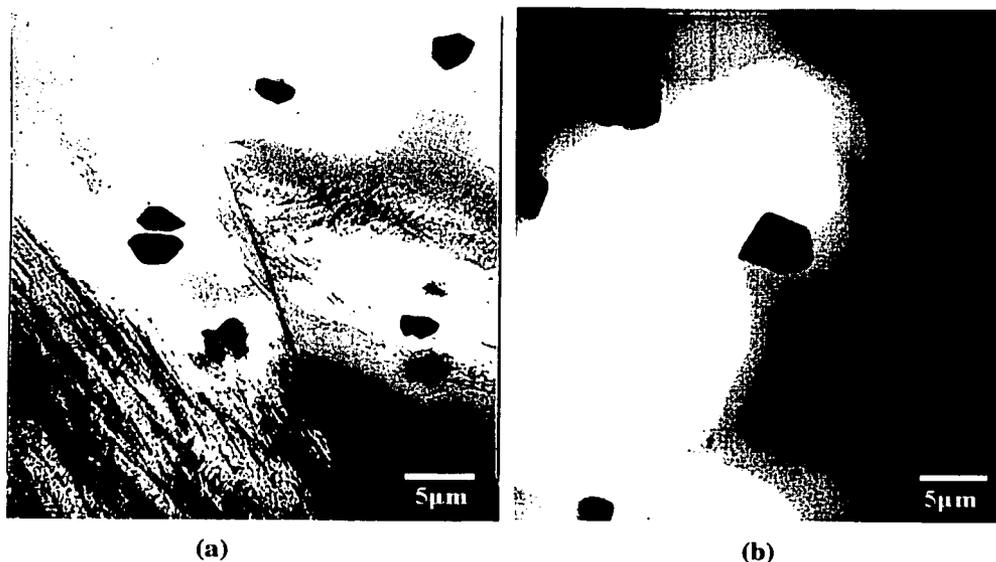


**Fig. III.29** Precipitados de fase  $\gamma_2$  a 350°C después de (a) 25 horas de tratamiento y (b) 400 horas de tratamiento

Después de realizar el tratamiento térmico a 400 °C, se midió un tamaño de precipitado de 1.2  $\mu\text{m}$  después de 3 horas de envejecimiento, mientras que a 24 horas se halló un tamaño de 5  $\mu\text{m}$ . A una hora no se observaron precipitados. Nuevamente se nota con respecto al estudio óptico que los resultados coinciden mas a tiempos mayores que a tiempos pequeños de tratamiento térmico. La Figura III.30 ilustra este experimento y la Tabla III.27 contiene los valores correspondientes.

**TABLA III.27**  
**Policristal 400°C**

<b>TIEMPO (HORAS)</b>	<b>TAMAÑO DE PRECIPITADO (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
3	1.2 $\pm$ 0.7
5	1.8 $\pm$ 2
10	3.7 $\pm$ 4
15	4.5 $\pm$ 4
24	5.0 $\pm$ 4.5



**Fig. III.30** Precipitados de fase  $\gamma_2$  a 400 °C después de (a) 10 horas (b) 24 horas de tratamiento

Al realizar el experimento correspondiente a 500 °C se midió una talla de precipitado de 200 nm después de 1 hora de envejecimiento y una talla de 6.5 μm para un tiempo de 10 horas. Nuevamente se detecta que los datos obtenidos para tiempos largos coinciden mas con los medidos en el estudio óptico que los correspondientes a tiempos pequeños. Es notoria la gran velocidad de crecimiento de los precipitados en este caso con respecto a los generados a menor temperatura. La Tabla III.28 contiene los resultados correspondientes y la Fig. III.31 resalta la gran diferencia en tamaño entre los tratamientos térmicos llevados a cabo a 1 hora y a 5 horas.

**TABLA III.28**  
**Policristal 500°C**

<b>TIEMPO (HORAS)</b>	<b>TAMAÑO DE PRECIPITADO (μm)</b>
1	0.20±0.07
3	1.1±0.2
5	4.8±0.8
10	6.5±0.9



(a)



(b)

**Fig. III.31** Precipitados de fase  $\gamma_2$  a 500°C después de (a) 1 hora de tratamiento, y (b) 5 horas de tratamiento

### III.2.2.3.1 Curvas de crecimiento

La Figura III.32 presenta las curvas de crecimiento de todos los tratamientos térmicos realizados para el policristal estudiado mediante el MET y la Tabla III.29 contiene los parámetros obtenidos. Al calcular el valor de  $n$  para las ecuaciones de crecimiento se obtiene un valor promedio de  $n = 0.63 \pm 0.06$ . Este valor, al igual que en el caso anterior resulta ser el doble del propuesto por la literatura [9, 88, 89, 90] y se considera en este trabajo que la explicación dada en la sección III.2.2.1 debe ser la misma, es decir que en las fotografías de Microscopía de transmisión se tiene la desventaja de contar con un área pequeña, lo que impide tener una buena estadística, a diferencia de lo que ocurre en el caso del estudio realizado mediante Microscopía Óptica.

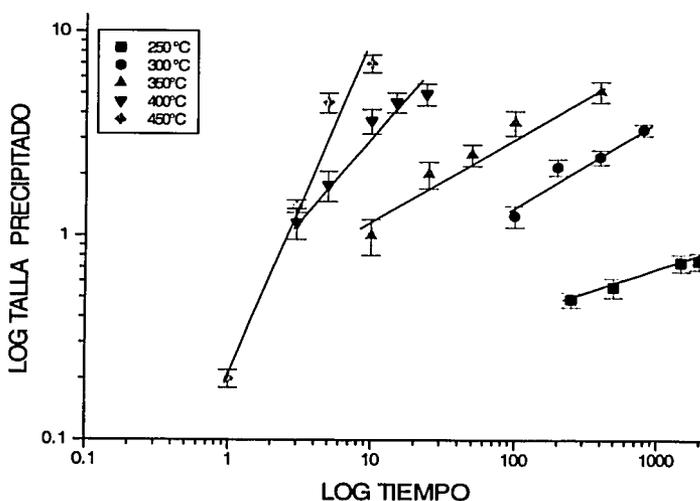


Fig. III.32 Evolución del tamaño de precipitado en función del tiempo para el caso de varias temperaturas en el policristal

TABLA III:29  
Parámetros Crecimiento

Temperatura de tratamiento ( $\pm 3^\circ\text{C}$ )	$m$	$A$ ( $\mu\text{m/s}^{1/m}$ )
250	$0.22 \pm 0.03$	$0.15 \pm 0.04$
300	$0.44 \pm 0.06$	$0.18 \pm 0.05$
350	$0.43 \pm 0.05$	$0.44 \pm 0.04$
400	$0.74 \pm 0.06$	$0.55 \pm 0.05$
500	$1.3 \pm 0.1$	$0.41 \pm 0.05$

### III.2.2.3.2 Curvas de Avrami y curvas TTT

Nuevamente se calcularon las curvas de Avrami para este caso, de acuerdo a la ecuación III.5, obteniendo una  $n = 1 \pm 0.08$  promedio y una  $k$  que aumentó desde  $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ( $250^\circ\text{C}$ ) hasta  $0.01 \text{ s}^{-1}$  ( $500^\circ\text{C}$ ). Ver Fig. III.33 y Fig. III.34. La tabla III.30 contiene estos resultados. Se anexa una respectiva curva TTT en la Fig. III.35.

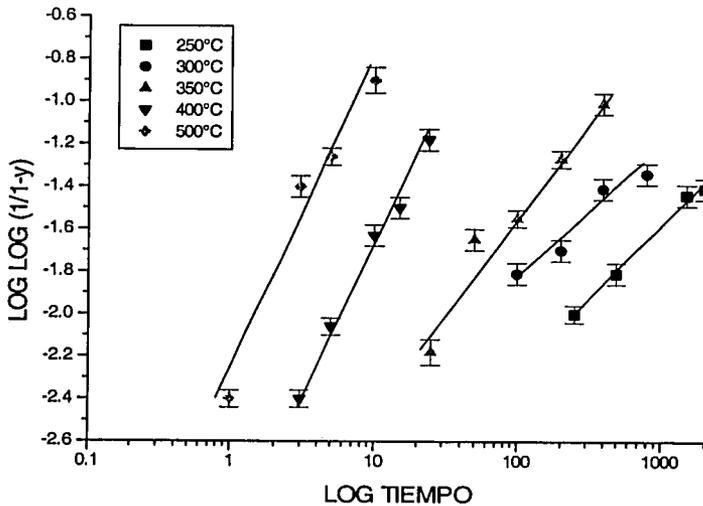
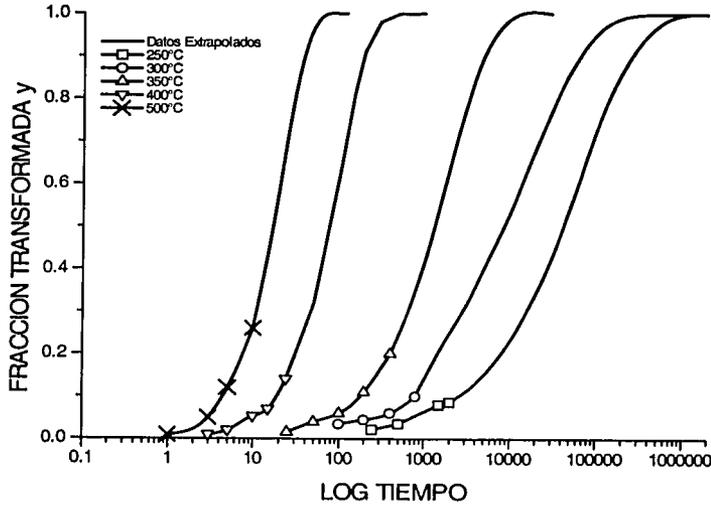


Fig. III.33 Obtención de los parámetros de Avrami

TABLA III.30  
Parámetros Avrami

TEMPERATURA ( $\pm 3^\circ\text{C}$ )	n	k ( $\text{s}^{-1}$ )
250	$0.68 \pm 0.05$	$5 \times 10^{-4} \pm 4 \times 10^{-5}$
300	$0.60 \pm 0.07$	$3 \times 10^{-3} \pm 5 \times 10^{-4}$
350	$0.91 \pm 0.1$	$1 \times 10^{-3} \pm 8 \times 10^{-4}$
400	$1.3 \pm 0.1$	$3 \times 10^{-3} \pm 4 \times 10^{-4}$
500	$1.5 \pm 0.1$	$1 \times 10^{-2} \pm 1 \times 10^{-3}$



III.34 Curvas de Avrami obtenidas para el policristal

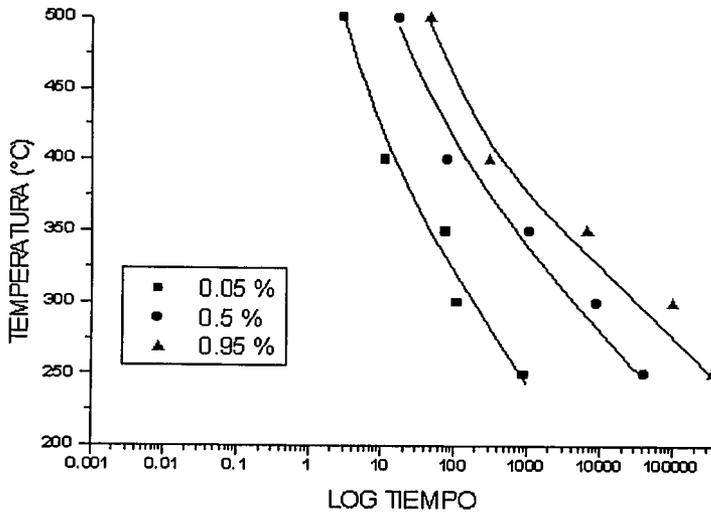


Fig. III.35 Curvas TTT para el policristal

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### III.3 DISCUSION GENERAL DEL CAPITULO

Mediante todos los experimentos realizados en este capítulo, se observó una sensible diferencia en la velocidad de precipitación entre los tratamientos aplicados. A medida que se incrementa la temperatura la precipitación ocurre mucho más rápidamente ya que la difusión es mayor. En general los resultados obtenidos a través de las dos técnicas experimentales utilizadas (MO y MET) coinciden al menos parcialmente en las muestras correspondientes, excepto en el caso de los tratamientos realizados a 250 °C tanto para el monocristal como para el policristal.

Las curvas de crecimiento calculadas de los precipitados y los parámetros respectivos, en el caso del estudio óptico, mostraron más apego a lo reportado por los autores ya mencionados [9, 88, 89, 90], que en el estudio realizado por Microscopía Electrónica de transmisión. El motivo de esta diferencia se relaciona probablemente con la mayor disponibilidad de área presentada por las fotografías obtenidas por el primer método, ya que esto permite obtener valores promedio más confiables. Por otra parte, en el caso del estudio realizado mediante el microscopio óptico, existe la posibilidad de que se hayan cumplido las condiciones experimentales de solubilidad, difusión y curvatura entre precipitados y matriz, requeridas por la teoría clásica de crecimiento controlado por difusión que dan como resultado la obtención de la Ecuación III.2, ya que los valores medidos en todos los casos fueron muy similares al reportado [9, 88, 89, 90].

Las curvas de Avrami nos muestran tentativamente la evolución que pueden seguir los precipitados conforme el tiempo de tratamiento es mayor. En muchos casos probablemente no se cumplirán los resultados predichos puesto que en el material existe una evaporación de aluminio, que es mayor o menor según la temperatura, lo que implica posibles cambios a tiempos mayores en estas curvas. Sin embargo ellas permiten extrapolar los resultados para tiempos no muy grandes.

Las curvas TTT complementan los estudios realizados y permiten visualizar las regiones de crecimiento de la fase  $\gamma_2$  y la fracción transformada correspondiente que se presenta a diferentes tiempos y temperatura.

Los resultados experimentales reportados en este capítulo sobre la precipitación de la fase  $\gamma_2$  en aleaciones con memoria de forma de Cu-Al-Be, con las composiciones mencionadas, aportan datos útiles que relacionan tiempos y tamaños de precipitados para la posible aplicación de estos materiales.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## CAPITULO IV

### ***ESTUDIO DE DIFRACCION DE RAYOS X SOBRE LA PRECIPITACION DE LA FASE $\gamma_2$ EN CINTAS POLICRISTALINAS DE Cu-Al-Be***

#### ***DESARROLLO EXPERIMENTAL, RESULTADOS Y DISCUSION***

En este capítulo se describe un estudio acerca de la precipitación de fase  $\gamma_2$  realizado en cintas policristalinas de Cu-Al-Be, utilizando la técnica de difracción de rayos X. Esta técnica permite reconocer individualmente una sustancia a través de su patrón de difracción. En otras palabras, cada material cristalino posee un patrón de difracción característico.

Las líneas de intensidad de los patrones de difracción, asociadas a las fases involucradas en el estudio se determinaron utilizando el software conocido como Carine, el cual genera las intensidades respectivas de un patrón de difracción en base al cálculo del factor de estructura. En el caso de la fase  $\gamma_2$  fue posible consultar la ficha JPCDS correspondientes con la finalidad de corroborar los resultados obtenidos.

#### **IV.1 DESCRIPCION DEL EXPERIMENTO**

Las muestras estudiadas son trozos de cintas fabricadas, por el método de enfriamiento rápido por colada sobre rueda giratoria (melt spinning). De cada cinta fueron estudiados 5 especímenes siendo el largo de cada uno de ellos de  $4.00 \text{ cm} \pm 0.05$ , el ancho de  $5.000 \text{ mm} \pm 0.025 \text{ mm}$  y el grosor promedio de  $0.130 \text{ mm} \pm 0.025 \text{ mm}$ . La determinación de la composición de las cintas se hizo empleando el equipo de análisis químico elemental de ICP(marca Termo Jarell Ash, modelo Iris/Ap duo). Adicionalmente, mediante la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido se midieron las temperaturas de transformación  $M_s$  de estas aleaciones. La Tabla IV.1 presenta estos resultados.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**TABLA IV.1**  
**Composiciones y Ms de las Cintas**

CINTA	Composición en peso %	Ms ( $\pm 2^\circ\text{C}$ )
C2	Cu-12.02%Al-0.445%Be	- 63
C3	Cu-11.66%Al-0.437%Be	-60
C4	Cu-12.06%Al-0.447Be	-65
C5	Cu-12.05%Al-0.430%Be	-63

Las 20 muestras obtenidas (cinco por cinta) fueron calentadas a  $700^\circ\text{C}$  por 15 minutos, para generar la fase  $\beta$  (A2) en las mismas. El calentamiento se llevó a cabo en un horno con control de atmósfera marca Thermolyne, modelo 47900. La atmósfera utilizada fue de argón para evitar la oxidación de las muestras. Se aplicó un templado a todas ellas inmediatamente después de salir del horno, utilizando agua a temperatura ambiente. Una vez obtenida la fase  $\beta$  se realizó una serie de envejecimientos a cada muestra a una temperatura seleccionada entre  $300$  y  $500^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$  con el fin de obtener la fase  $\gamma_2$ . La Tabla IV.2 lista los tratamientos térmicos aplicados a las cuatro cintas estudiadas.

**TABLA IV.2**  
**Tratamientos Térmicos Aplicados a C2, C3 C4 y C5**

TEMPERATURA ( $\pm 3^\circ\text{C}$ )	TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO (Horas)			
300	264	456	600	840
350	192	336		
400	30	50	120(*,**)	240(*)
450	35	48	72	
500	20	30(*)	40(*)	

(\*) Excepto C4

(\*\*) Excepto C2

Posteriormente a la aplicación de los tratamientos térmicos, cada muestra fue estudiada con el equipo de Difracción de Rayos X. Este análisis se llevó a cabo a temperatura ambiente en un difractómetro, marca Siemens, modelo D5000, utilizando un Detector de Centelleo.

Para su análisis, cada muestra fue colocada como se aprecia en el diagrama de la Fig. IV.1, es decir pegada sobre la platina dentro del equipo de rayos X. Durante todo el experimento la muestra se mantiene fija, mientras que el generador de Rayos X (GRX) y el detector D giran como se señala en la misma figura, conservando un ángulo de  $2\theta$  entre ambos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

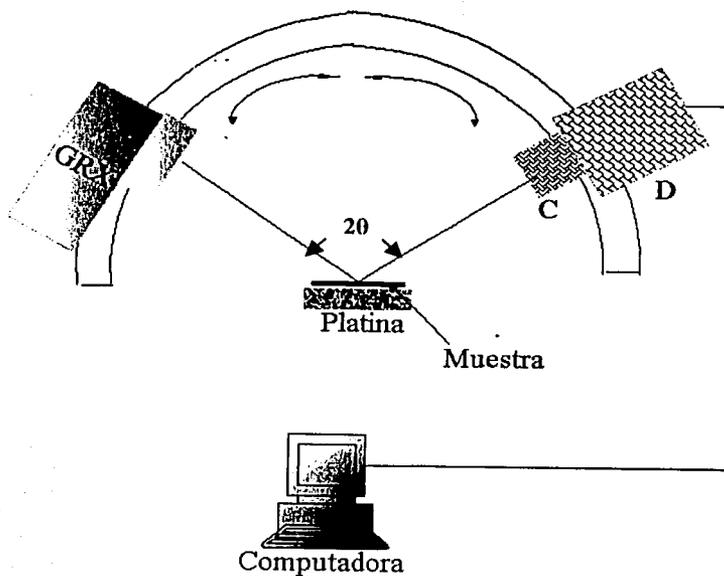


Fig. IV.1. Representación esquemática del experimento

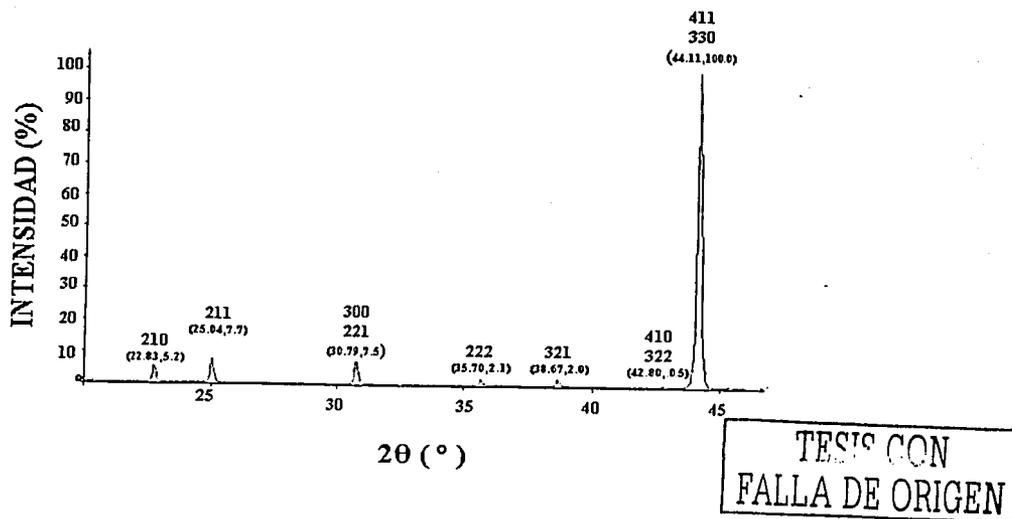


Fig. IV.2 P. de Difracción de fase  $\gamma_2$ . Patrón obtenido mediante el software Carine

Una vez obtenidos experimentalmente los patrones de difracción de las cintas, se procedió a identificar las líneas características de la fase  $\gamma_2$  con ayuda de la ficha JPCDS-ICDD No 24-3 y del patrón generado mediante el programa de cómputo Carine (Fig.IV.2). Con los datos obtenidos a través de estas dos fuentes se hallaron dos líneas que permiten identificar esta fase en forma accesible. Una de ellas se encuentra situada en  $2\theta = 25.040^\circ \pm 0.001^\circ$ , correspondiente al plano (211) de la fase  $\gamma_2$  y la otra se localiza en  $2\theta = 42.800^\circ \pm 0.001^\circ$ , correspondiente a los planos (410) y (322) de la fase en cuestión. Estos picos y su posición se observan en la Figura IV.2, correspondiente al patrón de difracción de la fase  $\gamma_2$ . La Figura V.3 representa la fase  $\beta$  (A2) que corresponde al estado inicial de la muestra a alta temperatura (750°C). La Figura V.5 ilustra el patrón de difracción correspondiente a la fase  $\beta\text{DO}_3$  que juega un papel importante en este estudio, por ser una fase que aparece al enfriar el sistema, partiendo de A2 y que se presenta a una temperatura mayor a la que lo hace  $\gamma_2$ . Debido a este hecho, todos los patrones obtenidos en este estudio presentan inicialmente el patrón de difracción de  $\beta\text{DO}_3$  y paulatinamente son apreciables las líneas de la fase  $\gamma_2$ , conforme las de la primera disminuyen, al transcurrir el tiempo. Como se explicará mas adelante (Cap. V.),  $\beta\text{DO}_3$  es una fase ordenada derivada de la fase  $\beta\text{A2}$ .

Los datos obtenidos, mediante el software del equipo de Difracción de Rayos X, fueron procesados y graficados con ayuda del paquete Origin.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## IV.2 Resultados y Análisis

En todos los resultados obtenidos se observó al menos alguna de las líneas características de la fase  $\gamma_2$ . Por otra parte, en todos los experimentos se visualizan dos picos localizados en  $2\theta = 26.140^\circ \pm 0.001^\circ$  y en  $2\theta = 30.270^\circ \pm 0.001^\circ$  correspondientes a la fase  $\beta\text{DO}_3$  (Fig. V.5). Es interesante observar que conforme los picos de fase  $\gamma_2$ . Presentan un crecimiento, los de la fase  $\beta\text{DO}_3$  sufren una disminución. Esto puede significar que la primera crece a costa de la segunda.

Es importante considerar que el método de fabricación (Melt spining) de estas cintas tiende a producir textura en el material trayendo como consecuencia una posible alteración en la intensidad de las líneas espectrales. Esto significa que pueden aparecer muy intensos algunos picos que normalmente en la literatura se reportan con muy poca intensidad o viceversa.

A continuación se analizan los resultados obtenidos para los distintos tratamientos térmicos aplicados, clasificados por temperatura.

### Estudio de precipitación de fase $\gamma_2$ presente a 300 °C

Al analizar los resultados obtenidos para las cuatro muestras estudiadas en el tratamiento efectuado a 300 °C, se observa únicamente la aparición de la línea correspondiente a los planos (410) y (322) de la fase  $\gamma_2$ . La presencia de este pico requirió de un envejecimiento muy largo (264 horas) para ser apreciado, mientras que el correspondiente al plano (211) localizado en  $2\theta = 25.04^\circ$ , no aparece probablemente por

corresponder a una intensidad muy pequeña, además de que el tratamiento a esta temperatura produce un crecimiento muy lento de esta fase, como se demostró en los estudios anteriores de precipitación, descritos en el Capítulo III. Las Figuras IV.3, IV.4, IV.5 y IV.6 presentan los cuatro casos estudiados a 300 °C.

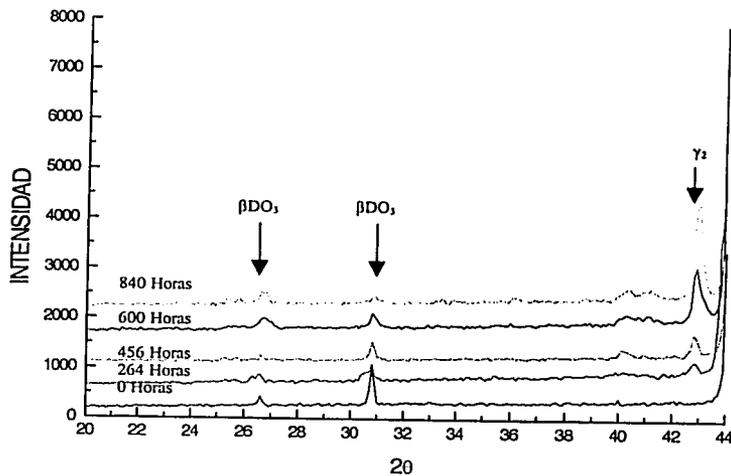
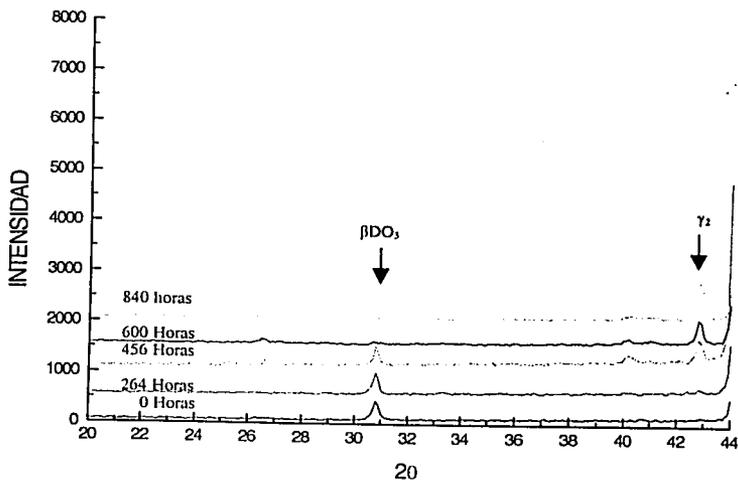
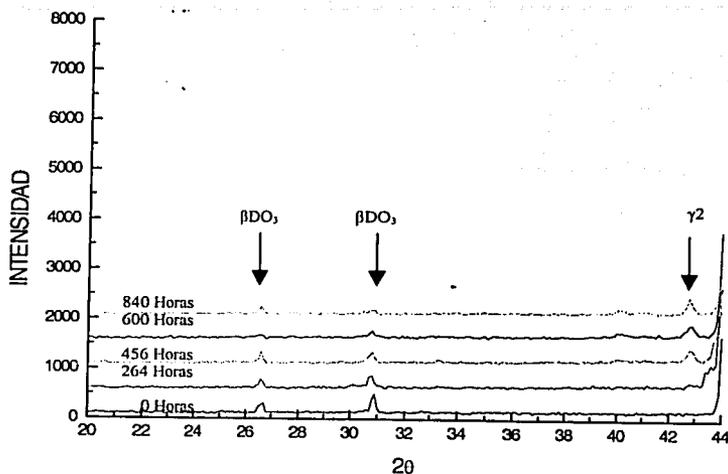


Fig. IV.3 Evolución de la fase  $\gamma_2$  en la cinta C2 con respecto al tiempo a 300°C

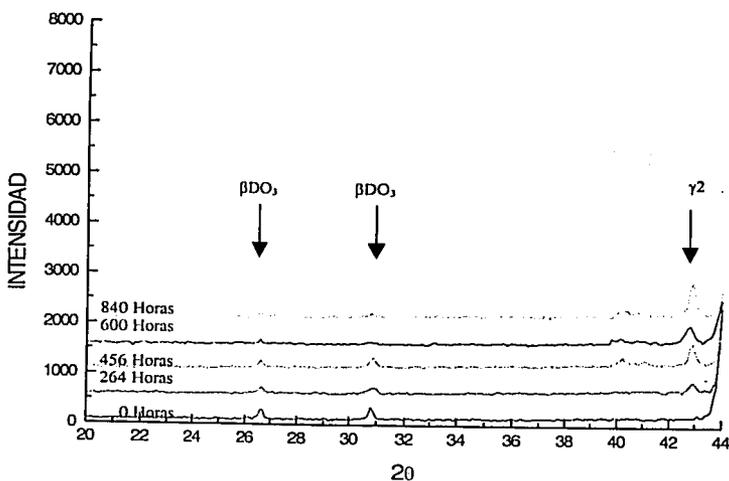


IV.4 Evolución de la fase  $\gamma_2$  en la cinta C3 con respecto al tiempo a 300°C

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



IV.5 Evolución de la fase  $\gamma_2$  en la cinta C4 con respecto al tiempo el 300°C



IV.6 Evolución de la fase  $\gamma_2$  en la cinta C5 con respecto al tiempo a 300°C

**Estudio de precipitación de fase  $\gamma_2$  presente a 350 °C**

En el experimento realizado a 350 °C se observa en todas las muestras estudiadas la presencia del pico ubicado en  $2\theta = 42.80^\circ$ , correspondiente a los planos

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

(410) y (322), mientras que el pico característico del plano (211) localizado en  $2\theta = 25.04^\circ$  sólo aparece claramente en C2, apenas es apreciado en C4, mientras que en C3 y C5 no es observado. Estos resultados se muestran en las Figuras IV.7, IV.8, IV.9 y IV.10.

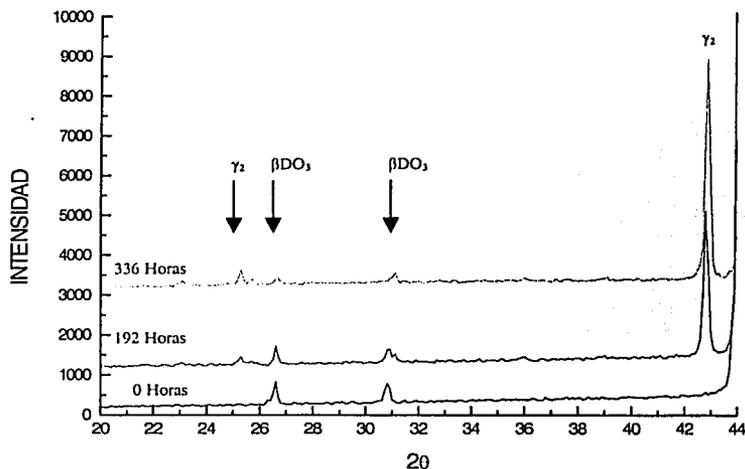


Figura IV.7 Evolución de la fase  $\gamma_2$  en la cinta C2 con respecto al tiempo a 350 °C

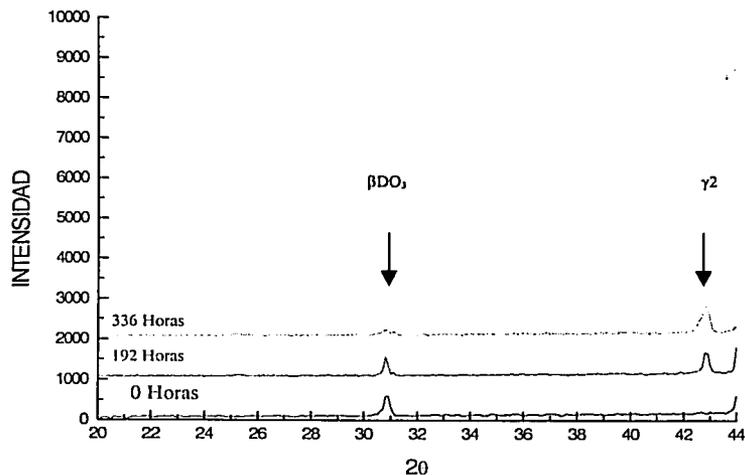


Figura IV.8 Evolución de la fase  $\gamma_2$  en la cinta C3 con respecto al tiempo a 350 °C

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

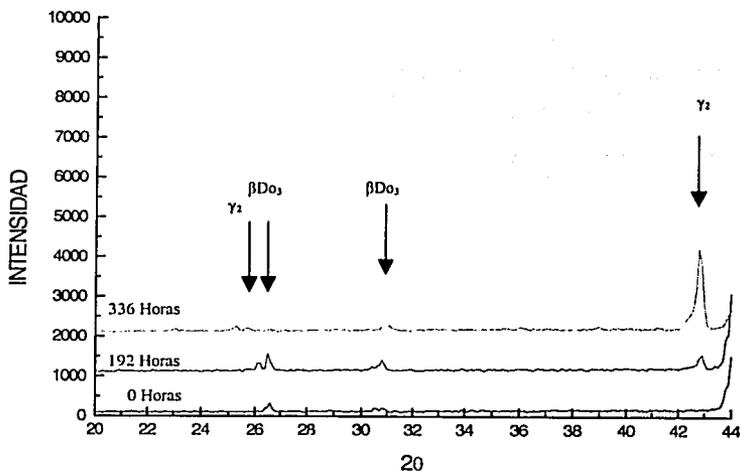


Figura IV.9 Evolución de la fase  $\gamma_2$  en la cinta C4 con respecto al tiempo a 350 °C

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

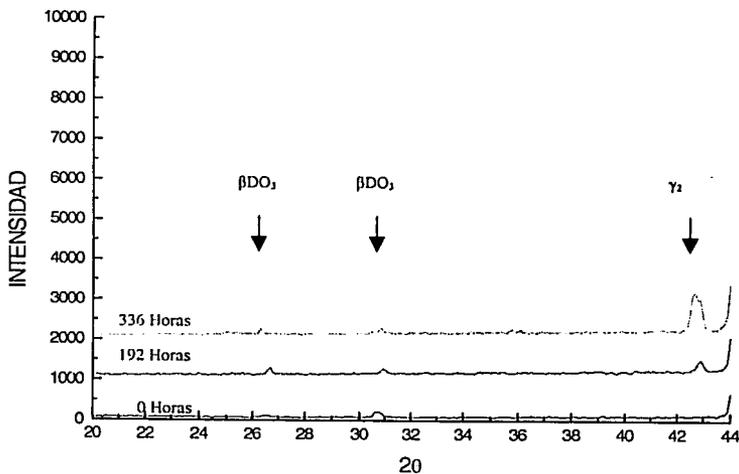


Figura IV.10 Evolución de la fase  $\gamma_2$  en la cinta C5 con respecto al tiempo a 350 °C

Estudio de precipitación de fase  $\gamma_2$  presente a 400 °C

El crecimiento de los dos picos o líneas investigados se observa claramente en todas las muestras a esta temperatura. El correspondiente al plano (211) aparece con

muy poca intensidad, pero ya es observable en todos los casos. El pico correspondiente a los planos(410) y (322) sigue apareciendo claramente. Las Figuras IV.11, IV.12, IV.13 y IV.14 ilustran este experimento. Adicionalmente se observa el crecimiento de un pico adicional correspondiente a la fase  $\gamma_2$ , ubicado en  $2\theta = 35.720^\circ \pm 0.001^\circ$  y asociado al plano (222).

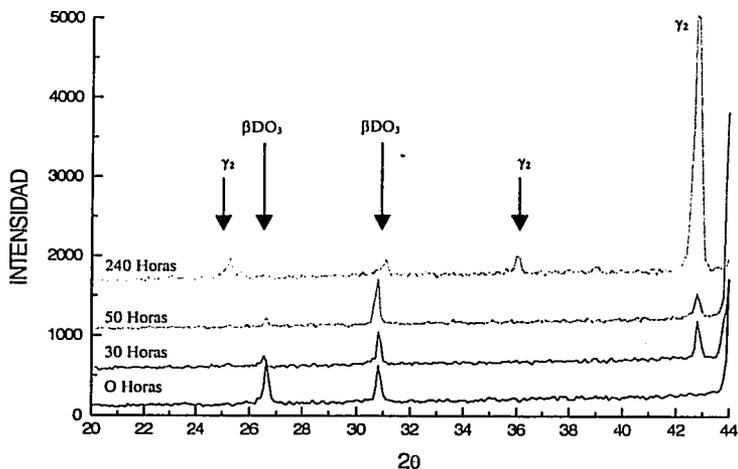


Figura IV.11 Evolución de la fase  $\gamma_2$  en la cinta C2 con respecto al tiempo a 400 °C

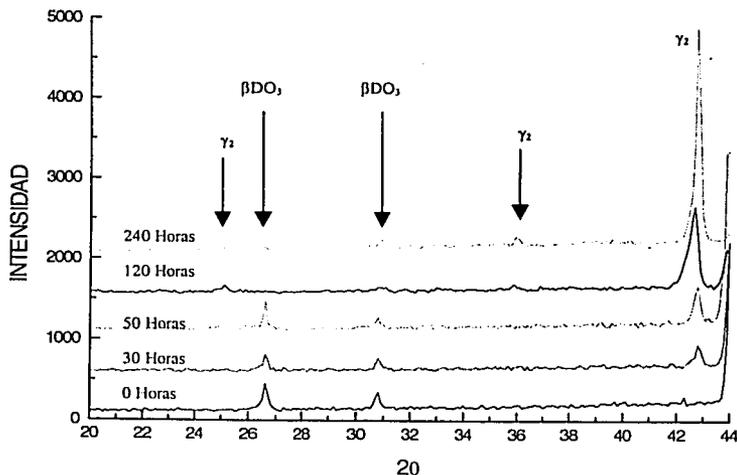


Figura IV.12 Evolución de la fase  $\gamma_2$  en la cinta C3 con respecto al tiempo a 400 °C

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

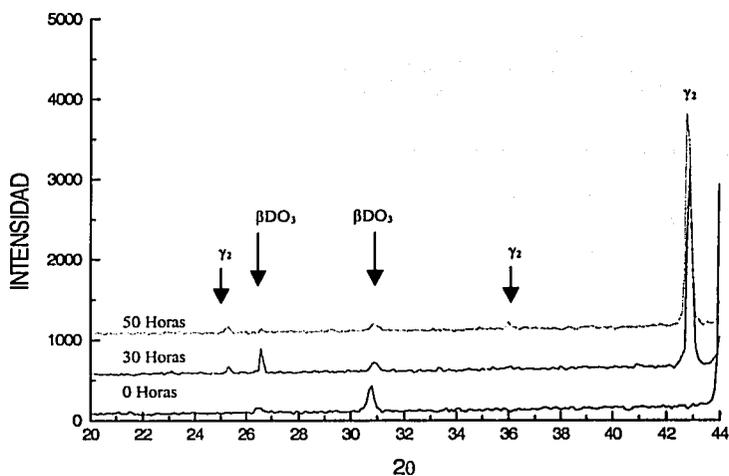


Figura IV.13 Evolución de la fase  $\gamma_2$  en la cinta C4 con respecto al tiempo a 400 °C

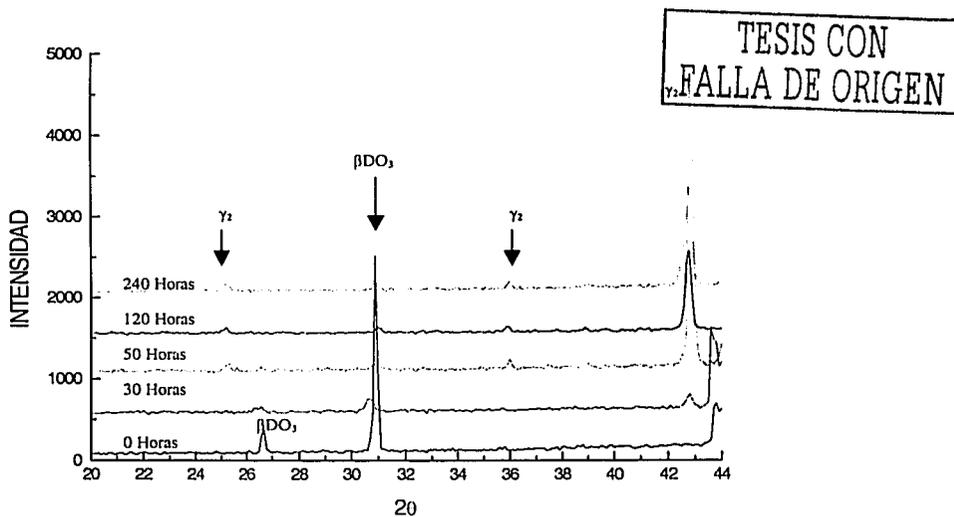


Figura IV.14 Evolución de la fase  $\gamma_2$  en la cinta C5 con respecto al tiempo a 400 °C

**Estudio de precipitación de fase  $\gamma_2$  presente a 450 °C**

La presencia de fase  $\gamma_2$  se comprueba nuevamente por la aparición de los dos picos en cuestión. Únicamente en el caso de la muestra C4 el pico correspondiente al

plano (211) no apareció. Las Figuras IV.15, IV.16, IV.17, y IV.18 muestran los resultados obtenidos en este experimento.

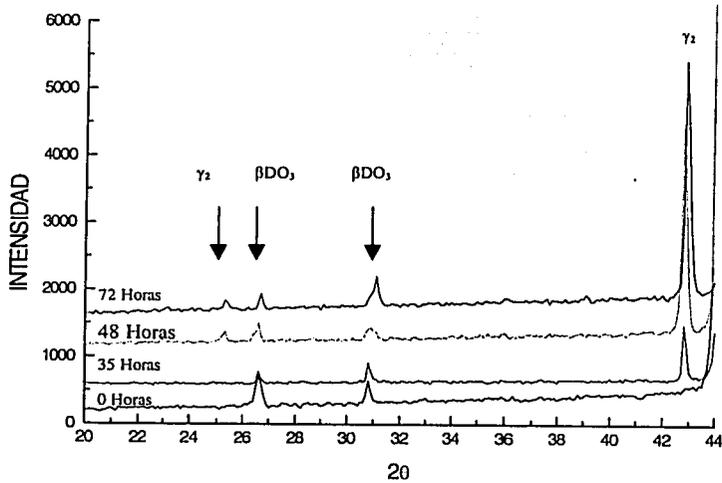


Figura IV.15 Evolución de la fase  $\gamma_2$  en la cinta C2 con respecto al tiempo a 450 °C

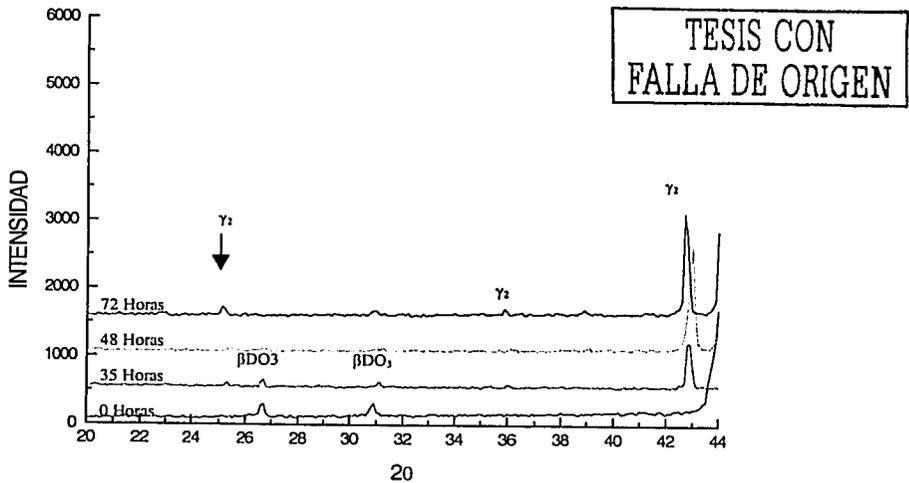


Figura IV.16 Evolución de la fase  $\gamma_2$  en la cinta C3 con respecto al tiempo a 450 °C

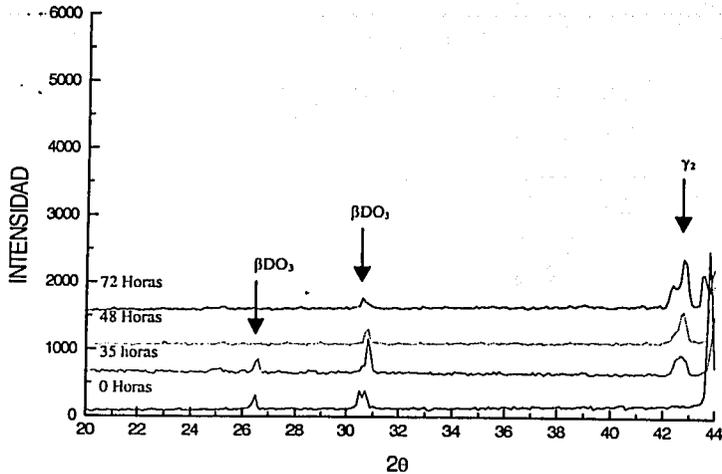


Figura IV.17 Evolución de la fase  $\gamma_2$  en la cinta C4 con respecto al tiempo a 450 °C

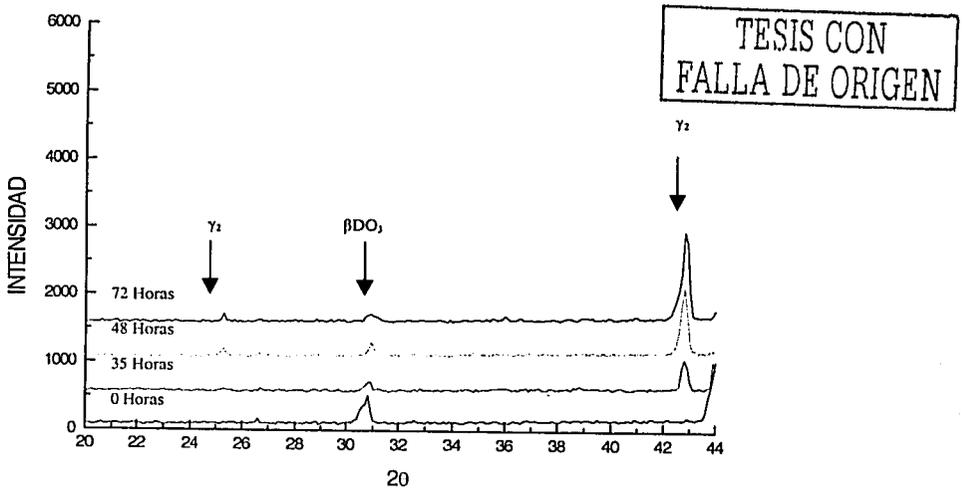


Figura IV.18 Evolución de la fase  $\gamma_2$  en la cinta C5 con respecto al tiempo a 450 °C

**Estudio de precipitación de fase  $\gamma_2$  presente a 500 °C**

En esta prueba es evidente la presencia de tres picos característicos de la fase  $\gamma_2$ . El correspondiente al plano (211) es más claro que en los experimentos anteriores, a

pesar de la poca intensidad que presenta. Las Figuras. IV.19, IV.20, IV.21 y IV.22 ilustran este caso. De nuevo es apreciable la línea correspondiente al plano (222) de la fase  $\gamma_2$ , ubicado en  $2\theta = 35.721^\circ$ , excepto en C4, ya que en particular en esta muestra el tratamiento térmico aplicado fue muy corto.

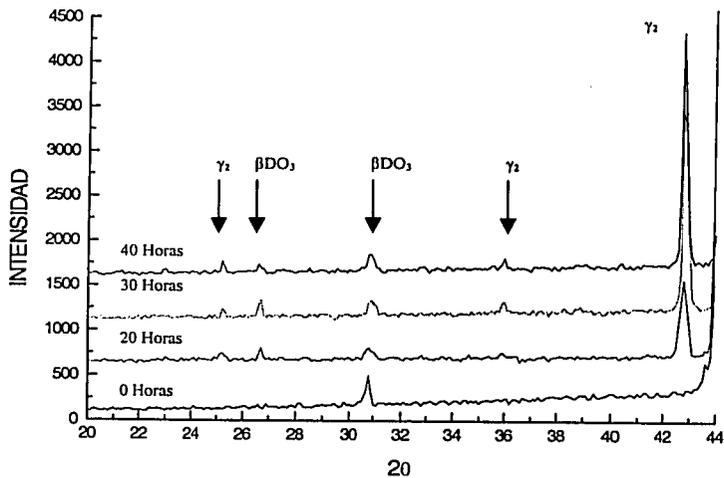


Figura IV.19 Evolución de la fase  $\gamma_2$  en la cinta C2 con respecto al tiempo a 500 °C

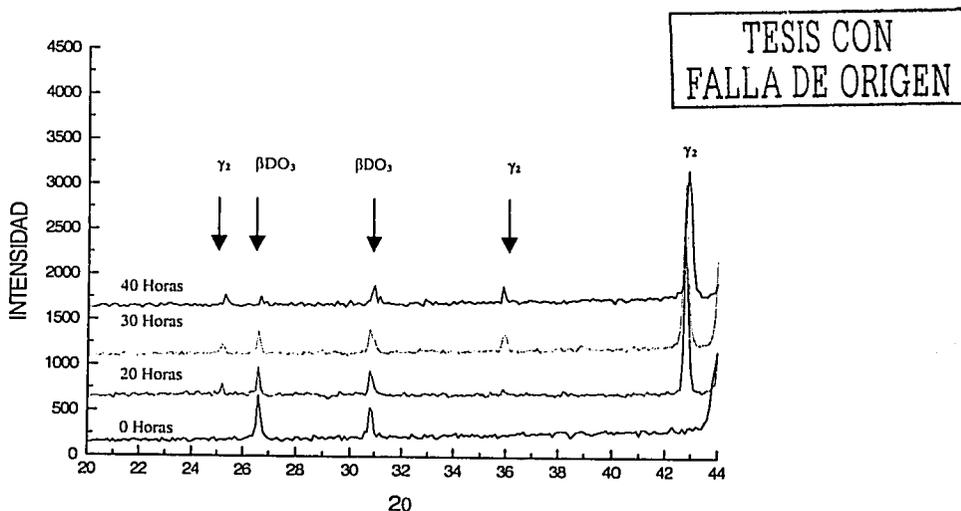


Figura IV.20 Evolución de la fase  $\gamma_2$  en la cinta C3 con respecto al tiempo a 500 °C

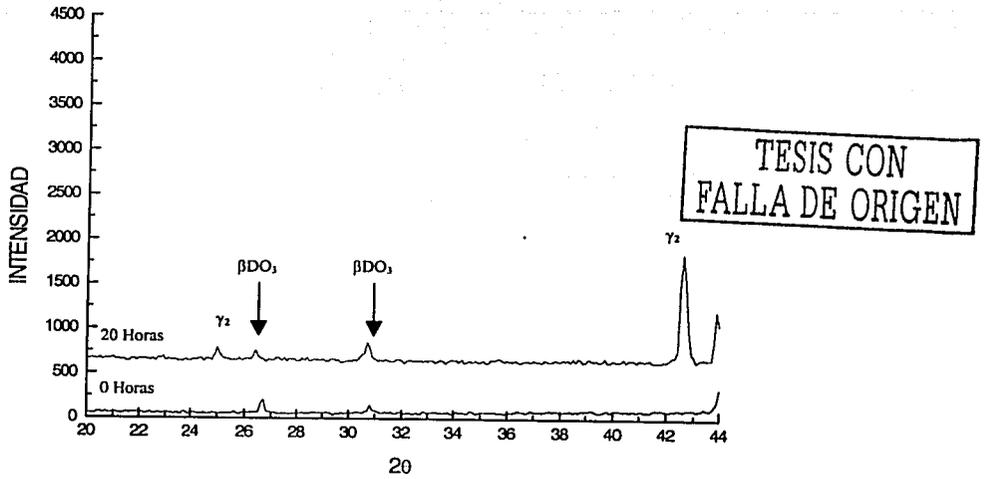


Figura IV.21 Evolución de la fase  $\gamma_2$  en la cinta C4 con respecto al tiempo a 500 °C

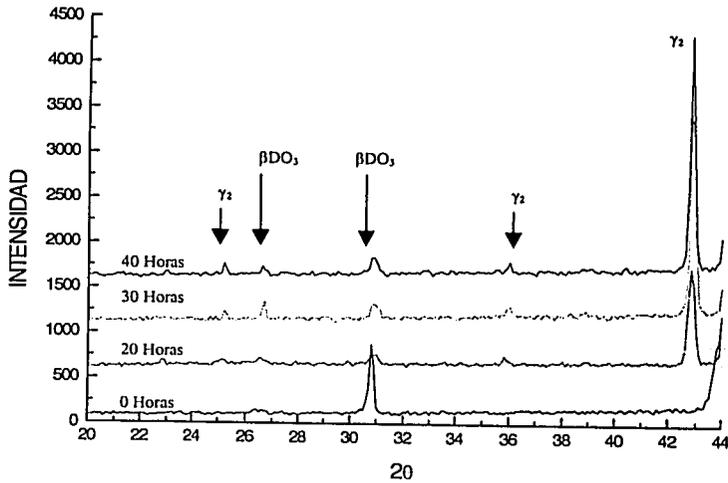


Figura IV.22 Evolución de la fase  $\gamma_2$  en la cinta C5 con respecto al tiempo a 500 °C

### IV.3 Discusión

El estudio realizado mediante la técnica de Difracción de Rayos X, permite observar el crecimiento de la fase  $\gamma_2$  a través de los picos correspondientes a los planos (211) (localizado en  $2\theta = 25.04^\circ$ ), así como (410) y (322) ( $2\theta = 42.80^\circ$ ). El segundo pico apareció en todos los casos, incluyendo los tratamientos de envejecimiento llevados a cabo a  $300^\circ\text{C}$ , el cual presenta muy baja velocidad de crecimiento. Esta línea espectral aparece con mucha intensidad a pesar de que el patrón de difracción de la Figura IV.2 predice lo contrario, lo cual se debe a la textura generada en las cintas por el método de fabricación. El primer pico solamente fue evidente arriba de  $400^\circ\text{C}$ , debido precisamente a que a más alta temperatura existe mayor difusión. Por otra parte se observó en tratamientos térmicos ( $400^\circ\text{C}$  y  $500^\circ\text{C}$ ) una línea correspondiente a la fase  $\gamma_2$  y asociada al plano (222), ubicada en  $2\theta = 35.72^\circ$ . Curiosamente no se observó a  $450^\circ\text{C}$ , lo que hace suponer que probablemente faltó tiempo de tratamiento térmico para ser observado este pico característico a esa temperatura.

En todas las gráficas obtenidas se observa, conforme el tiempo se incrementa, la desaparición paulatina de los picos de orden  $\beta\text{DO}_3$  correspondientes a los planos (111) y (200) y asociados a los ángulos  $2\theta = 26.14$  y  $30.27$ , respectivamente. Es razonable que la extinción de estas líneas espectrales posiblemente esté relacionada con el crecimiento de los picos correspondientes a la fase  $\gamma_2$ . En otras palabras, quizás ésta última se produce a costa de la fase ordenada  $\beta\text{DO}_3$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# CAPITULO V

## ***ESTUDIO DE DIFRACCION DE RAYOS X, DEL ORDEN QUIMICO EN CINTAS POLICRISTALINAS DE Cu-Al-Be***

### ***DESARROLLO EXPERIMENTAL, RESULTADOS Y DISCUSION***

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

#### **V.1 INTRODUCCION**

Diversas soluciones sólidas sustitucionales presentan arreglos atómicos desordenados a alta temperatura, mientras que a bajas temperaturas, por debajo de una temperatura crítica  $T_c$ , tienden a formar fases ordenadas. La fase de alta temperatura usualmente se conoce como fase  $\beta$ . Cuando estas soluciones son enfriadas por debajo de  $T_c$ , los átomos respectivos de cada componente forman arreglos ordenados por difusión, es decir subredes, que en conjunto componen una superred. En las aleaciones basadas en cobre, particularmente en el sistema Cu-Al-Be, la fase  $\beta$  desordenada tiene una estructura de tipo A2, cúbica centrada en el interior (sección II.3.1). Se conocen varios tipos de superredes generadas a partir de la fase A2, entre las que se encuentran B2 y DO<sub>3</sub> (Fig. II.2) ya mencionadas en este trabajo. Mediante la técnica de difracción de rayos X, entre otras, es posible apreciar la presencia de las superredes al identificarlas como líneas que originalmente están prohibidas en un patrón de la fase desordenada. Para determinar la naturaleza de estos cambios se requiere calcular la intensidad mediante el factor de estructura [93,94,95].

A diferencia de lo que ocurre en sistemas tales como Cu-Zn-Al ó Cu-Al-Ni [94,95], la aleación Cu-Al-Be posee la peculiaridad de presentar una transición directa desde la fase A2 hasta la fase DO<sub>3</sub>, sin pasar por la fase B2. Esto se debe a que la composición de esta aleación particular, es muy similar a la de la fase DO<sub>3</sub>, lo cual no es así en el caso de los otros sistemas mencionados. Por lo tanto, el sistema Cu-Al-Be naturalmente alcanza la fase DO<sub>3</sub> antes que la fase B2 partiendo de A2. Esta aseveración es observable en todas las gráficas, ya que al principio de cada experimento se observa el patrón de difracción de A2 y la única transformación notable es la de DO<sub>3</sub> mediante las dos líneas características  $2\theta = 26.14 \pm 0.001^\circ$  y  $30.27 \pm 0.001^\circ$ , correspondientes a los planos (111) y (200), respectivamente. Si existiera la fase B2 aparecería el patrón correspondiente antes que el de DO<sub>3</sub>. La diferencia entre estos últimos es que A2 muestra solo la línea correspondiente a  $2\theta = 30.27$ . Las Figuras V. 3, V.4 y V.5 ilustran los patrones correspondientes a las fases mencionadas.

El objeto de este estudio fue analizar la transición ocurrida desde una fase desordenada A2 hasta una ordenada DO<sub>3</sub> presente en estos materiales, así como comprobar que esta transición Orden-Desorden es de primer orden. Existen estudios

preliminares realizados por Jurado et al [60] que plantean precisamente esta hipótesis en este mismo material, pero trabajado éste en forma de polvos. A diferencia de ellos, en este experimento se utilizaron cintas.

A manera de comentario, cabe mencionar que existen estudios realizados por Planes et al [79] en Cu-Zn-Al, donde se demuestra que esta misma transición orden - desorden existe, pero en este caso sí resulta ser de segundo orden.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## V.2 DESCRIPCION DEL EXPERIMENTO

Las dimensiones de las muestras utilizadas fueron  $7.0\text{cm} \pm 0.05\text{ cm}$  de largo,  $5.0\text{ mm} \pm 0.025\text{ mm}$  y  $0.13\text{ mm} \pm 0.025\text{mm}$ . Sus composiciones y temperaturas de transformación fueron listadas en la tabla IV.1

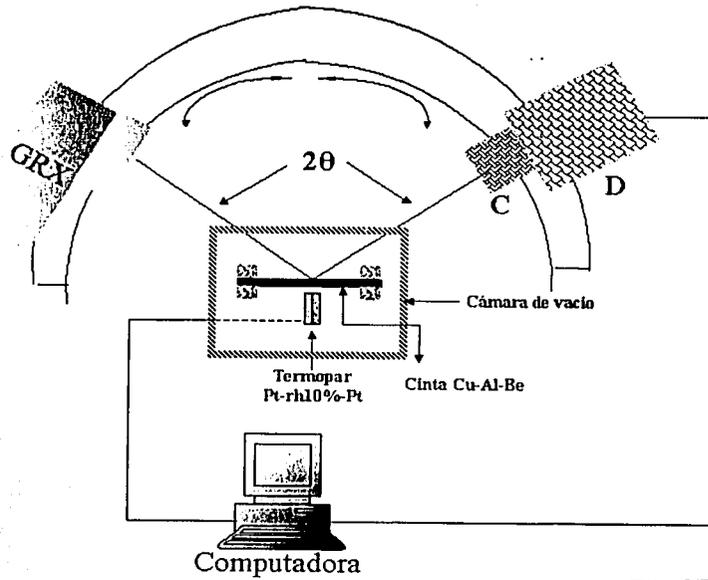
Las características geométricas de las muestras favorecieron el hecho de poder sustituir a la platina (Fig. V.1), dentro del equipo de Difracción de Rayos X, por dichas cintas, facilitando así su estudio a alta temperatura. Durante el tiempo de duración de los experimentos, se mantuvo una atmósfera de argón dentro de la cámara del equipo con la finalidad de evitar problemas de oxidación, ya que esto conlleva tanto a posibles fracturas en el material como alteraciones en el patrón de difracción.

Una vez colocada la muestra dentro del equipo de rayos X, ésta fue calentada durante 15 minutos a  $750^\circ\text{ C}$ , con el fin de obtener la fase Beta (A2). Al finalizar este tiempo y sin variar la temperatura, se tomó *in situ* un patrón de difracción para comprobar la presencia de dicha fase. Enseguida se bajó la temperatura del sistema rápidamente, hasta una temperatura inferior, ubicada entre  $300$  y  $500^\circ\text{ C}$ , propiciando un templado. Después de permanecer por 10 minutos a esa temperatura elegida se procedió a tomar otro patrón de difracción, en el cual en principio debe manifestarse el ordenamiento correspondiente a la fase  $\text{DO}_3$ . Al terminar esta etapa, se calentó el sistema nuevamente a  $700^\circ\text{ C}$  por otros 10 minutos a fin de "borrar" las fases formadas obteniendo otra vez la fase beta y descendiendo la temperatura hasta un valor intermedio entre  $300$  y  $500^\circ$ , diferente e inferior al elegido en el paso anterior, con el fin de observar la evolución de la fase  $\text{DO}_3$ , conforme la temperatura desciende. Se tomó otro patrón de Difracción y así sucesivamente se continuó tomando un patrón para cada caso.

La Figura V.2 ilustra el tipo de tratamiento térmico aplicado a las muestras y la Tabla V.1 lista los tratamientos térmicos recibidos por cada muestra después de cada betatización (calentar a  $700^\circ\text{C}$ ).

**TABLA IV.1**  
**Tratamientos Térmicos**

MUESTRA	TEMPERATURAS DE TRATAMIENTO ( $\pm 2^\circ\text{C}$ )							
C2	300	350	400	450	500	600	700	
C3	300	370	400		500	550	700	
C5	300	350	400		500	550	650	700



V.1 Esquematación del experimento Orden-Desorden

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

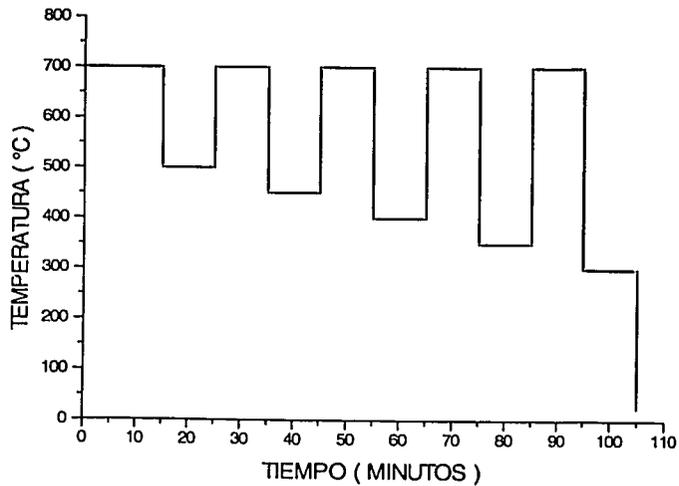


Fig. V.2 Representación del tratamiento térmico. Modelo seguido para la mayoría de las cintas.

Haciendo uso del hecho de que es conocido el patrón de difracción de la fase A2 (Fig. V.3) y de que sabemos la posición en particular de los picos característicos de  $\text{DO}_3$  (Fig. V.5), se detectó el paso de la fase desordenada a la ordenada. El cambio de fases se observa en la Fig. V.5 por la aparición de los picos de orden (111) y (200) asociados a los ángulos  $2\theta = 26.14^\circ$  y  $30.27$ , respectivamente y correspondientes a la fase  $\text{DO}_3$ .

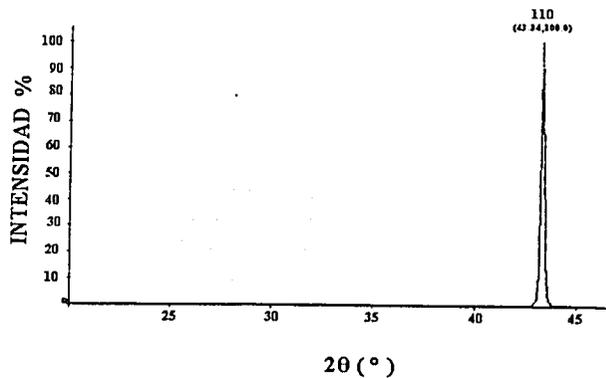


Fig. V.3 Patrón de Difracción de rayos X de la fase A2. (paquete Carine).

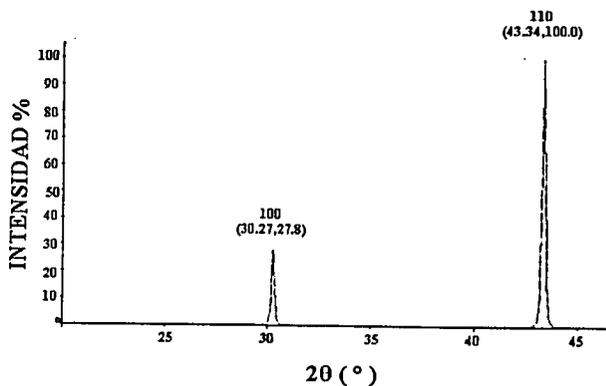
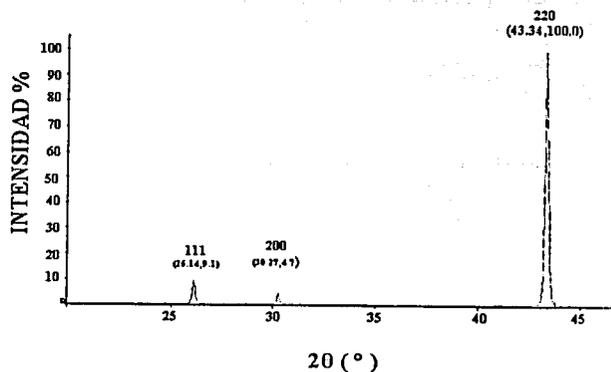


Fig. V.4 Patrón de Difracción de rayos X de la fase B2 (paquete Carine)



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Fig. V.5 Patrón de Difracción de rayos X de la fase  $DO_3$ . (paquete Carine).

Por otra parte, debido al cambio de temperatura, el pico principal situado en el ángulo  $2\theta = 43.34 \pm 0.001^\circ$ , del plano (220) de la fase  $\beta$ , a temperatura ambiente, va cambiando de posición en cada temperatura, lo cual se relaciona con un cambio en el volumen que implica un cambio en el parámetro de red. Con base en esto se midió ese parámetro de red a cada temperatura y se graficaron estos datos. El método seguido para determinar estas mediciones se detalla a continuación:

Utilizando el valor de  $2\theta$  en cada temperatura, para el pico principal y la ley de Bragg se obtiene el parámetro de red (Ec. V.1). Este valor es graficado con respecto a la temperatura.

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (V.1)$$

La longitud de onda  $\lambda$  utilizada fue la correspondiente al cobre:  $2.03068 \text{ \AA}$  y  $d$  es el parámetro de red,

A continuación se siguen estos pasos:

1. Se obtiene el valor de  $d$  correspondiente a cada temperatura y se grafica el resultado contra la temperatura.
2. A fin de visualizar mejor los resultados se parametrizó el parámetro de red  $d$  con respecto al valor obtenido a  $700^\circ\text{C}$ . De este modo también es más directa la obtención del coeficiente de dilatación térmica.
3. Finalmente se calculó el valor de las pendientes para conocer el valor del coeficiente de dilatación térmica.

### V.3 RESULTADOS Y ANALISIS

Las Figuras V.6 a V.2 muestran el cambio desde A2 hasta DO<sub>3</sub> para todas las muestras. En ellas se observa el crecimiento de los picos correspondientes a los planos (111) y (200) de la fase DO<sub>3</sub>.

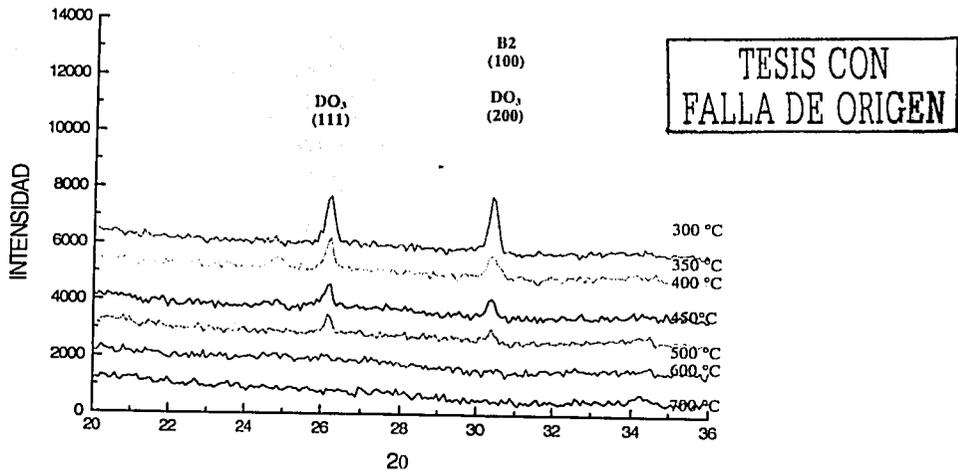


Fig. V.6 La transición Orden-Desorden en la muestra C2

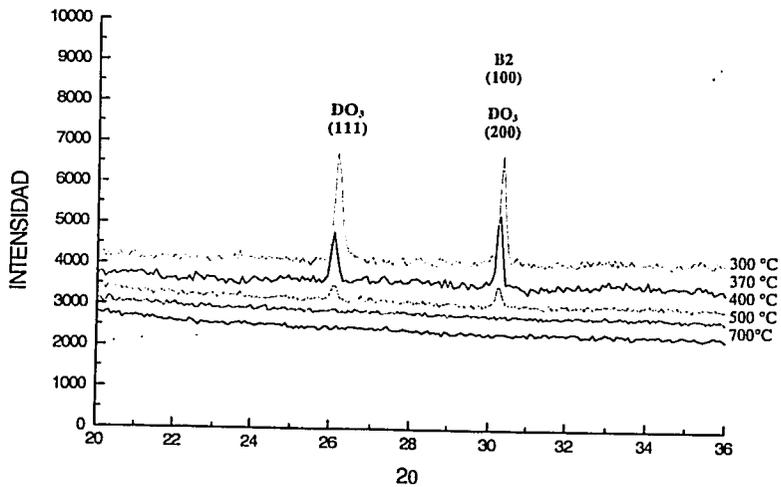
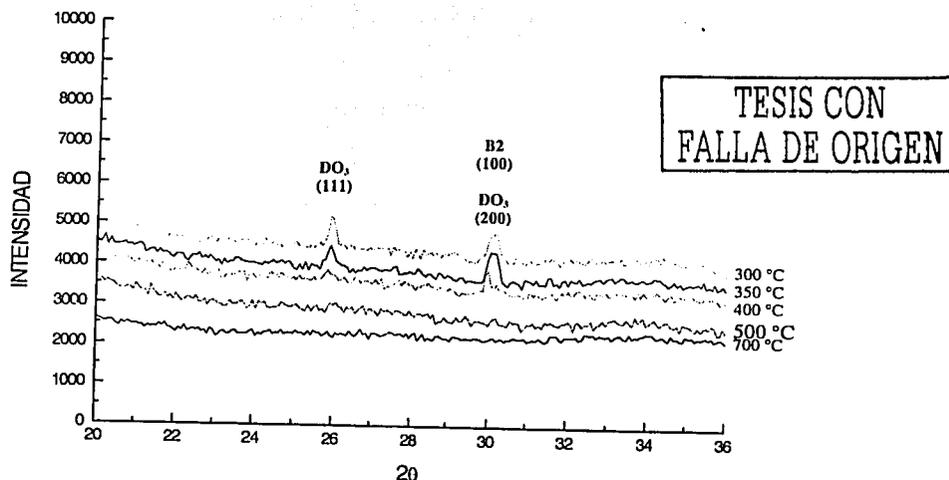


Fig. V. 7 La transición Orden-Desorden en la muestra C3



[Fig. V. 8 La transición Orden-Desorden en C5

Las Figuras V.9 a V.11 muestran las graficas del parámetro de red parametrizado en función de la temperatura obtenida a partir de la medición del ángulo  $2\theta$  de la línea asociada al plano (220) para todas las muestras. Ellas presentan una discontinuidad en el parámetro de red y por consecuencia, en el volumen. Esto indica que la transformación aparentemente es de primer orden (Sección II.1.1). Por otra parte, la pendiente de las rectas corresponde al valor del coeficiente de expansión térmica que en la literatura [96] se reporta con un valor de  $\alpha = 2.4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  para el intervalo 740-860 K (467-587 °C). En la Tabla V. 2 se incluyen los valores obtenidos en este trabajo para el coeficiente de expansión térmica  $\alpha$ . Se observa que para el intervalo de alta temperatura los valores se aproximan al valor reportado en la literatura. Para el intervalo de temperaturas comprendido entre 300-450°C se tienen coeficientes similares. A las rectas de cada muestra se les asoció una pendiente. Se llamó  $\alpha_1$  a la pendiente de la recta de más baja temperatura y  $\alpha_2$  a la correspondiente al intervalo de mayor temperatura. La discontinuidad entre las rectas la hemos atribuido a la presencia de la transición de orden.

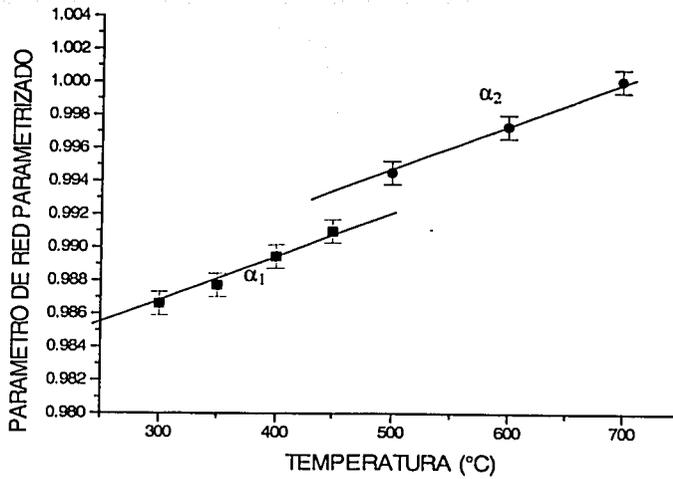


Fig. V.9 Parámetro de red parametrizado VS temperatura para C2.

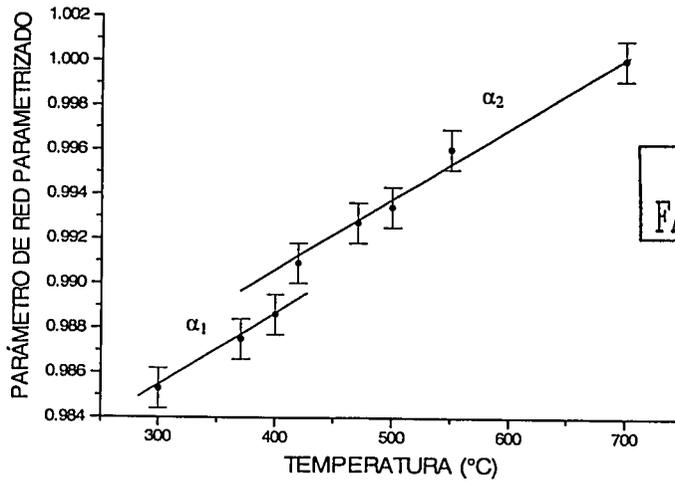


Fig. V.10 Parámetro de red parametrizado VS temperatura para C3.

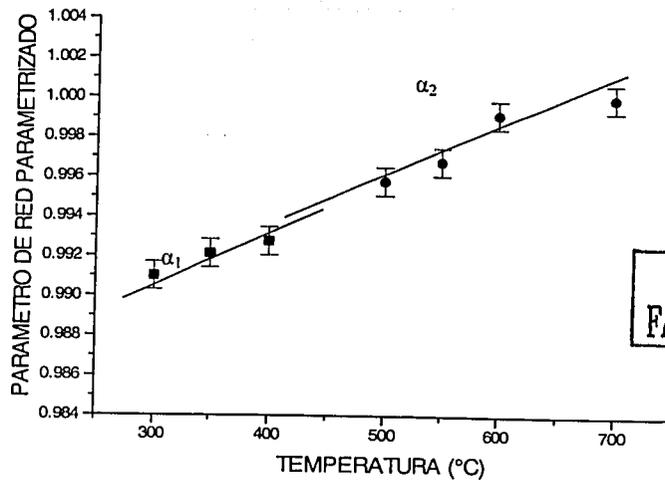


Fig. V.11 Parámetro de red parametrizado VS temperatura para C5.

TABLA V.2  
Parámetros  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  y ordenadas al origen

MUESTRA	$\alpha_1$ (baja temperatura) ( $\times 10^{-5} \pm 4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	Ordenada al origen 1 ( $\pm 0.002$ )	$\alpha_2$ (alta temperatura, ( $\times 10^{-5} \pm 5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	Ordenada al origen 2 ( $\pm 0.003$ )
C2	3.0	0.978	3.0	0.980
C3	3.0	0.979	3.0	0.981
C5	2.0	0.985	2.0	0.986

Para obtener la incertidumbre del parámetro de red  $d$  y del parámetro de red parametrizado  $d_i/d_{700}$ , se consideró que la incertidumbre de  $d$ ,  $\Delta d = \pm 0.001 \text{ \AA}$ , sugerida por el fabricante del equipo de rayos X.

Por lo tanto la incertidumbre de  $d$  parametrizada se obtiene considerando la incertidumbre de una división.

$$\pm \Delta d_{i\text{param}} = d_i/d_{700} = (d_i \Delta d_{700} + d_{700} \Delta d_i)/(d_{700})^2 \quad (\text{V.2})$$

#### V.4 Discusión

Efectivamente fue observado el cambio de fase de A2 a DO<sub>3</sub>, lo cual fue verificado por los patrones de difracción correspondientes, en los que se aprecia la evolución de las líneas espectrales correspondientes a los planos (111) y (200) asociados a los ángulos  $2\theta = 26.14^\circ$  y  $30.27^\circ$ , respectivamente, de la fase DO<sub>3</sub>. Es interesante que en el caso de esta aleación no existe el cambio de A2 a B2 antes de presentarse la fase DO<sub>3</sub>, como ocurre en otras aleaciones en base al cobre. Esto se confirma al observar el cambio en los patrones de difracción donde no existen los picos característicos de B2. Este hecho probablemente se debe a que la composición de las fases presentes e involucradas es muy similar.

En las tres muestras analizadas se observó una pequeña discontinuidad en el parámetro de red lo cual es una característica de una transformación de primer orden. Esta discontinuidad repercute a su vez en una discontinuidad en el volumen. La transición ocurrió en todos los casos por debajo de  $500^\circ\text{C}$ .

Por otra parte, el valor obtenido para el coeficiente de expansión térmica se aproxima al valor reportado en la literatura [96]. Es interesante observar que los datos de  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  coinciden en cada caso y esto físicamente es razonable puesto que en una transición de primer orden esta cantidad física no es discontinua. Esto es otro factor que permite considerar que ha ocurrido una transición de primer orden.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### ***ESTUDIO DEL DOBLE EFECTO MEMORIA DE FORMA EN POLICRISTALES DE Cu-Al-Be: BAJO LA INFLUENCIA DE LOS PRECIPITADOS DE FASE $\gamma_2$ :***

#### ***DESARROLLO EXPERIMENTAL, RESULTADOS Y DISCUSION***

El objetivo de este estudio fue conocer el efecto de los precipitados de fase  $\gamma_2$  en un policristal de Cu-Al-Be, sometido a un proceso de educación, con el fin de obtener el doble efecto memoria de forma. Se busca comprobar si la existencia de dichos precipitados influye en forma positiva en el mecanismo del doble efecto memoria de forma, mejorando la eficiencia del mismo. Esta hipótesis se basa en el hecho de que, durante el proceso de educación, se agrupan y alinean en la dirección del esfuerzo aplicado una gran cantidad de dislocaciones, generando un esfuerzo interno que favorece la formación de ciertas variantes de martensita, lo cual resulta en la deformación macroscópica observada en el DEMF a baja temperatura [24]. El propósito de introducir precipitados de fase  $\gamma_2$  es crear grupos específicos de dislocaciones producidos durante la educación, para obtener un mayor esfuerzo interno que permita obtener un DEMF más eficiente, lo cual repercutiría en una disminución en tiempo de educación y costos en las aplicaciones.

Existen estudios preliminares realizados en otros materiales sobre la influencia de la precipitación de la fase  $\gamma_2$  sobre la educación. Es conocido el hecho de que la temperatura de transformación martensítica  $M_s$  de la aleación TiNi sufre alteraciones con la presencia de precipitados como lo señala desde 1985 Shimizu [97]. Este mismo autor comenta que el efecto del envejecimiento en el sistema Ti-Ni es muy favorecedor en el sentido de que la fuerza recuperadora de la forma se incrementa. Recientemente Nosova et al [98] hallaron también un aumento en  $M_s$  bajo la presencia de los precipitados de la fase  $\gamma_2$  en la aleación Mn-Cu.

#### **VI. 1 DESCRIPCION DEL EXPERIMENTO**

El procedimiento de educación utilizado consistió en aplicar varias veces el doble efecto memoria inducido por esfuerzo, mediante el método de ciclado térmico a esfuerzo constante, ya descrito en la sección I.4.6.

Las muestras utilizadas para este experimento, fueron tomadas del mismo policristal, ya estudiado en los experimentos de precipitación de las secciones III.1.2 y III.2.2, donde ya se mencionó la Ms y la composición respectivas de este material. Estas muestras fueron cortadas aproximadamente con las siguientes dimensiones promedio: 30X3X1 mm<sup>3</sup> ±3mm<sup>3</sup>.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### VI.1.1 Tratamiento térmico

Después de calentar las muestras a 750 °C durante 15 minutos y templar para obtener la fase β a temperatura ambiente, y antes de iniciar el proceso de educación se aplicó un envejecimiento a 400° C a cada muestra, con el fin de generar precipitados de fase γ<sub>2</sub>. Se realizaron cuatro tratamientos térmicos a 400 °C por diferentes tiempos de envejecimiento. Esto tuvo por objeto obtener precipitados de distintos tamaños y diferentes distribuciones, lo que permite reunir información para conocer en qué forma influyen estas partículas durante el proceso de educación, así como en el doble efecto memoria de forma. En otras palabras, lo que se busca es determinar si uno o varios de los tratamientos térmicos aplicados es o son capaces de mejorar la eficiencia del doble efecto memoria de forma en alguna de las muestras educadas. Una de las muestras educadas no recibió el tratamiento térmico para ser utilizada como referencia. La Tabla VI.1 indica los tratamientos térmicos aplicados.

**TABLA VI.1**  
**Tratamientos Térmicos Aplicados a las Muestras antes de ser Educadas**

<b>TEMPERATURA</b> (± 3 °C)	<b>TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO</b> (HORAS)				
400	0	1	3	5	10

### VI.1.2 Obtención del valor del esfuerzo

Una vez recibido el tratamiento térmico y antes de ser colocada cada muestra en el dispositivo mostrado en la Figura VI.2, se calcularon los parámetros requeridos para mantener un esfuerzo constante, mediante las ecuaciones VI.1 y VI.2, requisito necesario para la aplicación del método de ciclado térmico a esfuerzo constante. El cálculo se realizó considerando el caso de una barra sometida a un esfuerzo constante que se ilustra junto con sus parámetros respectivos en la Fig. VI.1. Con esta geometría se tiene que:

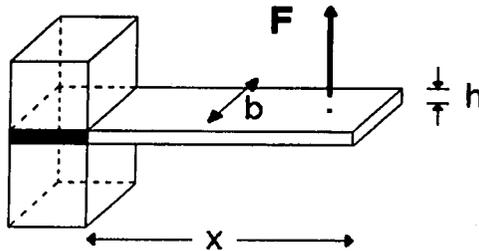
$$x = \sigma b h^2 / (6mg) \quad [3] \quad (VI.1)$$

Donde el parámetro x se refiere a la longitud que debe existir entre el extremo prensado y el punto donde será ejercida la Fuerza debida al peso.

$\sigma$  es el esfuerzo aplicado  
 $h$  es el espesor de la barra,  
 $b$  es el ancho  
 $g$  es la constante gravitacional  
 $m$  es la masa del peso colocado para ejercer el esfuerzo (ver Figura V.2) calculada con ayuda de la segunda ley de Newton, aplicada a una dimensión:

$$F = mg \quad (VI.2)$$

Los parámetros  $\sigma$ ,  $b$ ,  $h$  y  $g$  son cantidades fijas para cada muestra, pero tanto el valor correspondiente a  $x$  como el de  $m$  pueden ajustarse en cada caso, lo que permite mantener el esfuerzo constante a lo largo de todo el experimento.



**Fig. VI.1** En esta imagen se representan los parámetros de la muestra a educar y la dirección de la aplicación de la fuerza F

La deformación correspondiente a este caso está dada por la fórmula

$$E = (3hy/2x^2)100\% \quad [3] \quad (VI.3)$$

Donde  $y$  es el desplazamiento en la dirección de la fuerza aplicada.

Las dimensiones  $x$ ,  $b$  y  $h$  se midieron utilizando un vernier y la Tabla VI.2 presenta los datos obtenidos correspondientes a cada muestra, así como su masa respectiva, medida en una balanza. El valor elegido del esfuerzo que se mantuvo constante fue  $\sigma_m = 90 \text{ MPa} = 9.0 \times 10^9 \text{ din / cm}^2$

**TABLA VI.2**  
**Dimensiones y Parámetros**

Muestra	x (±0.03mm)	h (±0.03mm)	b (±0.03mm)	m (± 0.005g)
0-400	11.22	0.56	3.46	147.960
1-400	12.52	0.58	3.60	148.002
3-400	13.33	0.53	3.35	107.921
5-400	11.20	0.70	3.11	218.840
10-400	10.10	0.49	3.19	115.920

### VI.1.3 Obtención del Doble Efecto Memoria de Forma inducido por esfuerzo

El dispositivo utilizado para inducir el doble efecto memoria de forma por esfuerzo, se constituye a su vez, de los siguientes componentes: un portamuestras que se detalla en la Figura VI.2; un detector de desplazamiento LVDT (Linear Variable Differential Transformer); un circuito demodulador D; un amplificador A; un multímetro M Hewlett packard, modelo 3457A y una computadora C equipada con una tarjeta de adquisición de datos. La Figura VI.3 ilustra el conjunto descrito.

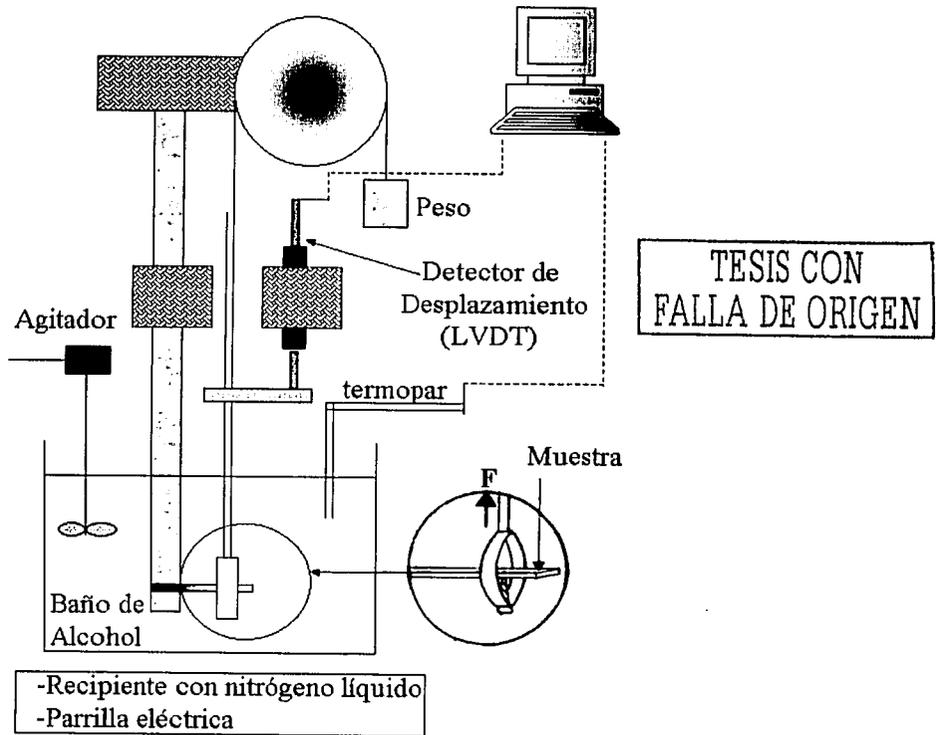
Una vez terminado el tratamiento térmico respectivo, cada muestra fue montada en el dispositivo de educación. Cada muestra recibió cincuenta ciclos térmicos manteniendo una carga constante externa de 90 Mpa.. Para lograr esto, la muestra debe sumergirse en un baño de alcohol etílico con un agitador para recibir el efecto de los cambios de temperatura de manera uniforme. Este baño es sujetado a un soporte universal, de tal forma que debajo del recipiente exista un espacio apropiado para una parrilla, utilizada durante la etapa de calentamiento, o para un recipiente con nitrógeno líquido, empleado durante la etapa de enfriamiento.

El experimento se inicia bajando desde la temperatura ambiente hasta  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , aproximadamente. Una vez alcanzada esta temperatura, se inicia la etapa de calentamiento sustituyendo el recipiente de nitrógeno líquido por la parrilla con el fin de calentar el baño hasta alcanzar la temperatura ambiente nuevamente. La medición de la temperatura se realiza mediante un termopar tipo K, cuya unión está sumergida en el baño de alcohol y sus extremos son conectados a un multímetro M, que a su vez envía la señal a la computadora registrándose la información por medio de una tarjeta de adquisición de datos. Uno de los componentes del termopar se sumerge en una mezcla de agua con hielo con la finalidad de contar con una referencia, puesto que de lo contrario, se medirían únicamente cantidades relativas (Fig. VI.3).

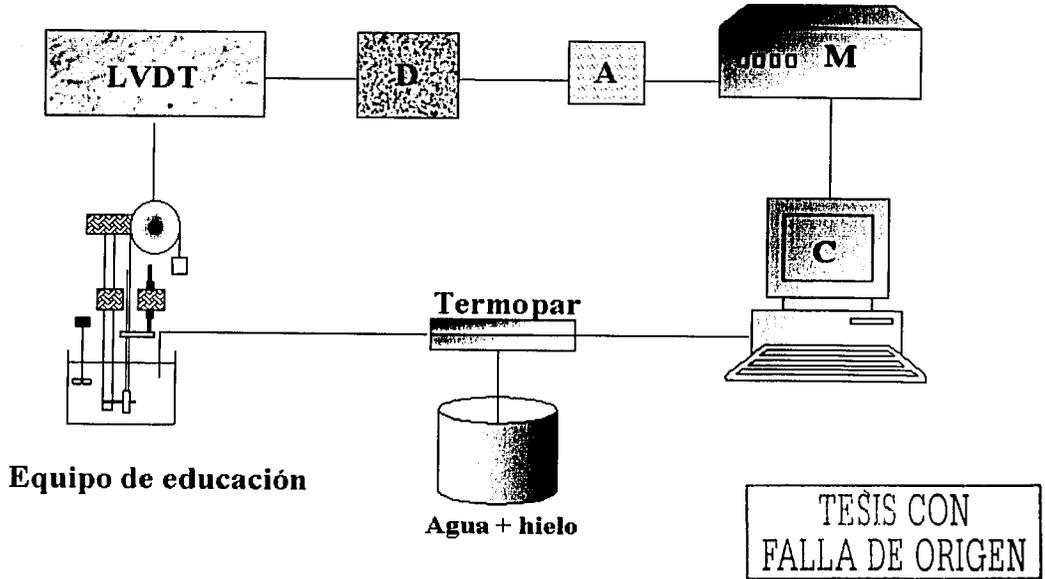
El intervalo de temperaturas considerado contiene las temperaturas  $M_f$  y  $A_f$ , lo cual permite asegurar que las fases involucradas en este efecto (Martensita y Austenita) se formen en su totalidad, cada una en la etapa respectiva. Por otra parte, un sensor de movimiento LVDT, detecta los diferentes desplazamientos sufridos por la muestra y los interpreta en forma de señal eléctrica enviándola a un circuito demodulador D. La función

de este último es transformar la señal sinusoidal del LVDT, en una de corriente continua que a su vez es recibida por un amplificador A que procesa la señal obtenida. Finalmente ésta es detectada por el multímetro ya mencionado y es transmitida a la computadora. El diagrama de la Figura VI. 3 muestra cómo fueron conectados entre sí todos los componentes del equipo experimental.

La muestra bajo carga sometida a los ciclos térmicos, está experimentando el Doble Efecto Memoria inducido por esfuerzo(Fig. I.16), en cada ciclo. El número de ciclos de educación aplicados a las muestras fue de 50.



**Fig. VI.2** Dispositivo utilizado para generar el Doble Efecto Memoria de Forma. También es conocido como equipo de Educación. Las líneas punteadas indican que la señal pasa por otros equipos antes de llegar a la computadora



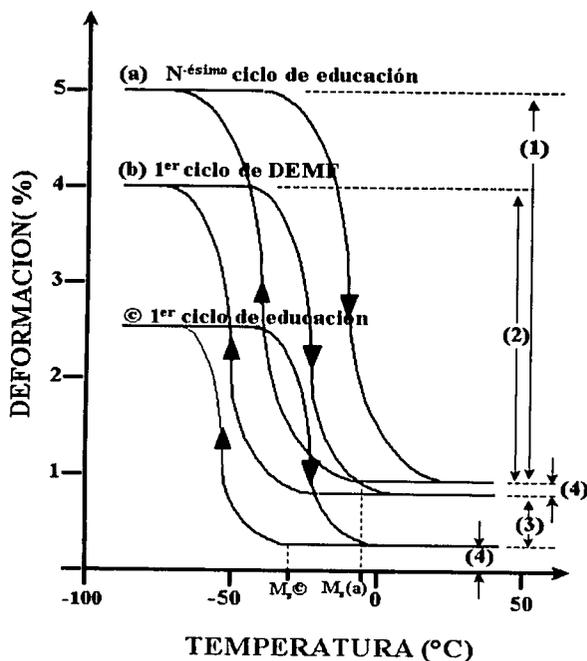
**Fig. VI.3. Presentación esquemática del equipo utilizado para realizar el experimento de educación, que nos permite obtener el efecto doble memoria de forma**

Durante cada ciclo de educación se obtiene en la pantalla de la computadora un ciclo de histéresis, que relaciona voltaje (equivalente a desplazamiento) contra temperatura. El desplazamiento se obtiene midiendo la distancia desplazada, durante el experimento, haciendo una correspondencia con el cambio en el voltaje respectivo. Utilizando el valor del desplazamiento se encuentra la deformación correspondiente mediante la fórmula VI.3. Los datos obtenidos por la tarjeta de adquisición se conservan en un archivo y son procesados por medio del paquete Origin, para finalmente obtener una gráfica de Deformación contra Temperatura, que es la que proporcionará la información requerida.

Al finalizar el experimento anterior, la carga es retirada y con el mismo montaje experimental se realiza un último ciclo. Espontáneamente la muestra experimenta una deformación durante el enfriamiento y sin carga aplicada, lo cual se manifiesta a través de un ciclo de histéresis. Esto significa la presencia del Doble Efecto Memoria de Forma.(DEMF). Estos ciclos espontáneos pueden obtenerse una gran cantidad de veces.

La Figura VI.4 muestra el tipo de gráficas que pueden ser obtenidas en este experimento. En ella se aprecian únicamente los ciclos 1°, 50°, así como el primer ciclo DEMF. Es posible observar en esta figura, que existe un incremento tanto en la

deformación residual como en la temperatura de transformación  $M_s$  (ver también Fig. I.2). El incremento en estos parámetros se debe principalmente al aumento del esfuerzo interno provocado por el proceso de educación al generar una alta densidad de dislocaciones orientadas, de manera tal que su campo de esfuerzos da lugar a variantes cristalográficas específicas de las plaquetas de martensita. Este esfuerzo interno va creciendo en magnitud, en función del número de ciclos de Educación aplicado. Por lo que se refiere al primer ciclo de DEMF se observa una disminución en esos parámetros, con respecto al ciclo 50°, debido a que la carga ha sido retirada, disminuyendo la deformación elástica en el material.



**Fig. VI. 4** (a) Representa el último ciclo de educación antes de retirar la carga. (b) Se refiere al 1<sup>er</sup> ciclo sin carga y corresponde al Doble Efecto Memoria de Forma (DEMF). (c) Corresponde al 1<sup>er</sup> ciclo del experimento de educación. (1) y (2) son las deformaciones obtenidas en (a) y (b) respectivamente. (3) Representa la deformación residual obtenida al finalizar la Educación. (4) Corresponde a la deformación elástica

A partir de una gráfica como la representada en la Figura VI.4, se calcula el rendimiento o la eficiencia de la educación, considerando el cociente del valor de la deformación obtenida en el DEMF, representada por (2), respecto a la producida en el

último ciclo de educación, representada por (1) en la misma figura. El cociente calculado se multiplica por 100 %:

$$\text{Eficiencia} = (\epsilon_{\text{DEMF}} / \epsilon_{\text{N-ésimo}}) \times 100\% \quad (\text{VI.4})$$

Este valor permite cuantificar y apreciar si el proceso de educación promovió en el material el DEMF en forma satisfactoria.

## VI.2. RESULTADOS Y ANALISIS

### VI.2.1 Eficiencia de la Educación.

A continuación se presentan las gráficas Deformación Vs Temperatura obtenidas durante la educación de las muestras consideradas, que permiten cuantificar la eficiencia alcanzada en cada caso, y determinar el proceso que resultó ser el más eficiente. En las Figuras VI.5, VI.6, VI.7, VI.8 y VI.9 se presentan únicamente los ciclos más representativos del proceso de educación como son el primer y cincuentavo ciclos de educación así como el primer ciclo de DEMF.

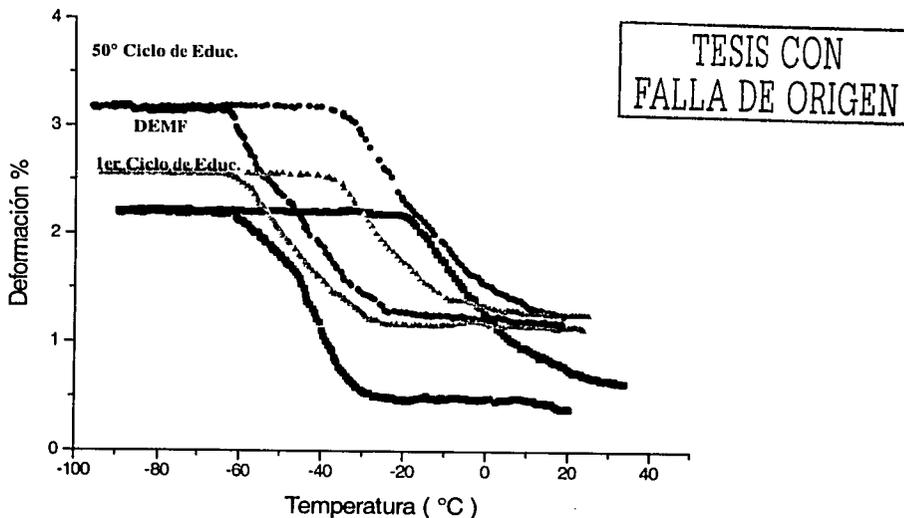


Fig. VI.5 Educación y DEMF de la muestra que no recibió un tratamiento de envejecimiento.

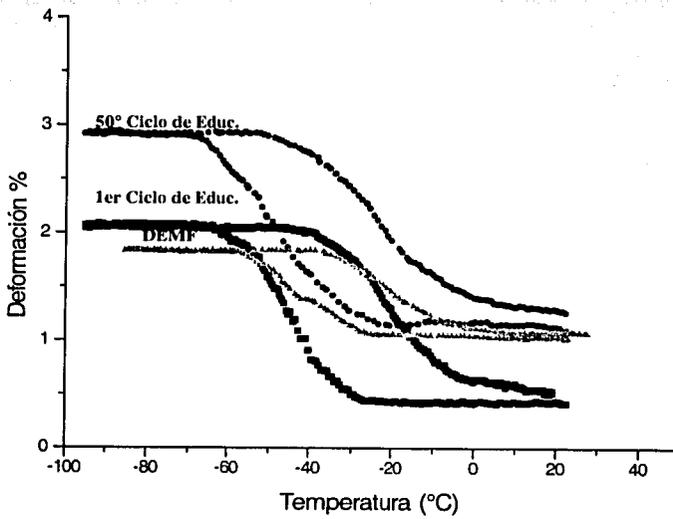


Fig. VI.6 Educación y DEMF de la muestra que recibió una hora del tratamiento de envejecimiento.

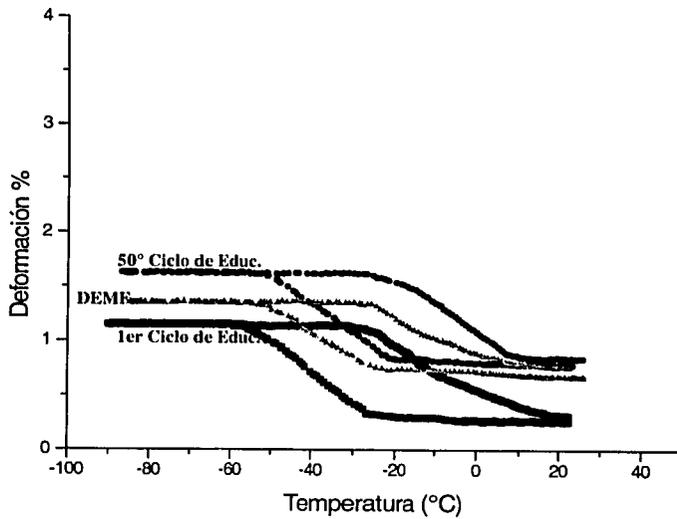


Fig. VI.7 Educación y DEMF de la muestra que recibió 3 horas de envejecimiento.

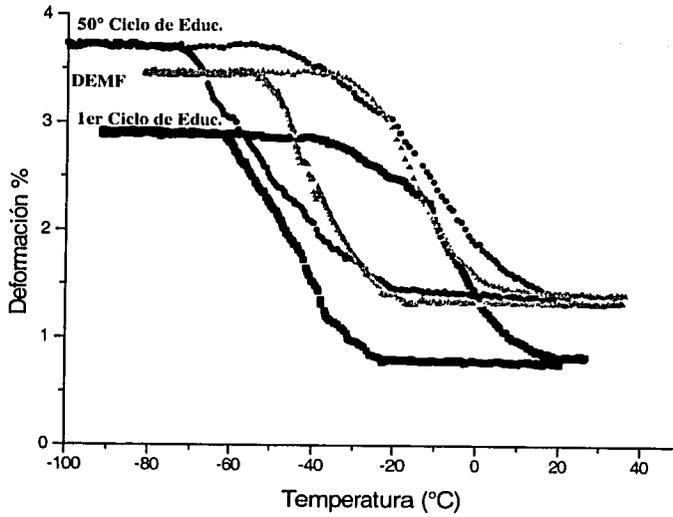


Fig. VI.8 Educación y DEMF de la muestra que recibió 5 horas de envejecimiento.

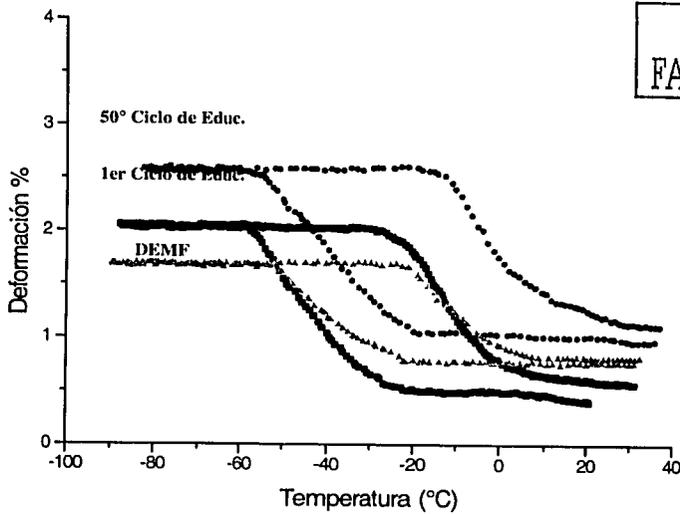
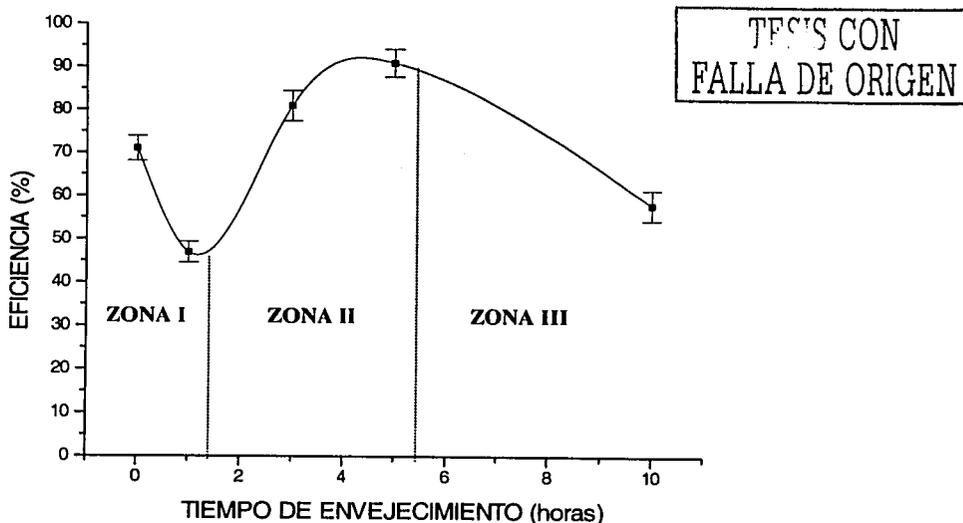


Fig. VI.9 Educación y DEMF de la muestra que recibió 10 horas de envejecimiento.

A partir de estos resultados se calculó, mediante la ecuación. VI.4, la eficiencia para cada caso. La Figura VI.10 muestra los diversos valores obtenidos para el rendimiento de los casos estudiados. Se observa claramente que la mayor eficiencia (0.91) fue lograda por la muestra que recibió un envejecimiento de cinco horas a 400 °C. De acuerdo a este resultado es posible suponer que en ella probablemente existió un mejor acoplamiento entre precipitados y dislocaciones generadas por la Educación. De esta forma se obtiene un mayor esfuerzo interno que permite lograr una mayor deformación, con respecto al último ciclo de educación, que en los demás casos estudiados.

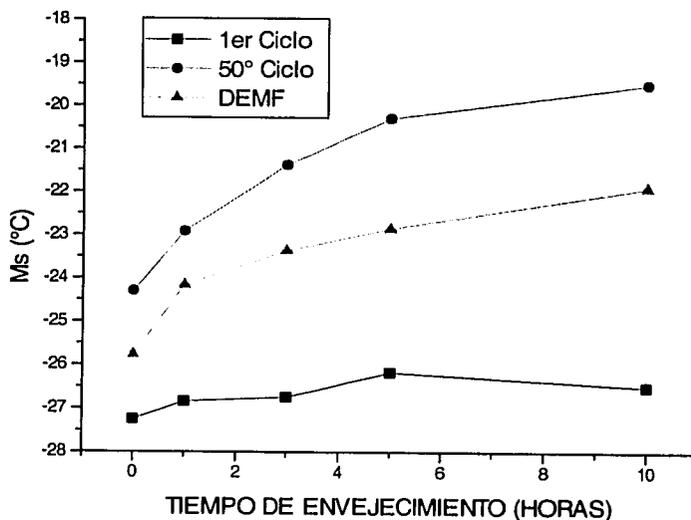
Los siguientes mejores rendimientos los proporcionan, en primer lugar, la muestra envejecida por tres horas a 400°C seguida de la que no recibió tratamiento térmico. La primera presenta mayor eficiencia que ésta última siendo un caso similar al descrito en el párrafo anterior. En la muestra envejecida por 10 horas es posible que el gran tamaño de los precipitados, así como la mayor separación presente entre ellos no influyen positivamente en el DEMF. Además la fase madre ha perdido mucho aluminio y ya no permite formar a las variantes de martensita, como al inicio de la educación.

Por otra parte, es notable el descenso que ocurre en el valor de la eficiencia en la muestra envejecida durante una hora a 400°C., con respecto al caso de la muestra sin tratamiento. Es claro que hay presencia de la fase  $\gamma_2$ , ya que existe una reacción del material, al disminuir su eficiencia. Cabe la posibilidad de que existan muchos núcleos pequeños con una muy pequeña separación entre los mismos, que en vez de apoyar a la educación la entorpezcan, al no permitir fácilmente la reproducción de las variantes de martensita que favorecen la educación.



**Fig. VI.10** Eficiencia obtenida para el DEMF bajo la presencia de precipitados de fase  $\gamma_2$ , inducidos a 400 °C

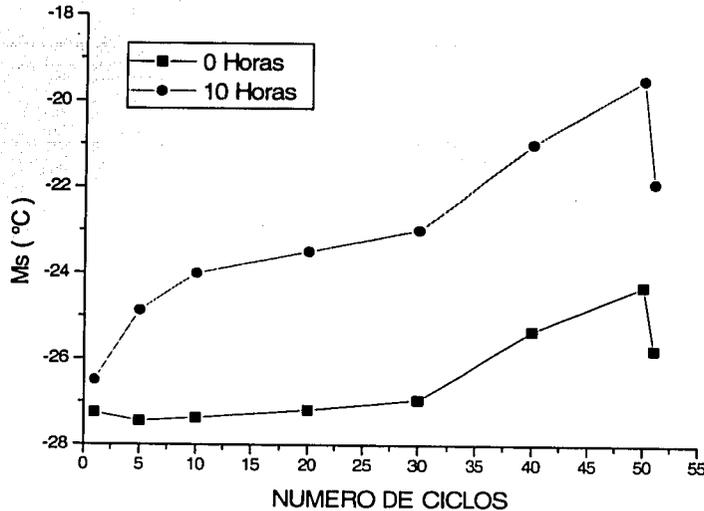
En la Figura se VI.11 muestra la variación de la temperatura de transformación martensítica  $M_s$  Vs tiempo de envejecimiento en los ciclos 1°, 50° y el DEMF y en la Figura VI.12 se grafica  $M_s$  Vs número de ciclos. Es apreciable el aumento en la temperatura de transformación martensítica  $M_s$ , tanto en función del tiempo de envejecimiento como de la cantidad de ciclos de Educación aplicados. La temperatura de transformación se incrementa debido al esfuerzo aplicado como ya ha sido explicado en el capítulo I. En el caso del ciclo DEMF es notorio que la temperatura de transformación  $M_s$  presenta una disminución con respecto a los ciclos anteriores lo cual es debido a que la carga ha sido retirada implicando una disminución en la energía elástica. Es interesante observar en ambas figuras que en el caso de la muestra que no recibió un tratamiento de envejecimiento, el aumento en  $M_s$  fue menor que en los demás casos, lo cual apoya la idea propuesta en este capítulo en relación con el incremento en el esfuerzo interno que los precipitados propician, lo que trae como consecuencia el aumento en la temperatura de transformación. Otro factor que puede influir en el incremento de  $M_s$  es la precipitación misma, ya que la composición de la fase  $\beta$  remanente cambia al formarse los precipitados, puesto que los precipitados se enriquecen de aluminio empobreciendo la matriz propiciando un aumento en la  $M_s$ . En la gráfica de la Figura VI.12 se consideraron el caso de la muestra sin tratamiento térmico aplicado y el de la de 10 horas de tratamiento, para mostrar el aumento de  $M_s$  en relación al número de ciclos que a su vez implica un aumento en la deformación residual. No se graficaron todos los resultados, ya que la comparación no es real debido a que los esfuerzos residuales son diferentes en cada muestra, además de existir una diferente composición, debida al crecimiento de los precipitados.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

VI.11.  $M_s$  en función del tiempo de envejecimiento a 400°C para diferentes ciclos de educación

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



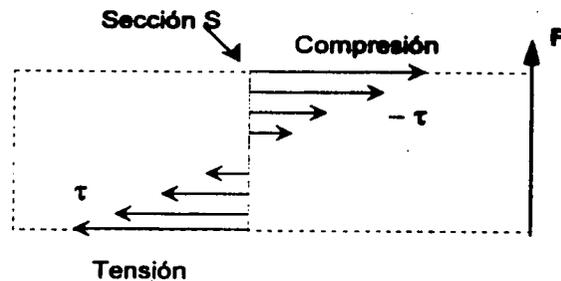
**VI.12. Ms en función del N° de ciclos de Educación para diferentes tiempos de envejecimiento a 400°C. Los puntos del ciclo 51 corresponden al DEMF**

### **VI.2.2 Observación al Microscopio Electrónico de Transmisión de las muestras educadas.**

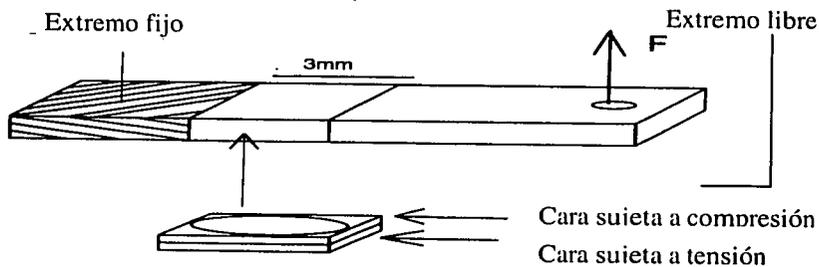
Finalmente, las muestras fueron analizadas mediante técnicas de Microscopía Electrónica de Transmisión para relacionar los efectos producidos por la educación y la precipitación de fase  $\gamma_2$  a nivel microscópico, complementando así la información ya obtenida a partir del experimento de educación. Para realizar este estudio, fue necesario considerar la distribución de los esfuerzos internos, durante el experimento en el cual un esfuerzo externo de flexión induce el DEMF. En la Figura VI.13 se esquematiza cómo una cara de la muestra sufrió tensión, mientras que la otra sufrió compresión, durante cada ciclo.

En la Figura VI.13 se observa que los esfuerzos se encuentran principalmente alrededor de la sección transversal S que representa el límite entre la zona fija y la zona libre de la muestra, durante el experimento. Tomando en cuenta la distribución de esfuerzos en la muestra se opta por cortarla de modo que los mismos estén contenidos en un diámetro

de 3 mm de diámetro (Fig. VI.14), tamaño requerido para llevar a cabo la observación mediante el Microscopio Electrónico de Transmisión. En principio los esfuerzos de tensión, así como los de compresión son simétricos y de la misma magnitud. Esto permite elegir cualquiera de las dos caras para ser estudiada. En este caso se escogió la cara sometida a la tensión, en todos los casos. Con el fin de poder distinguir dicha cara, ella fue marcada mediante un lápiz eléctrico. La cara que sufrió compresión durante el experimento fue pulida para obtener muestras de un espesor entre 80 y 100  $\mu\text{m}$ . Se cortó con un sacabocado una rueda de 3mm de diámetro. Después del corte, la muestra fue preparada mediante el método de electropulido de doble chorro con el fin de realizar la observación en el Microscopio Electrónico de transmisión, colocando la cara elegida (tensión) hacia arriba, dentro del TEM.

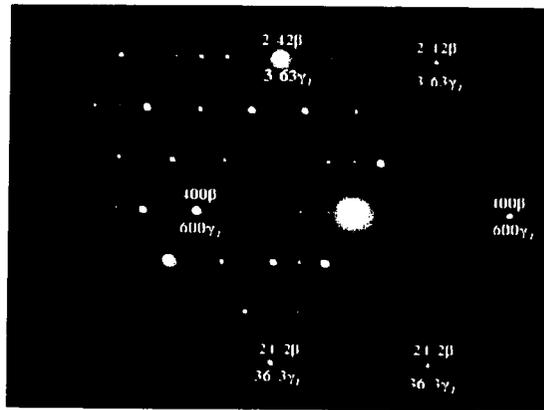


**Fig. VI.13** Representación de la distribución de esfuerzos de tensión y compresión sobre la cara transversal  $S$ , situada a una distancia  $x$  de la aplicación de la Fuerza  $F$ , sobre el extremo libre (flexión). La  $s$  líneas punteadas representan a la muestra vista de perfil.



**Fig. VI.14.** Criterio para realizar el corte de la muestra a observar con el Microscopio Electrónico de Transmisión.

Durante la observación al microscopio electrónico de transmisión se obtuvo la condición de dos haces en el patrón de difracción con el fin de lograr una mejor imagen de las dislocaciones. La Figura VI.15 muestra el eje de zona que permitió realizar una buena observación de la imagen de las dislocaciones en todas las muestras.



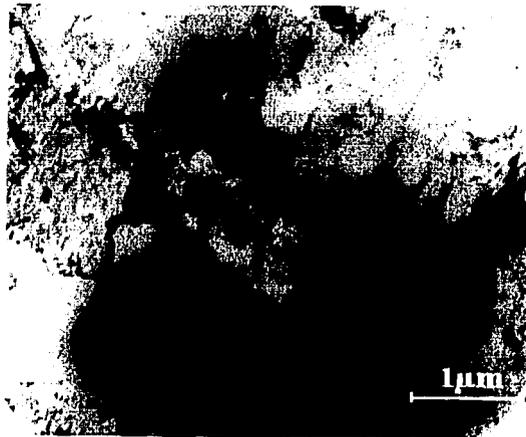
**Fig. VI.15** Patrón de difracción en la condición cercana a dos haces en el eje zonal [012]

En el capítulo III fue estudiado el tamaño de los precipitados a diferentes tiempos y en particular a 400°C en el policristal, materia de estudio en este capítulo. Fue mostrado que los precipitados de la fase  $\gamma_2$ , en el material policristalino en particular, crecen en función del tiempo, siguiendo una relación matemática polinómica (Ec. III.2). En las fotografías presentadas en esta sección, se desea observar el efecto en la educación, debido a la interacción de las dislocaciones con los precipitados de fase  $\gamma_2$  así como al tamaño de éstos, a fin de relacionarlos con la eficiencia determinada para cada caso, comparando estos resultados con el obtenido para el caso de la muestra que no recibió un tratamiento de envejecimiento a 400°C.

La muestra que no fue sometida a un envejecimiento, solamente presenta dislocaciones alineadas después de la Educación (Fig. VI.16). En las demás muestras (Figuras VI.17, VI.18, VI.19), excepto la que fue envejecida por una hora, se aprecia la presencia de precipitados que interactúan con las dislocaciones alineadas. Este efecto se observa más claramente en los últimos dos casos. La muestra envejecida por una hora a 400°C no mostró presencia de precipitados, al igual que en los estudios de precipitación, realizados en el capítulo anterior. Sin embargo, en base al resultado del cálculo de la eficiencia, que muestra una diferencia con respecto al caso de la muestra que no recibió tratamiento, es posible considerar la existencia de precipitados o embriones muy pequeños que no fueron observables.

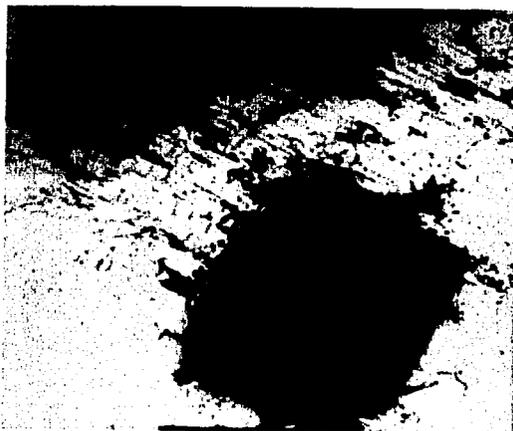


**Fig. VI. 16. La muestra sin tratamiento después de la Educación**

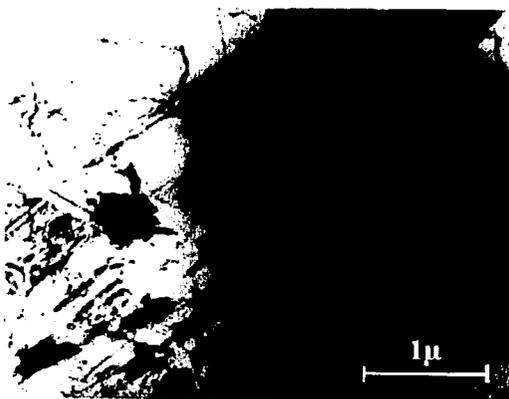


TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Fig. VI.17. La muestra envejecida durante 3 horas a 400°C después de la Educación**



**Fig. VI.18. Muestra envejecida durante 5 horas a 400 °C después de la educación**



**Fig. VI.19 Muestra envejecida por 10 horas a 400 °C después de la educación**

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### VI.3 DISCUSION GENERAL DEL CAPITULO

En términos generales, se observó que la introducción de precipitados de fase  $\gamma_2$  puede resultar en una mejoría de la eficiencia en el DEMF, si se obtienen las condiciones adecuadas, como fue el caso de la muestra envejecida durante 5 horas a 400 °C, en la que se lograron mejores condiciones en relación a la muestra que no recibió tratamiento alguno.

Las microfotografías muestran que efectivamente se formaron grupos de precipitados y de dislocaciones alineadas que interactuaron durante el proceso de educación, creando esfuerzos internos. La orientación [012] obtenida para la condición de dos haces en el patrón de difracción resultó ser favorecedora para la observación de las dislocaciones en cada imagen.

Este experimento se realizó únicamente a 400 °C, ya que de acuerdo a los resultados obtenidos en el capítulo III, a una mayor temperatura (500 °C) los precipitados crecen a una gran velocidad, lo que evitaría controlar fácilmente el tamaño de los mismos. A bajas temperaturas, los tiempos de envejecimiento para obtener precipitados de fase  $\gamma_2$ , son muy largos, lo que implica un costo de proceso más elevado, además aparecen otras fases de equilibrio ( $\alpha_2$ ) que podrían no favorecer al DEMF.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# CONCLUSIONES GENERALES

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## *PRECIPITACION DE LA FASE $\gamma_2$*

Se encontraron las curvas de crecimiento de los precipitados en función del tiempo, mismas que resultaron ser de tipo polinómico. En los estudios realizados con el microscopio óptico fue interesante observar que el exponente de crecimiento coincidiera con el reportado en la literatura, que ha sido calculado para diversos sistemas y en particular para aleaciones ricas en aluminio del sistema Al-Cu. En esos estudios preliminares se plantea que debido al efecto Gibbs - Thomson, las concentraciones de soluto en la matriz, adyacente al precipitado disminuye conforme crece el radio del mismo. Por lo tanto se generan gradientes de concentración en la matriz que provocan una difusión en la dirección de las partículas mayores, por lo que los precipitados mayores crecen a expensas de los pequeños. La tensión superficial partícula matriz y la concentración de equilibrio de los átomos del precipitado en la matriz influyen en el crecimiento del precipitado, de acuerdo a lo reportado [9, 85,86].

La importancia de los estudios realizados en este trabajo sobre la precipitación de la fase  $\gamma_2$  radica en la determinación de los tiempos de vida útil de estas aleaciones envejecidas, para el intervalo de temperaturas comprendido entre 250 °C y 500°C. En otras palabras, los resultados obtenidos permitirán decidir la posibilidad de utilizar estas aleaciones en función de las necesidades requeridas en alguna aplicación.

## *PRECIPITACION EN CINTAS*

Mediante los patrones de difracción obtenidos, este estudio ofrece una guía sobre la presencia de la fase  $\gamma_2$  en las cintas estudiadas, generada a partir de los diferentes tratamientos térmicos aplicados. Esta información puede servir de base para la elección de tratamiento adecuado para realizar alguna aplicación. Un ejemplo puede ser un actuador, para lo cual se requeriría adicionalmente llevar a cabo un proceso de educación.

## **TRANSICION ORDEN-DESORDEN**

En este estudio se observó una transición a partir de la fase A2 hasta la fase DO<sub>3</sub>, sin pasar por la fase B2, a diferencia de lo que ocurre en otras aleaciones basadas en cobre (Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni). Este hecho es verificado mediante los patrones de difracción correspondientes. La presencia de B2 debería observarse antes de la formación de DO<sub>3</sub>, es decir a temperaturas cercanas a 500 °C, lo cual no es observado. La transición directa entre A2 y DO<sub>3</sub> consideramos que puede explicarse considerando que la que la composición estequiométrica de las aleaciones es muy similar a la de la fase DO<sub>3</sub>, por lo que el sistema puede adoptar fácilmente este orden químico sin requerir un paso intermedio al orden de tipo B2.

En el cambio de fase, es interesante la pequeña discontinuidad observada en el parámetro de red que implica a su vez una discontinuidad en el volumen. Esta discontinuidad es una característica de una transición de primer orden, lo que hace diferente a esta transición Orden-Desorden de la mayoría de este tipo, que clásicamente presenta características de segundo orden. Esta transformación ocurrió en este caso por debajo de 500°C.

Otra característica observada que constata la presencia de una transformación de primer orden es que el coeficiente de expansión térmica  $\alpha$  se mantuvo en todos los casos constante y con un valor cercano al proporcionado por la literatura [96] de  $2.4 \times 10^{-5}$  para Cu-Al-Be.

## **OBTENCION DEL DOBLE EFECTO MEMORIA DE FORMA BAJO LA PRESENCIA DE PRECIPITADOS DE FASE $\gamma_2$**

Se encontró que la introducción de precipitados de fase  $\gamma_2$  en un policristal de Cu-Al-Be permite obtener una mejoría sobre la eficiencia del DEMF en la muestra que recibió un tratamiento de envejecimiento a 400 °C durante 5 horas, con respecto a la muestra que no recibió ningún tratamiento. Esto significa que efectivamente la presencia de precipitados de fase  $\gamma_2$  con ciertas características de tamaño y distribución puede mejorar el DEMF, como ya lo habían demostrado otros autores en otras aleaciones [97,98]. La gráfica VI.10 puede analizarse dividiéndola en tres zonas. La primera presenta una disminución de la eficiencia. Esto significa que en esta zona la presencia de precipitados  $\gamma_2$  no favorece el DEMF. Creemos que esto puede deberse a la formación de una gran cantidad de embriones de fase  $\gamma_2$  que se encuentran muy cerca entre sí, lo que implica una disminución en las plaquetas de martensita. La segunda zona de la gráfica VI.10 muestra un crecimiento en la eficiencia alcanzando un máximo en 5 horas, debido muy probablemente a que el campo de esfuerzos generado por la interacción de las dislocaciones y precipitados que favorecen la formación de variantes de martensita. Finalmente en la tercera zona de la gráfica existe nuevamente una disminución en la eficiencia. Esto lo atribuimos a que los precipitados son ya muy grandes y están muy separados entre sí, lo que puede implicar que ya no juega un papel importante en la educación. Por otra parte, la fase  $\beta$ , básica para obtener tanto la transformación martensítica como el efecto memoria de forma, ha disminuido.

Los resultados obtenidos mediante el microscopio electrónico de transmisión muestran la alineación lograda en las dislocaciones, como resultado del proceso de educación. Se considera

que una buena o mala eficiencia del DEMF se debe a la interacción de estos grupos de dislocaciones con los precipitados de fase  $\gamma_2$ . La orientación [012], cercana a la condición de dos haces permitió una buena observación de los grupos de dislocaciones.

Se eligió la temperatura de 400°C para la aplicación de los tratamientos térmicos basándose en los resultados de precipitación obtenidos en el estudio llevado a cabo en el capítulo III. A temperaturas inferiores a dicha temperatura se observó que el tiempo de crecimiento de los precipitados de fase  $\gamma_2$  es muy largo, lo cual no es práctico si se considera que esto implica gastos extras en equipo y tiempo. Además se pueden presentar otras fases de equilibrio que pueden no favorecer el DEMF. Por otra parte, a temperaturas mayores a 500 °C existe el inconveniente de que la fase  $\gamma_2$  crece tan rápido que no permite mantener fácilmente un buen control del tamaño de los precipitados.

TRABAJO CON  
FALLA DE ORIGEN

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS Y HEMEROGRAFICAS

FALLA DE ORIGEN

1. H. Czichos. A tribute to Adolf Martens. Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformation. Monterrey, California, USA. (1992) 1
2. M. Olson, G.B Cohen, P.C Clapp. On the classification of displacive phase transformations. Proceedings of the International Conference on Martensitic transformation. Cambridge-Massachusetts, U.S.A. (1979) 1
3. H. Flores Zúñiga. Stabilité thermique de la phase  $\beta$  et de l'effet mémoire double sens d'un alliage à mémoire de forme du type Cu-Al-Be. Tesis Doctoral: Inst. Nat. Sc. Appl. Lyon, 1993, 150p.
4. K. Uchino. Shape memory ceramics. Shape Memory Alloys. Cambridge. University Press. (1999) 184.
5. M. Irie. Shape memory polymers. Shape Memory Alloys. Cambridge. University Press. (1999) 203
6. R. D. James, K.F. Hanc. Acta Mater. **48** (2000) 197
7. Planes A., Mañosa LL. Solid State Physics. **55** (2001) 159
8. F. Augereau, G. Despau, V. Gigot, S. Leclerq. Journal of Materials Science. **33** (1998) 4079.
9. J. D. Verhoeven. Fundamentos de Metalurgia Física. México, Limusa, 1987, 593 p.
10. L. Federzoni. Etude d' un acier inoxydable à mémoire de forme. Tesis Doctoral: Inst. Nat. Sc. Appl. Lyon, 1993, 265 p.
11. K. Otsuka, C.M. Wayman. Shape Memory Alloys. Cambridge. University Press, (1999) 1
12. Cohen, M. Transactions of the Metallurgical Society of AIME. (1958) 171
13. Easterling, K.E., Tholen, A.R. Acta Metall. **24** (1976) 333
14. Olson, M., Cohen, G.B. Metall. Trans. A. **7**(1976) 1897
15. Olson, M., Cohen, G.B. Metall. Trans. A. **7**(1976) 1905
16. Olson, M., Cohen, G.B. Metall. Trans. A. **7**(1976) 1915
17. Kajiwara, S. Metall. Trans. A. **17A** (1986) 1693
18. G. Guenin, P. F. Gobin, P.F. Metallurgical Transactions A. **13A** (1982) 1127
19. Guenin, G. , Gobin, P. F. ICOMAT. Nara, Japan. (1986) 171
20. Clapp, P. C. Phys. Stast. Sol.(b). **57** (1973) 561
21. Clapp, P.C. Materials Science & Engineering A. **38** (1979) 193
22. González-Comas A., Mañosa Lluís. Philosophical Magazine A. **80** (2000) 1681
23. D. Ríos-Jara, M. Morin, C. Esnouf, G. Guénin. Scripta Metallurgica. **19** (1985) 441.
24. D. Ríos-jara, G. Guenin. Partes I y II. Acta Metall., **35** (1987) 109
25. Muto, S., Oshima, R., Fujita, F.E. Metall. Trans. A. **19** (1988) 2931
26. Saburi, T. Nenno, S. Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT. Nara, Japan. (1986) 671

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

27. Saburi, T. Nenno, S., Watanabe, Y. Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT. Nara, Japan. (1986) 97
28. Jourdan, C., Gastaldi, J., Grange, G. Acta Metall. **36** (1988) 2979
29. J.A. Krumhansl. Materials, Science and Engineering. **A127** (1990) 167.
30. Hsu, T.Y., Zuyao, X. Materials Science & Engineering A. **273-275** (1999) 494
31. M. Lin, G.B. Olson, M. Cohen. Metall. Trans. A. **23** (1992) 2987.
32. Mañosa, L., Planes, A., Rouby, D., Fleishmann, P. Macqueron, J. L. , Morin, M. Proceedings of the European Conference on Martensitic Transformation in Science and Technology, Bochum, Allemagne: (1989) 313.
33. Borgestam A., Hillert M. Acta Mater. **48** (2000) 2777
34. Kakeshita T., Saburi T. Shimizu K. Philosophical Magazine B. **80** (2000) 171
35. Sakamoto, H. Otsuka, K. , Shimizu, K. Scripta Metall. **11** (1977) 607
36. Ahlers, H., Barcelo, G., Rapacioli, R. Scripta Metall. **12** (1978) 1075
37. K. Otsuka, C.M. Wayman. Mechanism of shape memory effect and superelasticity. Shape memory Alloys. Cambridge. University Press. (1999) 27
38. Marukawa, K., Tsuchiya, K., Takezawa, K., Hoshi, H. Materials Science and Engineering A. **273-275** (1999) 568
39. Y. Liu, Y. Li, K.T. Armes, J. Van Humbeeck. Scripta Materialia. **41** (1999) 89.
40. Y. Liu, Y. Z. Xie, J. Van Humbeeck. Materials Science and Engineering A. **273-275** (1999) 673.
41. Otsuka, K., Wayman, C.M., Nakai, R., Sakamoto, H., Shimizu, K. Acta Metall. **24** (1976) 207
42. Otsuka, K., Shimizu, K. International Metals Reviews. **31** (1986) 93
43. Sakamoto, H., Shimizu, K. Scripta Metall. **20** (1986) 1349
44. Shroder, T.A., Wayman, C.M. Acta Metall. **27** (1979) 405
45. Vacher, P., Lexcelent, C. Revue de Phys. Appl. **25** (1990) 783
46. Wayman, C.M., Duerig, T.M. An introduction to martensite and shape memory. Engineering aspects of shape memory alloys. London. Butterworth-Heinemann. (1990) 3
47. R.C. O'Handley, S. J. Murray, M. Marioni, H. Nembach, S.M. Allen. Journal of Applied Physics. **87** (2000) 4712.
48. R.C. O'Handley. Journal of Applied Physics. **83** (1998) 3263.
49. R. Stalmans, J. Van Humbeeck, L. Delaey. Acta Metal. **40** (1992) 501
50. J. Perkins, R.O. Sponholz. Metall. Trans. A. **15A** (1984) 313
51. M. Sade, A. Uribarri, F.C. Lovey. Philosophical Magazine A. **55** (1987) 445
52. D. Ríos-Jara, C. Esnouf, G. Guenin. Phys. Stat. Sol. **87** (1985) 187
53. E. Cingolani, M. Ahlers. Materials Science & Engineering A **273-275** (1999) 595
54. H. Flores-Zúñiga, D. Ríos-Jara, G. Guénin. Scripta Metallurgica et Materialia. **31** (1994) 1233.
55. T. Saburi. Ti-Ni Shape memory. Shape Memory Alloys. Cambridge. University Press. (1999) 49
56. T. Tadaki. Cu-based shape memory alloys. Shape Memory Alloys. Cambridge. University Press, 1999, pp. 97-116
57. A.I. Kostov, Z.D. Zivkovic. Termochimica Acta. **291** (1997) 51
58. K. Tanaka, F. Nishimura, H. Tobushi, E. R. Oberaigner, F.D Fisher. Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformation. Lausanne, Suiza. (1995) p 463

59. M.H. Wu. Cu-based shape memory alloys. Engineering Aspects of Shape Memory Alloys. London. Butterworth-Heinemann. (1990) 69
60. M. Jurado, T. Castán, Ll. Mañosa, A. Planes, J. Bassa, X. Alcobé, M. Morin. Philosophical Magazine A. **75** (1997) 1237.
61. N. Kuwano, T. Doi, T. Eguchi. Trans. Jim. **18** (1977) 807
62. W. Gaudig, H. Warlimont. Acta Metallurgica. **26** (1978) 709
63. E. Bernard, P. Duval. Phys. Stat. Sol. A. **84** (1976) 135.
64. N. Kuwano, T. Doi, T. Eguchi. Trans. Jim. **21** (1980) 359
65. G. Guénin, Contribution à l'étude de la nucleation des transformations martensitiques thermoélastiques, cas de l'alliage ternaire Cu-Zn-Al. Tesis Doctoral: Inst. Nat. Sc. Appl. Lyon, 1979,155p.
66. S. Westman. Acta Chemica Scandinavica. **19** (1965) 1411.
67. S. Kajiwara. Trans. Jap. Inst. Met. **17** (1976) 435
68. N. Nakanishi. Trans. Jap. Ins. Met. **2** (1961) 79
69. Z. Nishiyama, S. Kajiwara. **2** (1963) 478.
70. K. Otsuka, H. Sakamoto, K. Shimizu. Scripta Met. **10** (1976) 983.
71. K. Shimizu, T Tadaki. Shape memory effect: mechanism. Shape memory alloys. Gran Bretaña. Gordon and Breach Science publishers. (1984) 1
72. S. Belkahla. Elaboration et caracterisation de nouveaux alliages à mémoire de forme basse temperature type Cu-Al-Be. Tesis doctoral: Inst. Nat. Sc. Appl. Lyon Fra. 1990, 132p.
73. S. Belkahla, H. Flores Zúñiga, G. Guenin. Mater. Sci. Eng. A, **169** (1993) 119.
74. S. Belkahla. G. Guénin. Journal de Physique IV. **1** (1991) C4-145.
75. A. Higuchi, K. Suzuki, Y. Matsumoto, Y. Nakamura. Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT. Nara Japan (1986) 886.
76. H. Flores-Zúñiga, D. Ríos-Jara, F.C. Lovey, G. Guénin. Journal de Physique IV. **5** (1995) C2-171
77. M. Chen, L.Z. He, T. M. Wang , W. Bai. Materials Science and Technology, **13** (1997) 12
78. R. Romero, A. Somoza, M.A. Jurado, A. Planes, Ll. Mañosa. Acta Mater. **45** (1997) 2101
79. A. Planes, Ll. Mañosa, E. Vives, J. Rodríguez-Carvajal, M. Morin, G. Guenin, J.L. Macqueron. J. Phys. Condens. Matter. **4** (1992) 553
80. A. Somoza, R. Romero. Journal of Applied Physics. **85** (1999) 130.
81. H. Flores-Zúñiga, M.T. Ochoa, D. Ríos-Jara. Materials Technology. **15** (2000) 71.
82. J. Pons, E. Cesari. Materials Structure. **6** (1999) 115.
83. N. Zárubová, A. Gemperle, V. Novák. Materials Science & Engineering. **A222** (1997) 166.
84. E. Cesari, J. Pons, M. Chandrasekaran. Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. **18B** (1994) 903
85. W. Ostwald. Z. Phys. Chem., **34** (1900) 495
86. I.M. Lifshitz, H. I. Slyozov. J. Phys. Chem. Solids. **19** (1961).
87. C. Wagner. Z. Elektrochem. **65** (1961) 581
88. R.D. Doherty. Physical Metallurgy. Holanda, North.Holland. (1996) 1363
89. J. W. Martin, R.D. Doherty. Stability of Microstructure in Metallic Systems. London, Cambridge University Press. 1996.
90. T. Gladman. The physical metallurgy of microalloyed steels. London. Cambridge University Press. 1997.

91. J. Burke. La cinética de los cambios de fase en los metales. Gran Bretaña, Pergamon Pres Ltd., 1965, 195 pág.
92. A. G: Guy. Fundamentos de Ciencia de Materiales. México, Mc Graw Hill, 1981, 515 Pág.
93. D.A. Porter y K.E. Easter. Phase transformations in metals and alloys. London, Chapman & Hall, 1992, 514 pág.
94. B. D. Cullity. Elements of X-ray Diffraction. USA, Addison-Wesley publishing company, Inc., 1967, 514 pág.
95. P. Haasen. Physical metallurgy. Inglaterra, Cambridge University press, 1996.
96. D. Ríos-Jara, S. Belkahla, A. Canales, H. Flores, G. Guenin. Script Metall. Mater. **25** (1991) 1351
97. K. Shimizu. J. Electron Microsc. **34** (1985) 277
98. G. Nosova, E. Vintaikin. Scripta Materialia. **40** (1999) 347

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN